
**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ В СИСТЕМЕ
ZrO₂–Y₂O₃–Eu₂O₃, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МОКРОГО СМЕШЕНИЯ
И СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ СВЧ-ОБРАБОТКОЙ**

© 2021 г. М. В. Кескинова^{1, 2, *}, Д. А. Константинова¹, С. В. Мякин¹,
Н. Ю. Федоренко², М. М. Сычев^{1, 2}

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

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*e-mail: keskinova88@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Показано, что для люминофоров ZrO₂–Y₂O₃–Eu₂O₃, полученных методом мокрого смешения с использованием оксохлорида циркония и ацетата иттрия, высокотемпературная (1100°С) обработка под действием СВЧ-излучения приводит к значительному росту яркости люминесценции, в 1.75 раза превосходящей значение для промышленного люминофора на основе Y₂O₃ : Eu³⁺. Для люминофора идентичного состава, полученного методом совместного осаждения гидроксидов из растворов соответствующих нитратов, аналогичная СВЧ-термообработка приводит к резкому снижению яркости. Наблюдаемые различия характеристик синтезированных люминофоров сопоставлены с изменениями функционального состава их поверхности и дисперсности в результате СВЧ-термообработки.

Ключевые слова: люминофор, оксид циркония, оксид иттрия, европий, соосаждение, мокрое смешение, СВЧ-обработка

DOI: 10.31857/S0132665120060116

ВВЕДЕНИЕ

Высокие показатели физико-химических свойств диоксида циркония определяют широкий спектр областей практического применения материалов и изделий на основе ZrO₂. Диоксид циркония, более экономичный по сравнению с оксидом иттрия, является перспективным материалом для различных люминофоров благодаря своей механической и термической стабильности, а также высоким показателям люминесценции, достигаемыми люминофорами на его основе [1, 2].

Синтез люминофоров на основе тугоплавких материалов в муфельной печи требует значительных энергетических и временных затрат. Воздействие микроволновой энергии на радиопоглощающие материалы, к которым относится диоксид циркония, обеспечивает объемное разогревание материала за счет пондеромоторных сил и электродиффузионного переноса массы [3–5].

Данный подход позволяет значительно повысить степень структурного совершенства материалов, тем самым обеспечивая улучшение их целевых характеристик, в частности, повышение яркости люминофоров [4, 5].

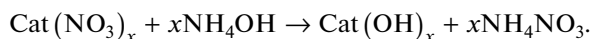
Цель данной работы – изучение возможности повышения яркости люминофоров на основе системы $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}Eu_2O_3$ за счет использования СВЧ-термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были получены люминофоры в системе $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}Eu_2O_3$ методами мокрого смешения (серия 1) и совместного осаждения (серия 2).

Для получения образцов серии 1 исходные реагенты: оксохлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ “х. ч.”, ацетат иттрия $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ “ч.” и оксид европия Eu_2O_3 “х. ч.”, смешивали в расчетном (стехиометрическом, исходя из количества получаемого продукта) соотношении, составляющем 80 : 5 : 15 мас. % (в пересчете на оксиды ZrO_2 , Y_2O_3 и Eu_2O_3 соответственно), подвергали механической обработке в агатовой ступке в этиловом спирте до образования однородной суспензии. Полученную смесь сушили на воздухе в течение 24 ч, затем обжигали в муфельной печи при 700°C со скоростью нагревания $1.67^\circ\text{C}/\text{мин}$ и изотермической выдержкой в течение 1 ч.

Получение образцов серии 2 проводили методом обратного совместного осаждения гидроксидов при постоянном перемешивании [6]. Такой способ проведения процесса позволяет контролировать протекание обменной реакции, протекающей по схеме:



В качестве исходных реагентов были выбраны 1 М водные растворы оксинитрата циркония $ZrO(\text{NO}_3)_2 \cdot 2H_2O$ “ч. д. а.”, нитрата иттрия $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 6H_2O$ “х. ч.”, нитрата европия, который получали растворением порошка Eu_2O_3 “х. ч.” в 35% HNO_3 (в аналогичном серии 1 соотношении в пересчете на соответствующие оксиды); осадитель – водный раствор аммиака (NH_4OH).

Для улучшения распределения компонентов в осажденном продукте полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч. Затем осадок отфильтровывали и подвергали низкотемпературной обработке при температуре -25°C в течение 24 ч для снижения степени агломерации осадка за счет вымораживания значительной части адсорбированной и структурно связанной воды [7, 8]. Сушку осуществляли в сушильном шкафу ПМФ-8/РТ-900 (Россия) при 110°C в керамических чашках на воздухе в течение 2 ч. Обжиг высушенного ксерогеля проводили в муфельной печи SNOL 6.7/1300 (Литва) при 700°C (1 ч, на воздухе в керамических чашках). После термообработки был получен нанокристаллический тонкопористый порошок на основе диоксида циркония [9].

