

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЛЮМИНОФОРА YAG:RE (Ce, Sm И Gd) МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

© 2020 г. Мойтаба Хоссейнифард^{а, *}, Хасан Голдуз^б, Алиреза Бадией^б, Камран Ахмади^а

^аОтдел исследований полупроводников, Центр исследований материалов и энергии, п. я. 14155-4777, Тегеран, Иран

^бШкола химии, Научный колледж, Тегеранский университет, Тегеран, Иран

*e-mail: m.hosseini@merc.ac.ir

Поступила в редакцию 13.11.2018 г.

После доработки 17.05.2019 г.

Принята к публикации 04.07.2019 г.

Люминофоры YAG:RE (RE: Ce, Sm и Gd) синтезировали с помощью нового метода, основанного на катодном электроосаждении смеси катионов иттрия, алюминия и некоторых редкоземельных элементов с последующей термообработкой полученных прекурсоров гидроксида. Конечные продукты идентифицировали методами РДА, РФЭС, ИКПФ, ЭДРС и СЭМ и исследовали их фотолюминесцентные свойства. Полученные результаты показали, что метод катодного электроосаждения является подходящим и универсальным подходом для получения люминофоров YAG:RE с различными спектрами излучения в видимом диапазоне.

Ключевые слова: YAG, люминофоры, катодное электроосаждение, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0424857020010053

ВВЕДЕНИЕ

Иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) рассматривается многими исследователями как важный функциональный материал [1–3], и было предпринято много усилий для получения новых композитов YAG с новыми свойствами. Люминофоры YAG с настраиваемыми люминесцентными свойствами представляют собой одно из наиболее интересных соединений YAG, которые привлекли внимание исследователей по всему миру благодаря их потенциальному применению в различных областях, таких как твердотельные материалы, вакуумные флуоресцентные лампы, дисплеи с полевой эмиссией и т.д. [4, 5]. В настоящее время различные люминофоры YAG с различными длинами волн излучения и особыми свойствами люминесценции были разработаны путем легирования нескольких редкоземельных элементов, таких как Ce, Tb, Dy, Eu и Pr в иттриевой позиции YAG, и изучены их свойства и области применения [4–9]. Для получения люминофоров YAG:RE были использованы различные традиционные твердотельные реакции и методы, включая золь–гель [4], совместное осаждение [10, 11], микроволновое облучение [12, 13], распылительный пиролиз [14] и сольватермический метод [15]. Среди возможных способов катодное электроосаждение может быть использовано в качестве нового, недорогого и высоко гибкого спосо-

ба получения соединений YAG, таких как YAG:RE. Основным преимуществом катодного электроосаждения является его способность эффективно контролировать структуру и морфологию продуктов путем управления основной электрогенерацией [2, 16–18], что делает его подходящим подходом для преодоления некоторых трудностей, возникающих при получении соединений YAG посредством обычных методов синтеза. В этой статье мы сообщили о получении нанолюминофоров YAG:Ce³⁺, YAG:Gd³⁺ и YAG:Sm³⁺ методом катодного электроосаждения и исследовали их флуоресцентные свойства. Насколько нам известно, синтез люминофора YAG:RE методом катодного электроосаждения является новым подходом, и в литературе отсутствуют сообщения по этому вопросу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реагенты

В качестве сырья использовали гексагидрат хлорида иттрия ($YCl_3 \cdot 6H_2O$), безводный хлорид алюминия ($AlCl_3$), гептагидрат хлорида церия ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$), гексагидрат хлорида гадолиния ($GdCl_3 \cdot 6H_2O$) и гексагидрат хлорида самария ($SmCl_3 \cdot 6H_2O$) от компании Aldrich без дальнейшей очистки.



Рис. 1. Электрохимическая ячейка.

