
АКТИВАЦИЯ $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ТЕРМООБРАБОТКОЙ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ МИКРОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНА

© 2019 г. М. В. Кескинова¹, *, П. П. Верзунов¹, И. А. Туркин¹, М. М. Сычев¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: Keskinova88@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.19 г.

После доработки 23.05.19 г.

Принята к публикации 07.08.19 г.

Образцы состава $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0.01-0.15$) синтезированы в муфельной печи и активированы термообработкой в электромагнитном поле волн микроволнового диапазона. Оптимизированы условия активации и концентрация Eu^{3+} в люминофоре. Микроволновая термообработка приводит к росту зерен, снижению микронапряжений и увеличению в 2.4 раза яркости люминесценции образцов.

Ключевые слова: люминофор, стабилизированный оксид циркония, европий, микроволновое нагревание

DOI: 10.1134/S013266511906009X

ВВЕДЕНИЕ

Высокие показатели физико-химических свойств ZrO_2 определяют широкий спектр областей практического использования материалов и изделий на основе диоксида циркония и делают перспективным его использование как основы оксидных люминофоров со стабильными характеристиками [1, 2].

Синтез люминофоров на основе тугоплавких материалов в муфельной печи требует значительных энергетических и временных затрат [1, 3]. Воздействие микроволновой энергии на радиопоглощающие материалы, к которым относятся диоксид циркония и композиции на его основе, за счет реализации в диэлектрике физических эффектов (пондеромоторный, электродиффузионный, магнитоэластический) позволяет повысить уровень оптических показателей изделий широкого спектра применения [4, 5].

Цель данной работы – выявление закономерностей активации люминофора на основе диоксида циркония термообработкой в микроволновой печи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихту для синтеза образцов $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0-0.15$) получали мокрым смешением. Реагенты в заданном стехиометрическом соотношении $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ “х. ч.”, $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ (ч.) и Eu_2O_3 “х. ч.” измельчали в ступке в течение 5 мин и смешивали в этиловом спирте. Полученную суспензию сушили на воздухе в течение 24 ч и нагревали в муфельной печи до $700^\circ C$ (нагревание $-1.63^\circ C/мин$, выдержка $-1 ч$).

Таблица 1. Параметры микроструктуры образца $Zr_{0.94}Y_{0.05}O_2:0.01Eu^{3+}$

СВЧ термообработка	Средний размер зерен, нм	Микро-напряжения, %
Без СВЧ	35	0.06
СВЧ 10 мин, 1100°C	112	0.005

Eu_2O_3 является не только активатором и стабилизатором высокотемпературных фаз (тетрагональной и кубической) ZrO_2 [6]. Иттрий вводили для усиления эффекта стабилизации высокотемпературных фаз ZrO_2 в количестве 5 мас. % [7].

Для термообработки образцов использовали установку микроволнового нагревания с камерой волноводного типа, которая включает магнетрон 2.45 ГГц (с длиной генерируемой электромагнитной волны λ равной 12.3 см), циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру (45 × 90 × 170 мм), датчики подводимой и отраженной СВЧ энергии.

Первую серию образцов люминофоров $Zr_{0.94}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.01}^{3+}$ подвергли нагреванию в микроволновой печи до 900, 1000, 1100 и 1200°C с выдержкой в течение 10 мин для определения оптимальной температуры термообработки, обеспечивающей наиболее интенсивную люминесценцию.

Вторую серию образцов $Zr_{0.94}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.01}^{3+}$ подвергали нагреванию в микроволновой печи при 1100°C с выдержкой в течение 5, 10 и 15 мин для определения оптимального времени по показателям люминесценции.

После этого проводили оптимизацию концентрации Eu^{3+} в люминофоре $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0.01-0.15$). Подготовили ряд образцов с концентрацией Eu^{3+} 1–15 мас. % и подвергли их термообработке в оптимальных условиях.