В данной системе $Eu(\text{III})$ является активатором люминесценции. Кроме того, оксид европия выступает в качестве стабилизатора высокотемпературной (кубической) модификации ZrO_2 [10]. Оксид иттрия в количестве 5 мас. % используется для усиления эффекта стабилизации кубической фазы ZrO_2 [11]. Для СВЧ обработки 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 ($45 \times 90 \times 170$ мм), датчики подводимой и отраженной СВЧ-энергии.

Образцы люминофоров подвергали нагреванию до 1100°C и выдерживали при этой температуре 10 мин. Яркость и спектры люминесценции синтезированных и активированных образцов люминофора измеряли на приборах IL 1700 и AvaSpec-3648 при $\lambda_{\text{возб}} = 376$ нм. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием установки Rigaku Smart Lab 3. Анализ дифрактограмм проводили с использованием программ SearchMatch, DifWin и Excel. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уравнению Селякова–Шеррера [12]:

Таблица 1. Характеристики люминофоров

Условия синтеза	Относительная яркость (нормированная относительно промышленного люминофора на основе $Y_2O_3 : Eu^{3+}$)	Средний размер кристаллов, нм
Мокрое смешение (серия 1), до СВЧ-обработки	0.88	25
Мокрое смешение (серия 1), после СВЧ-обработки	1.74	333
Соосаждение (серия 2), до СВЧ-обработки	0.98	5
Соосаждение (серия 2), после СВЧ-обработки	0.43	182

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны CuK_{α} , β – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте.

Определение области когерентного рассеяния методом рентгеновской дифракции основано на изменении формы профиля дифракционного отражения при изменении размера зерна. В общем случае размер отдельного зерна может не совпадать с размером ОКР и может быть ниже значений, полученных методом электронной микроскопии [13]. Содержание функциональных групп на поверхности исследуемых материалов определяли методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (РЦА) [14, 15]. В ходе эксперимента с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург) измеряли значения оптической плотности исходного водного раствора индикатора заданной концентрации (D_0), аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1), и раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества, что исключает процесс непосредственной сорбции индикатора (D_2).

Содержание групп с соответствующим значением pK_a рассчитывали по формуле (2):

$$q(pK_a) = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| C_{\text{ind}} V_{\text{ind}} / D_0, \quad (2)$$

где C_{ind} – концентрация индикатора в растворе, V_{ind} – объем раствора индикатора, взятый для анализа, m_1 и m_2 – массы соответствующих навесок; знак “+” соответствует разнонаправленному, а “–” – однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА полученных образцов представлены на рис. 1. Для люминофоров серии 1 они соответствуют кубическому $s\text{-ZrO}_2$ с незначительным смещением основных пиков в сторону увеличения значений 2θ , в т. ч. наиболее интенсивного пика с 30.12° (в соответствии с карточкой PDF 49-1642 из базы данных SearchMatch) до 30.21° после СВЧ-обработки. Кроме того, наблюдается небольшая примесь моноклинного ZrO_2 (карточка PDF 7-343). На основе данных рентгеновской дифракции был рассчитаны средний размер ОКР (табл. 1) в решетке люминофоров. СВЧ-обработка приводит к образованию монофазного кубического ZrO_2 и росту среднего размера кристаллов более, чем на порядок.

Напротив, для люминофоров серии 2 наблюдается смещение положения характерных пиков $s\text{-ZrO}_2$ в сторону уменьшения значений 2θ (до 29.88° для наиболее интен-

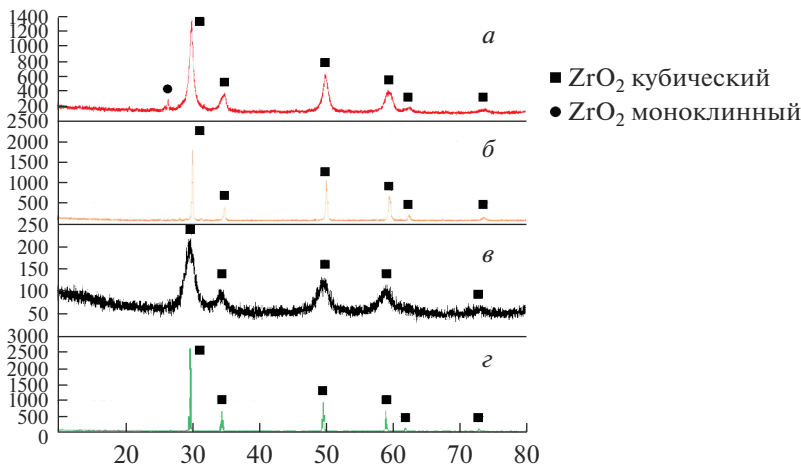


Рис. 1. Дифрактограммы люминофоров, полученных методами: мокрого смешения до СВЧ (а), мокрого смешения после СВЧ (б), соосаждения до СВЧ (в), соосаждения после СВЧ (г).