Получение образцов

Катодное электроосаждение для получения YAG:RE проводили в электрохимической ячейке, включающей источник питания постоянного тока (GW-INSTEK) и катодную стальную подложку (316 л, $100 \times 50 \times 0.5$ мм), центрированную между двумя параллельными графитовыми анодами (рис. 1). Гальваностатическое травление стальных электродов проводили перед каждым осаждением с использованием теплого раствора (70°C) 50 об. % фосфорной кислоты, 25 об. % серной кислоты и деионизированной воды, а также плотность тока 20 А в течение 5 мин [2].

Водный раствор ($3 - x$) 0.005 М YCl_3 , (x) RE (RE: CeCl_3 , GdCl_3 и SmCl_3) ($x = 0.01$), 0.0083 М AlCl_3 получали путем растворения соответствующего количества солей $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 и $\text{RE} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в водно-этанольном растворе 1 : 3 для достижения мольного соотношения $\text{Y}^{3+} : \text{Al}^{3+} : \text{RE}^{3+} = 3 - x : 5 : x$ ($x = 0.01$), а затем этот раствор использовали в качестве электролита в ванне для электролитического осаждения. Эксперименты по осаждению проводили в течение 2 ч при постоянной плотности тока 1 mA cm^{-2} и температуре 25°C . Осадок отделяли скребком от стальной электрода и сушили при комнатной температуре в течение 5 ч. Масса полученного осаждения составляла 0.154 г. Образец гидроксида подвергали дальнейшему термическому превращению в оксидный продукт при 1100°C на воздухе в течение 4 ч.

Исследование образцов

Кристаллическую структуру полученных образцов исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа (РДА), используя дифрактометр Phillips PW-1800 с источником излучения CuK_α в диапазоне значений 2θ в диапазоне от 10° до 70° со скоростью сканирования $5^\circ/\text{мин}$. Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был выполнен на приборе Surface Science Instrument Bestec. Инфракрасный спектр Фурье-преобразования (ИКПФ) образца регистрировали на приборе RAYLEIGH WQF-510A. Спектры флуоресценции регистрировали на приборе Agilent G980A. Морфологию приготовленных порошков YAG изучали на сканирующем электронном микроскопе (модель TESCAN Vega).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование осадков

Восстановление воды с образованием гидроксид-ионов [уравнение (3-1) и уравнение (3-2)] играет основную роль в электрогенерации во время процесса осаждения (-0.98 В относительно Ag/AgCl) [2]. Такие катионы, как Al^{3+} , Y^{3+} и RE^{3+} (Ce, Gd и Sm), могут реагировать с образующимися гидроксид-ионами [уравнения (3-3)–(3-5)], что приводит к образованию и осаждению гидроксидного геля на поверхности катода (рис. 2).

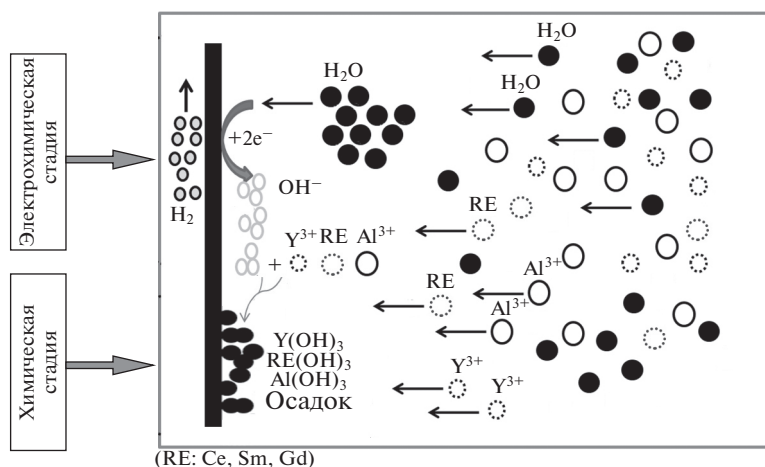


Рис. 2. Схема образования осадка при катодном осаждении гидроксида.