Яркости и спектры люминесценции синтезированных и активированных образцов люминофора измеряли на приборах IL 1700 и AvaSpec-3648 при $\lambda_{возб.} = 376$ нм. Координаты цветности рассчитывали в программе ColorLum. Дифрактограммы образцов получали на Rigaku Smart Lab 3. Анализ дифрактограмм проводили с использованием программ SearchMatch, DifWin и Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Как следует из результатов анализа дифрактограмм, в результате синтеза люминофора $Zr_{0.94}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.01}^{3+}$ до и после выдержки в микроволновой печи образуются кубический, тетрагональный и моноклинный ZrO_2 (карточки 6-360, 8810-07 и 7-347 из базы данных SearchMatch соответственно) (рис. 1). Рассчитаны средний размер зерен в данном образце после обработки при 1100°C, 10 мин, рассчитывали по формуле Селякова–Шеррера, и микронапряжения в решетке кубического диоксида циркония (табл. 1). В результате термообработки в микроволновой печи средний размер зерен увеличился в 3 раза, при существенном уменьшении величины микронапряжений в решетке люминофора.

На рис. 1а представлены дифрактограммы люминофоров $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0-0.15$) до термообработки в микроволновой печи. Основные фазы – кубический и тетрагональный ZrO_2 (карточки 3-640 и 8810-07 соответственно), так же присутствует моноклинная фаза (карточка 7-343). С ростом концентрации Eu^{3+} в образцах уменьшается содержание тетрагональной и моноклинной фазы. Eu^{3+} и Y^{3+} оказывают ста-

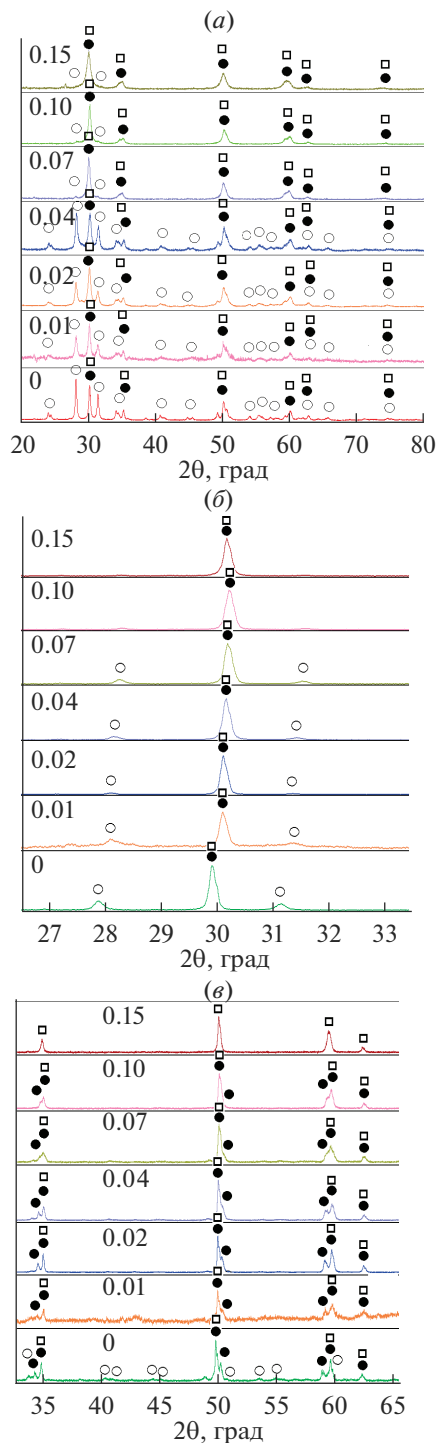


Рис. 1. Дифрактограммы люминофоров $\text{Zr}_{0.95-x}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0.01\text{--}0.15$) до обработки в микроволновой печи (а); после обработки в микроволновой печи при 1100°C в течение 10 мин: при 2θ от 26° до 34° (б), при 2θ от 34° до 66° (в).