сивного пика) как до, так и после СВЧ обработки, при этом наблюдается намного более значительный по сравнению с серией 1 средний размер ОКР.

В целом воздействие СВЧ способствует росту среднего размера кристаллов и увеличению выхода кубического ZrO_2 . Как известно, эти факторы положительно влияют на эффективность люминесценции [16, 17].

В [18] было показано, что содержание определенных центров на поверхности различных люминофоров оказывает значительное влияние на их яркостные характеристики за счет таких факторов, как преимущественная локализация активных центров люминесценции, образование “электронных ловушек” и т.д. Результаты исследования функционального состава поверхности, приведенные в табл. 2, показывают, что для образцов серии 1 СВЧ-термообработка приводит к трехкратному (в сравнении с исходными необработанными образцами) увеличению содержания на поверхности льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) с pK_a 14.2, соответствующих атомам металлов. В результате СВЧ-термообработки наблюдается двукратное увеличение льюисовских основных центров (ЛОЦ) с pK_a -0.3 , соответствующих атомам кислорода, в сочетании с резким (в 7.5 раз) снижением содержания бренстедовских центров с pK_a 5.0, соответствующих гидроксильным группам слабокислого типа. Такое изменение функционального состава поверхности соответствует дегидроксилированию поверхности с увеличением количества элемент-кислородных мостиковых связей на поверхности.

Для образцов серии 2 аналогичная СВЧ-обработка приводит к резкому (примерно в 5 раз) снижению содержания бренстедовских центров по сравнению с исходным необработанным материалом, что соответствует дегидроксилированию в результате термообработки. Вместо ожидаемого увеличения содержания льюисовских центров концентрация как ЛКЦ, так и ЛОЦ снижается примерно в 3 раза, что может быть обусловлено агломерацией частиц люминофора.

Спектры фотолюминесценции исследуемых люминофоров до и после СВЧ-обработки представлены на рис. 2. Полосы нормированы по магнитно-дипольному переходу, интенсивность которого не зависит от симметрии. На спектрах люминесценции до СВЧ-обработки выявлены полосы при 581, 592, 606, 614, 626, 653, 700, 705 и 714 нм,

Таблица 2. Результаты анализа РЦА люминофоров

	Условия синтеза	Содержание центров, мкмоль/г		
		pK_a 14.2	pK_a -0.3	pK_a 5.0
Серия 1	До СВЧ-обработки	9.7	0.6	1.5
	После СВЧ-обработки	29.8	1.1	0.2
Серия 2	До СВЧ-обработки	55.5	1.4	1.9
	После СВЧ-обработки	17.2	0.4	0.4

в целом, соответствующие переходам $4f-4f$ Eu^{3+} [17]. В частности, полосы при 592 и 606 нм относят к ${}^5D_0-{}^7F_1$ и ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходам Eu^{3+} в с- ZrO_2 соответственно, а полосы при 614 и 626 нм соответствуют ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу Eu^{3+} в m- ZrO_2 . Расщепление происходит вследствие пониженной локальной симметрии Eu^{3+} ионов. Полосы при 653 и 705 нм относятся к ${}^5D_0-{}^7F_3$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходам Eu^{3+} в кубическом ZrO_2 соответственно [19]. Расщепление полос в диапазоне от 700 до 714 нм также свидетельствует о пониженной локальной симметрии Eu^{3+} ионов. Полосы при 581 и 705 нм, вероятно, относятся к ${}^5D_0-{}^7F_0$ и ${}^5D_0-{}^7F_4$ переходам Eu^{3+} в моноклинной фазе ZrO_2 .

В спектрах образцов после СВЧ-обработки при 1100°C в течение 10 мин присутствуют почти все вышеперечисленные полосы. Отличие составляют полосы при 614 и 626 нм, которые выражены значительно слабее, что свидетельствует о почти полном отсутствии моноклинного ZrO_2 после синтеза в микроволновой печи, на что указывает также уменьшение интенсивности полос в районе 580 и 700 нм.

В спектрах образцов, подвергнутых СВЧ-обработке, выявлена полоса при 634 нм, соответствующая рассмотренному ранее ${}^5D_0-{}^7F_2$ переходу Eu^{3+} в кубической фазе ZrO_2 . Расщепление полосы при 614 нм на две составляющие (при 614 и 634 нм) происходит в следствие пониженной локальной симметрии ионов Eu^{3+} . В случае получения люминофора методом соосаждения с последующей СВЧ-обработкой полоса при 634 нм интенсивнее, так как симметрия кристаллического окружения ионов европия ниже по сравнению с люминофорами, полученными методом смешения, обработанными в СВЧ-печи.