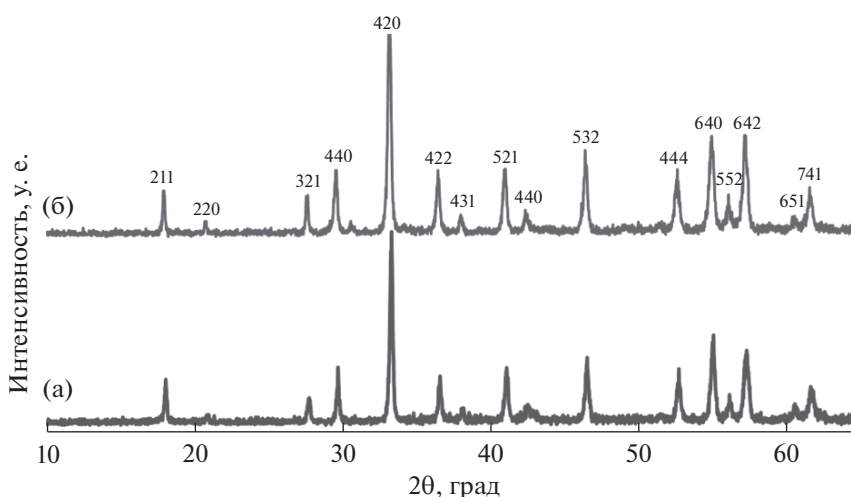
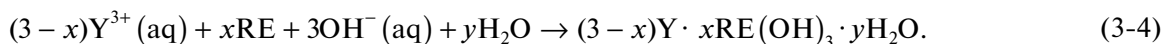
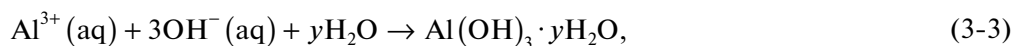


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма (а) YAG и (б) YAG:RE.



Структурные и морфологические исследования

Рентгеновские дифрактограммы полученных материалов изображены на рис. 3. Как видно на рис. 1б, все отражения, относящиеся к YAG, легированному RE (RE: Ce, Sm и Gd), соответствуют чистому YAG (рис. 3а) с кубической кристаллической структурой [карта JCPDS № 033-0040].

Отсутствие отражений, связанных с легированными металлами, может быть объяснено такими причинами, как загрузка небольшого количества металлов в YAG, небольшой размер частиц и равномерное распределение ионов металлов в YAG, что указывает на то, что ионы RE находятся внутри кристаллической структуры YAG [6, 7].

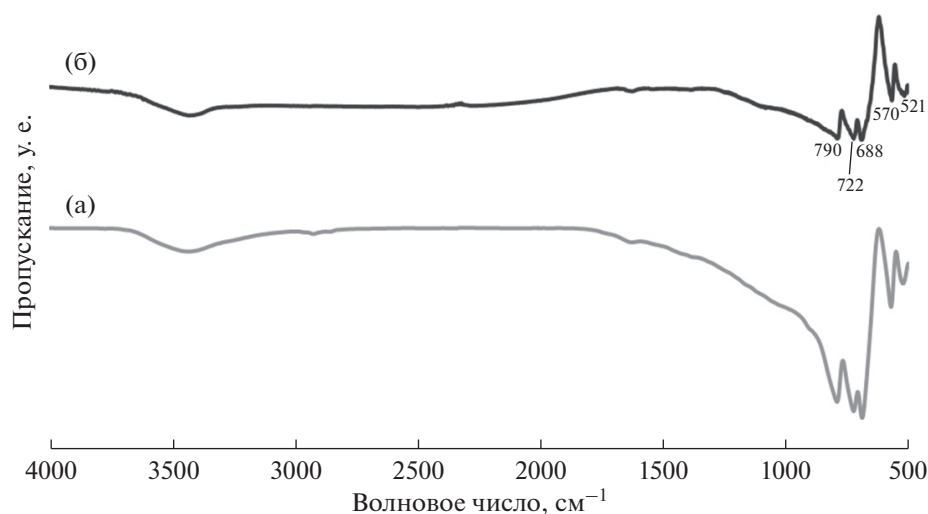


Рис. 4. ИКПФ-спектры (а) YAG и (б) YAG:RE.