билизирующее воздействие на ZrO_2 , позволяя получать большой выход тетрагонального и кубического ZrO_2 при невысоких температурах (температура синтеза образцов $700^\circ C$).

Дифрактограммы люминофоров $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0.01-0.15$) после обработки в микроволновой печи при $1100^\circ C$ в течение 10 мин представлены на рис. 1б, в. На рис. 1б приведены основные кристаллографические максимумы, соответствующие кубической фазе $ZrO_2 - 2\theta = 30.2^\circ$ (карточка 3-640) и моноклинной – $2\theta = 28.2^\circ$ и $2\theta = 31.5^\circ$ (карточка 7-343). Из рисунка видно, что от 0 до 7% Eu^{3+} присутствуют незначительные примеси моноклинной фазы, а при 10 и 15% Eu^{3+} – этих примесей нет.

На рис. 1в приведена область дифрактограмм от $2\theta = 34^\circ$ до 66° . В этой области проявляются основные отличия кубического ZrO_2 от тетрагонального (у тетрагонального ZrO_2 по 2 кристаллографических максимума около $2\theta = 35^\circ$, 50° и 60° , у кубического – по одному). Видно, что с ростом концентрации Eu^{3+} растет выход кубического ZrO_2 и при 15% Eu^{3+} мы получаем однофазный кубический ZrO_2 .

Таким образом, СВЧ воздействие способствует росту зерен, уменьшению микронапряжений и увеличивает выход тетрагональной и кубической фаз ZrO_2 . Известно что эти факторы положительно влияют на эффективность люминесценции [8, 9].

Фотолюминесценция. Спектры фотолюминесценции образцов $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.15}^{3+}$ до и после микроволновой обработки представлены на рис. 2а. На спектрах люминесценции после микроволновой обработки выявлены полосы при 581, 592, 606, 635, 700 и 714 нм. Полосу при 592 нм относят к ${}^5D_0-{}^7F_1$ переходу Eu^{3+} , 606 и 635 нм относят к ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу Eu^{3+} в кубическом или тетрагональном ZrO_2 . Расщепление происходит вследствие пониженной локальной симметрии Eu^{3+} ионов. Полосы при 653 и 714 нм относятся к ${}^5D_0-{}^7F_3$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходам Eu^{3+} в кубическом или тетрагональном ZrO_2 соответственно [10, 11]. Слабые полосы при 581 и 702 нм, вероятно, относятся к ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходам Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2 . На спектрах образца $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.15}^{3+}$ до микроволновой обработки помимо вышеперечисленных полос, выявлены полосы при 614 и 626 нм, относящиеся к ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу Eu^{3+} в моноклинном ZrO_2 .

На спектрах образцов $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0-0.15$) после микроволнового нагревания при $1100^\circ C$ в течение 10 мин (рис. 2б) присутствуют все вышеперечисленные полосы. При концентрации Eu^{3+} 7–15% интенсивность полос при 614 и 626 нм ниже, чем при концентрации Eu^{3+} 1–4%, что соответствует большему выходу кубической фазы при концентрациях Eu^{3+} выше 7%. Расщепление полосы при 702 нм (относящейся к ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходу Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2) на полосы при 692, 698, 702 и 709 нм для образца $Zr_{0.94}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.01}^{3+}$ происходит вследствие понижения локальной симметрии ионов Eu^{3+} . Для этого образца характерны более высокие интенсивности полос при 581 и около 700 нм (относящихся к ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходам Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2) за счет большего выхода моноклинного ZrO_2 .

Оптимизация условий активации. Микроволновая термообработка образцов $Zr_{0.94}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.01}^{3+}$ в интервале температур $900-1200^\circ C$ приводит к увеличению яркости люминесценции в 1.3–1.5 раз. Максимальное увеличение яркости наблюдали при $1100^\circ C$. Зависимость яркости от температуры термообработки представлена на рис. 3а.