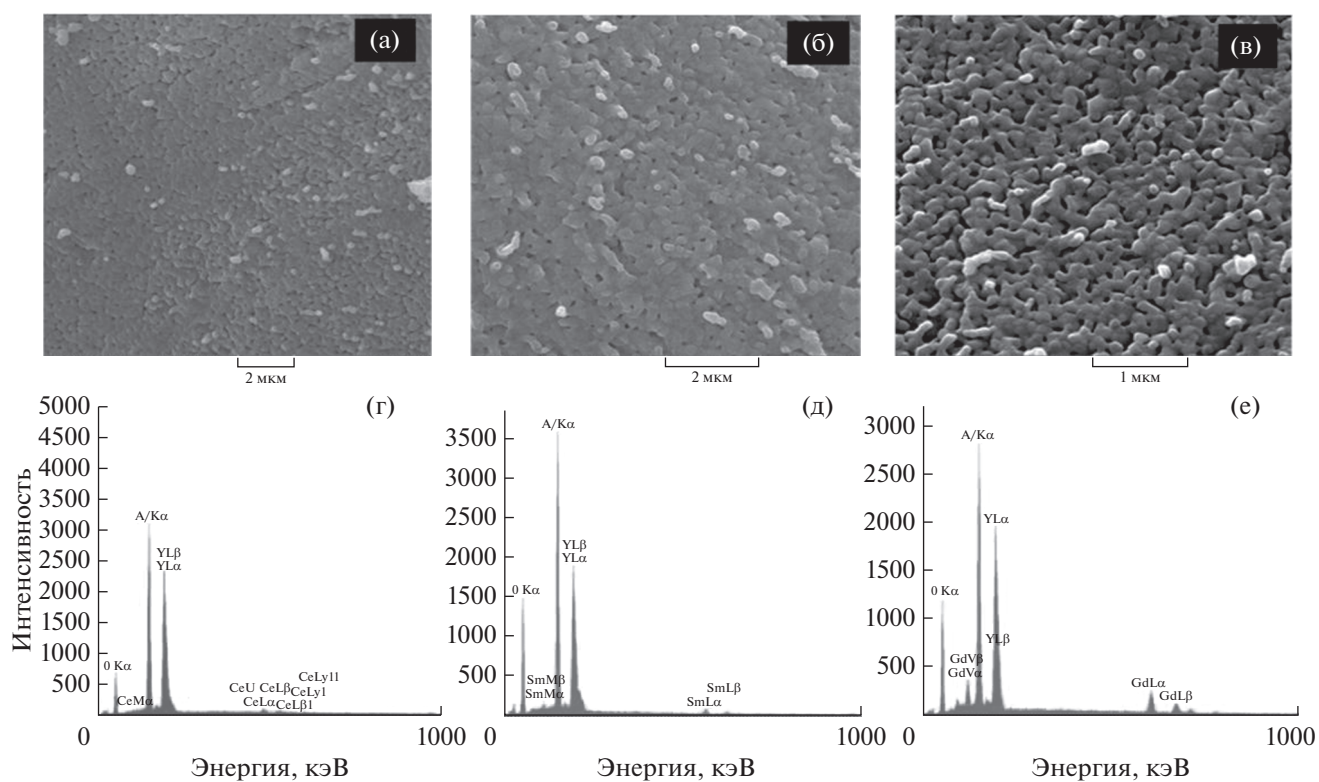


Рис. 5. СЭМ-изображения (а–в) и спектр ЭДРС (г–е) полученных YAG:Ce, YAG:Sm и YAG:Gd соответственно.

ИК-Фурье-спектры порошка YAG и YAG:RE приведены на рис. 4а, 4б. Полосы поглощения при 722 и 790 см^{-1} в обоих образцах (рис. 4а, 4б) соответствуют валентным колебаниям Al–O в кубической структуре YAG. Полосы поглощения при 688, 570 и 521 см^{-1} можно отнести к колебаниям металл–кислород Y–O [15]. Полосы, расположенные ниже 900 см^{-1} , могут быть отнесены к колебаниям M–O [11].

СЭМ-изображения YAG, легированного Ce, Sm и Gd, показаны на рис. 5а–5в соответственно. Как видно из рис. 3, фон СЭМ-изображений соединений YAG:RE (RE: Ce, Sm и Gd) состоит из пористых и сферических частиц, некоторые из которых агломерированы в виде кластеров. С другой стороны, также можно наблюдать полусферические частицы диаметром около 50 нм, расположенные на заднем плане. Результаты энерго-

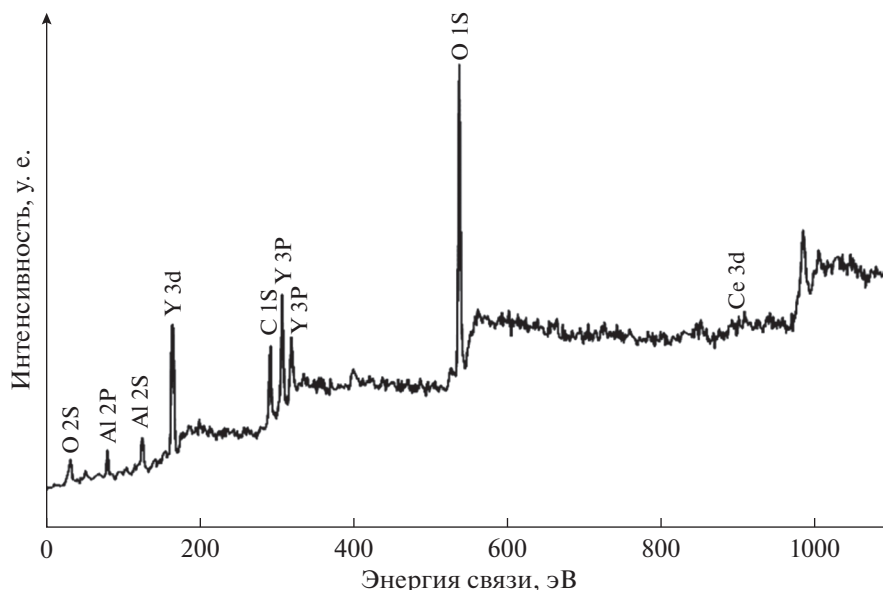


Рис. 6. РФЭС-спектр YAG:Ce³⁺.