Зависимость яркости излучения от времени термообработки этого образца представлена на рис. 3б. Оптимальное время – 10 мин, при дальнейшем увеличении време-

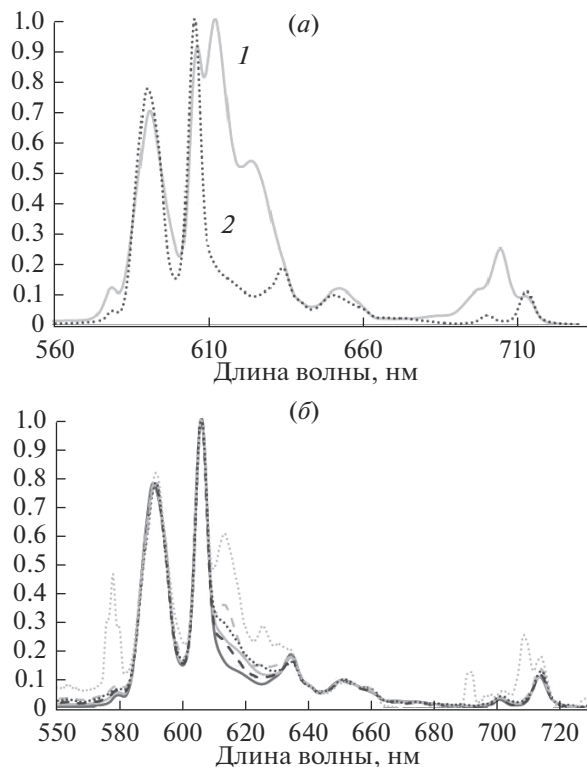


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.15}^{3+}$: до микроволновой термообработки (1), после микроволновой термообработки при 1100°C в течение 10 мин (2) (а). Спектры фотолюминесценции образцов $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0.01-0.15$) после микроволнового нагрева при 1100°C в течение 10 мин (б).

ни яркость неизменна. Микроволновая термообработка позволяет улучшить внедрение Eu^{3+} в решетку люминофора, получить монофазный кубический ZrO_2 , и существенно повысить яркость за счет реализации микроволновых эффектов под воздействием электромагнитного поля на частоте 2.45 ГГц, таких как пондемоторное воздействие (микровибрация) и электродиффузный перенос массы [12, 13]. Подобное положительное влияние микроволновой термообработки уже наблюдалось нами ранее для хлорсиликатных люминофоров, активированных Eu^{2+} [4, 5, 14].

Зависимость яркости люминесценции образцов $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0.01-0.15$) от концентрации Eu^{3+} представлена на рис. 4. Яркость свечения люминофора после микроволновой обработки возрастает в среднем в 2.4 раза. Максимальная яркость достигнута при 15% Eu^{3+} , и она в 1.7 раза больше яркости промышленного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$, также имеющего красное свечение.

Кривая зависимости относительной яркости люминофора после микроволновой термообработки имеет два участка насыщения: первый при 4–7% Eu^{3+} , второй – при 12–15% Eu^{3+} . В первом случае это связано с тем, что при 7% Eu^{3+} резко уменьшается содержание тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 , заметно снижающих люминес-