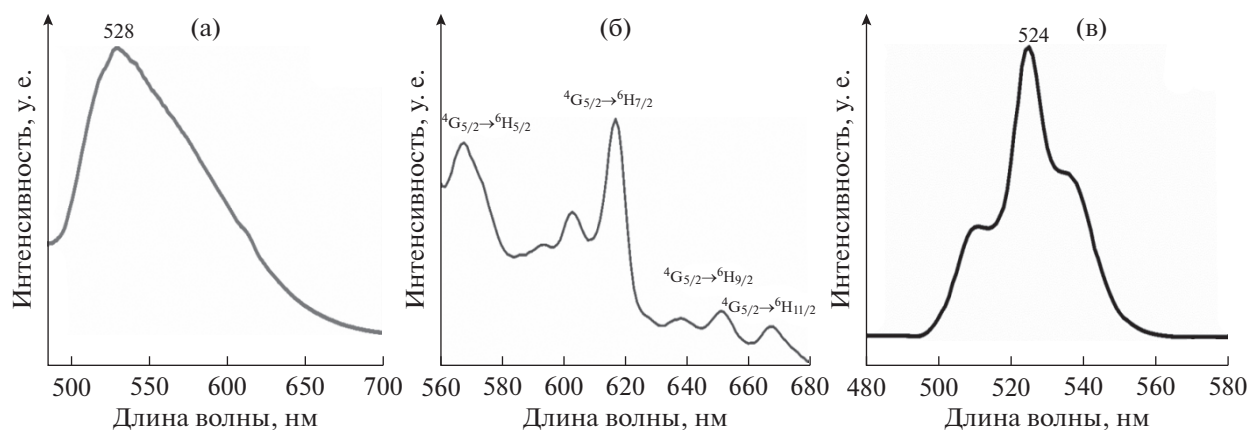


Рис. 7. Спектры фотолюминесцентного излучения (а) YAG:Ce, (б) YAG:Sm, (в) YAG:Gd.

дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) для синтезированных нанолуминофоров YAG:RE представлены на рис. 5г, 5д. Наличие пиков соответствует элементам Al, Y, O, а также редкоземельным элементам (RE: Ce, Sm и Gd), подтверждает легирование YAG RE и предлагает состав YAG:RE полученных материалов.

Фазовая идентификация

Обзор РФЭС-спектра порошков YAG, легированных Ce³⁺, представлен на рис. 6 и ясно указывает на различные энергии связи, основанные на стандартных энергиях связи атомов. Компоненты C, O, Y, Al и Ce наблюдались в спектре РФЭС. Эти результаты показывают, что приготовленные порошки действительно состоят из C, O, Y, Al и Ce³⁺. Наблюдаемые энергии связи в диапазоне 886–910 эВ можно отнести к расщеплению 3d-ор-

биталей ионов Ce³⁺ с помощью эффекта спин-орбитальной связи [11, 19], на который ссылается база данных энергии связи NIST–РФЭС. Низкая интенсивность пика, связанного с Ce³⁺, может быть приписана низкой концентрации и тщательному диспергированию катиона Ce³⁺ в полученном порошке. Этот факт легко можно установить из анализа ЭДРС образца YAG:Ce³⁺.

Фотолюминесценция

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) готовых материалов представлен на рис. 7а–7в. Как видно на рисунке, порошок YAG:Ce³⁺ показывает зелено-желтые полосы излучения (длина волны возбуждения 455 нм) в диапазоне 500–700 нм с максимальной интенсивностью около 528 нм (рис. 7а). Наблюдаемое излучение может быть связано с

переходом электронов из низшей компоненты кристаллического расщепления $5d1$ в ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ конфигурации $4f1$ ионов Ce^{3+} [4, 6, 15]. На рис. 5б показан спектр излучения приготовленного порошка $YAG:Sm^{3+}$ при возбуждении 405 нм. Четыре полосы излучения в спектре люминесценции $YAG:Sm^{3+}$ (565, 617, 658 и 668 нм) могут возникать из перехода электронов из возбужденного состояния ${}^4G_{5/2}$ в ${}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}$ и ${}^6H_{11/2}$, соответственно [6]. Спектр излучения синтезированного порошка $YAG:Gd^{3+}$ при возбуждении 330 нм представлен на рис. 5в. Спектр ФЛ показывает полосу излучения в областях желто-зеленого цвета 480–580 нм с максимумами пика при 524 нм, которые можно отнести к переходу ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ в ионах $4fGd^{3+}$.