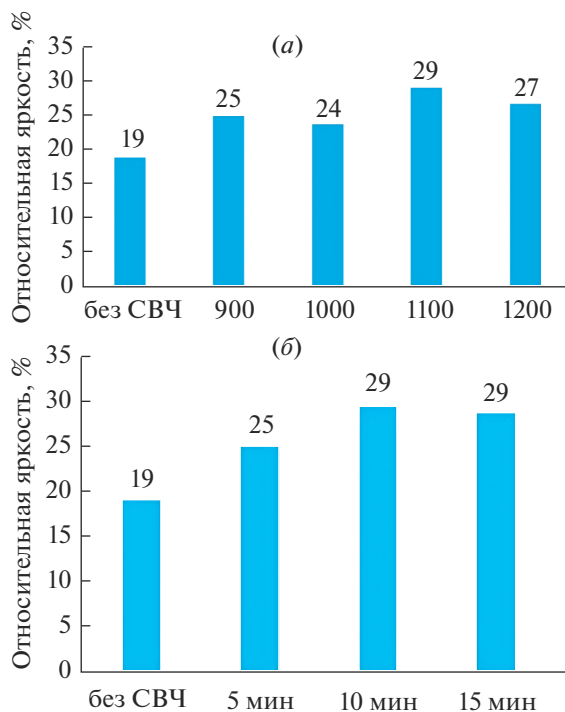


Рис. 3. Зависимость яркости люминофора $Zr_{0.94}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.01}^{3+}$ от температуры микроволновой обработки в течение 10 мин (а), от времени микроволновой обработки при 1100 °С (б).

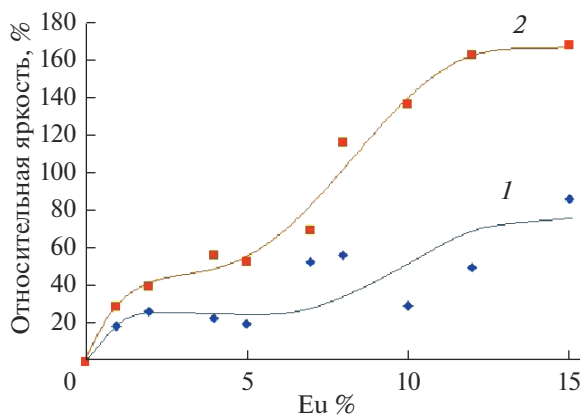


Рис. 4. Яркости образцов $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu_x^{3+}$ ($x = 0.01-0.15$) до (1) и после термообработки в микроволновой печи (2) (за 100% яркость принята яркость промышленного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$).

ценцию. Второй участок насыщения связан с концентрационным тушением. Оптимальная концентрация Eu^{3+} составляет 12 мас. %.

На рис. 5 представлены координаты цветности образца $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu_{0.15}^{3+}$ после термообработки в микроволновой печи ($x = 0.574$, $y = 0.353$) и промышленного люмино-

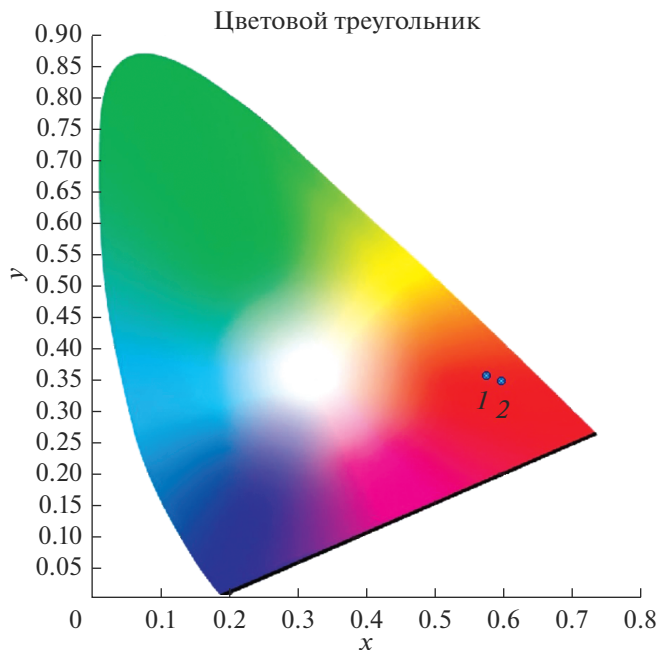


Рис. 5. Координаты цветности: для образца $Zr_{0.8}Y_{0.05}O_2:Eu^{3+}_{0.15}$ после термообработки в микроволновой печи (1), для промышленного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2).