ВЫВОДЫ

Впервые метод катодного электроосаждения был успешно применен для синтеза наночастиц люминофора $YAG:RE$ ($RE: Ce^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+}$) путем частичного замещения иттрия указанными катионами редкоземельных металлов. Конечные продукты были получены термообработкой электроосажденного порошка. Флуоресцентные исследования материалов $YAG:RE$ выявили полосы излучения в видимой области и подтвердили легирование YAG элементами RE . Результаты показали, что метод электроосаждения является подходящим и универсальным подходом для получения различных RE -легированных материалов YAG с отличными фотолюминесцентными свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность Центру исследований материалов и энергии за финансовую поддержку настоящего исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boukerika, A., Guerbous, L., and Brihi, N., Ce-doped YAG phosphors prepared via sol–gel method: Effect of some modular parameters, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 614, p. 383.
2. Hosseinfard, M., Badiei, A., and Ahmadi, K., Synthesis and characterization of yttrium aluminum garnet nanostructures by cathodic electrodeposition method, *Adv. Powder Technol.*, 2017, vol. 28, p. 411.
3. Speghini, A., Piccinelli, F., and Bettinelli, M., Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: the garnet family, *Opt. Mater.*, 2011, vol. 33(3), p. 247.
4. Fadlalla, H. Tang, C., and Wei, S., Preparation and properties of nanocrystalline powders in $(Y1 - xCex)_3Al_5O_{12}$ system, *J. Lumin.*, 2008, vol. 128, p. 1655.
5. Wu, Y.C., Parola, S., and Marty, O., Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol–gel processes, *Opt. Mater.*, 2005, vol. 27, p. 1471.
6. Murai, S., Fujita, K., Iwata, K., and Tanaka, K., Optical properties of macroporous $Y_3Al_5O_{12}$ crystals doped with rare earth ions synthesized via sol–gel process from ionic precursors, *Opt. Mater.*, 2010, vol. 33, p. 123.
7. Fadlalla, H. and Tang, C., Sol–gel preparation and photoluminescence properties of Ce^{3+} -activated $Y_3Al_5O_{12}$ nano-sized powders, *J. Cryst. Growth.*, 2009, vol. 311, p. 3737.
8. Chong, J.Y., Zhang, Y., and Wagner, B.K., Co-precipitation synthesis of YAG: Dy nanophosphor and its thermometric properties, *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 581, p. 484.
9. Shikao, S. and Jiye, W., Combustion synthesis of Eu^{3+} activated $Y_3Al_5O_{12}$ phosphor nanoparticles, *J. Alloys Compd.*, 2001, vol. 327, p. 82.
10. Pan, Y., Wu, M., and Su, Q., Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor, *Mater. Sci. Eng., B*. 2004, vol. 106, p. 251.
11. Zhang, W., Cen, J., and Hu, Z., Co-precipitation synthesis and luminescent properties of indium-substituted YAG:Ce³⁺, *Adv. Powder Technol.*, 2013, vol. 24, p. 21.
12. Jin, W., Yin, W., and Yu, S., Microwave dielectric properties of pure YAG transparent ceramics, *Mater. Lett.*, 2016, vol. 173, p. 47.
13. Jung, K.Y. and Kang, Y.C., Luminescence comparison of YAG:Ce phosphors prepared by microwave heating and precipitation methods, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2010, vol. 405, p. 1615.
14. Zhou, Y., Lin, J., and Yu, M., Morphology control and luminescence properties of YAG:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis, *Mater. Res. Bull.*, 2003, vol. 38, p. 1289.
15. Rai, P., Song, M.K., and Song, H.M., Synthesis, growth mechanism and photoluminescence of mono-dispersed cubic shape Ce doped YAG nanophosphor, *Ceram. Int.*, 2012, vol. 38, p. 235.
16. Aghazadeh, M., Barmi, A.A.M., and Hosseinfard, M., Nanoparticulates $Zr(OH)_4$ and ZrO_2 prepared by low-temperature cathodic electrodeposition, *Mater. Lett.*, 2012, vol. 73, p. 28.
17. Aghazadeh, M. and Hosseinfard, M., Electrochemical preparation of ZrO_2 nanopowder: impact of the pulse current on the crystal structure, composition and morphology, *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, p. 4427.
18. Aghazadeh, M., Hosseinfard, M., and Peyrovi, M.H., Electrochemical preparation and characterization of brain-like nanostructures of Y_2O_3 , *J. Rare Earths.*, 2013, vol. 31, p. 281.
19. Jayanthi, K. and Manorama, S.V., Lumino-magnetic YAG:Ce nanophosphors: novel synthesis routes for efficient luminescence and magnetic properties, *J. Mater. Chem. C.*, 2014, vol. 2, p. 10322.