фора $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ($x = 0.596$, $y = 0.344$). Излучение находится в красной области, что позволяет использовать разработанный материал в качестве красной компоненты источников света и дисплеев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что активация люминесценции образцов состава $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu^{3+}_x$ ($x = 0.01-0.15$) в электромагнитном поле микроволнового диапазона позволяет существенно повысить его яркость за счет большего количества ионов Eu^{3+} в узлах кристаллической решетки ZrO_2 и снижения содержания тетрагональной и моноклинной фаз. В результате получен образец имеющий яркость на 70% превышающий яркость промышленного оксидного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Синтезированный люминофор может использоваться в люминесцентных лампах, светодиодных источниках света и дисплеях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamrakar R.K., Bisen D.P., Upadhyay K. Photoluminescence behavior of $ZrO_2:Eu^{3+}$ with variable concentration of Eu^{3+} doped phosphor // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2015. V. 8. P. 11–16.
2. Lam T.K.G., Opalinska A., Chudoba T., Benkowski K., Lojkowski W., Tran K.A., Nguyenand T.B., Le Q.M. Preparation and characterization of $ZrO_2:Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanoparticles using a high pressure assisted soft template // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 1. P. 025008–025013

3. Nakayama S., Sakamoto M. Fluorescence property of $ZrO_2:Ti$ phosphor and its enhancement in fluorescent intensity by adding phosphorus // Journal of materials research and technology. 2016. V. 5. № 3. P. 289–292.
4. Keskinova M.V., Ogurtsov K.A., Sychov M.M., Kolobkova E.V., Turkin I.A., Nakanishi Y., Hara K. Synthesis of chlorine-silicate phosphors for white light-emitting diodes // Advanced Materials Research. 2015. V. 1117. P. 48–51.
5. Turkin I.A., Keskinova M.V., Sychov M.M., Ogurtsov K.A., Hara K., Nakanishi Y., Shilova O.A. Microwave Synthesis of Eu-doped Silicate Phosphor // JJAP Conf. Proc., 2016. P. 011108-1–011108-6.
6. Smits K., Grigorjeva L., Millers D., Sarakovskis A., Opalinska A., Fidelus J.D., Lojkowski W. Europium doped zirconia luminescence // Optical Materials. 2010. 32. P. 827–831
7. Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Мельникова А.Г. Формирование волокон $\alpha-Al_2O_3$ в керамике $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 10. С. 13–15.
8. Wang W.N., Widiyastuti W., Ogi T., Lenggono I.W., Okuyama K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 7. P. 1723–1730.
9. Bugrov A.N., Smyslov R.Yu., Zavialova A.Yu., Kirilenko D.A., Pankin D.V. Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphors synthesized under hydrothermal conditions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 3. P. 378–388.
10. Ghosh P., Patra A., Role of surface coating in ZrO_2/Eu^{3+} nanocrystals // Langmuir. 2006. V. 22. P. 6321–6327.
11. Hobbs H., Briddon S., Lester E. The synthesis and fluorescent properties of nanoparticulate ZrO_2 doped with Eu using continuous hydrothermal synthesis // Green Chem. 2009. V. 11. P. 484–491.
12. Freeman S.A., Booske J.H., Cooper R.F. Nonthermal effects of Microwave Radiation on Ionic Diffusion in Ionic Crystalline Ceramics // Proc. IEEE Int'l Conf. Plasma Sci.: Madison, 1995. P. 214–215.
13. Нугматулин Р.И., Саяхов Ф.Л., Ковалева Л.А. Перекрестные явления переноса в дисперсных системах, взаимодействующих с высокочастотным электромагнитным полем // Доклады АН. 2001. Т. 377. № 3. С. 340–343.
14. Turkin I.A., Keskinova M.V., Sychov M.M., Ogurtsov K.A., Hara K., Nakanishi Y., Shilova O.A. Cathodoluminescent Properties and Particle Morphology of Eu-Doped Silicate Phosphors Synthesized in Microwave Furnace // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2016. V. 519. P. 339–346.