В табл. 1 приведена относительная яркость люминесценции полученных люминофоров в сопоставлении с соответствующим значением для промышленного образца $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$.

Полученные данные показывают, что для образца из серии 1 высокотемпературная СВЧ-обработка привела к примерно 2-х кратному росту яркости до уровня, значительно превышающего яркость промышленного аналога, что соответствует наблюдаемому максимальному росту размера кристаллов. Напротив, в случае люминофора из серии 2 аналогичная обработка привела к снижению яркости в 2.3 раза. Помимо указанного увеличения размера кристаллов, наблюдаемые различия могут быть обусловлены тем, что для люминофоров, полученных методом мокрого смешения, по сравнению с аналогами, получаемыми посредством соосаждения, СВЧ-обработка приводит к росту содержания поверхностных льюисовских центров (в т. ч. ионов европия), в сочетании с более значительным снижением содержания брэнстедовских центров (гидроксильных групп), выступающих в качестве центров мультифононного тушения люминесценции [20, 21].

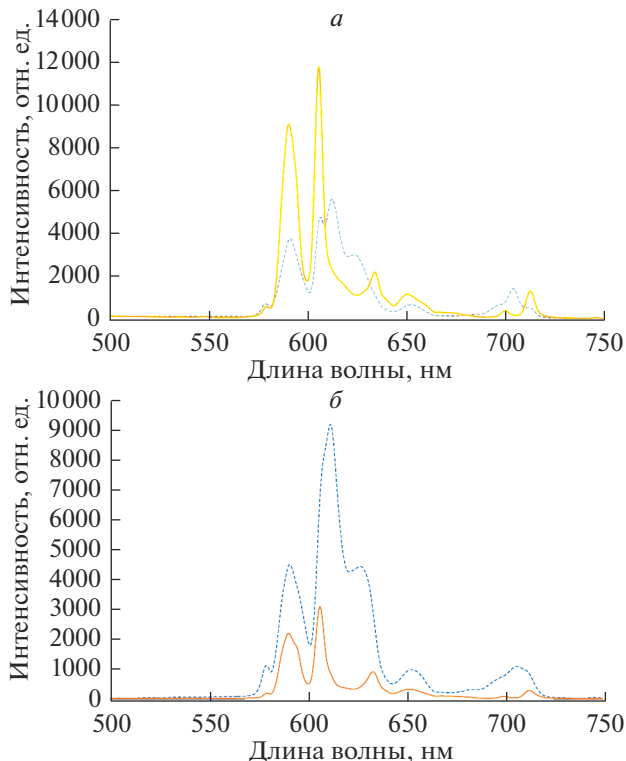


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции люминофоров, полученных методами мокрого смешения (а) и совместного осаждения (б) до (---) и после (—) СВЧ обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что применение метода мокрого смешения с последующей высокотемпературной (1100°C) обработкой под действием СВЧ-излучения позволяет синтезировать люминофоры в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$, по яркости люминесценции значительно превышающие промышленный $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Синтезированные люминофоры перспективны для использования в качестве “красной” компоненты в светодиодах белого света с повышенным индексом цветопередачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamrakar R.K., Bisen D.P., Upadhyay K. Photoluminescence behavior of $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ with variable concentration of Eu^{3+} doped phosphor // J. 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 $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanoparticles using a high pressure assisted soft template // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2010. V. 1. P. 025008–025013.
3. Janney M.A., Kimrey H.D., Kiggins J.O. Microwave proceedings of ceramics: guide–lines used of the Oak Ridge Laboratory // MRS Symp. Proc. 1992. V. 269. P. 173–185.
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 // JAP Conf. Proc. 2016. P. 011108–1–011108–6.
6. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Синтез нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 462–468.
7. *Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Масленникова Т.П., Морозова Л.В., Мякин С.В., Хамова Т.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Сравнительное исследование порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, полученных различными жидкофазными методами синтеза // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 500–508.
8. *Ковалько Н.Ю., Долгин А.С., Ефимова Л.Н., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Жидкофазный синтез и исследование порошков на основе диоксида циркония // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 77–83.
9. *Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Малкова А.Н., Лермонтов С.А., Морозова Л.В., Полякова И.Г., Шилова О.А.* Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 4. С. 415–424.
10. *Smit K., Grigorjeva L., Millers D., Sarakovskis A., Opalinska A., Fidelus J.D., Lojowski W.* Europium doped zirconia luminescence // Optical Materials. 2010. 32. P. 827–831.
11. *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.
12. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
13. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
14. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
15. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань. 2017. 284 с.
16. *Wang W.N., Widiyastuti W., Ogi T., I. Lenggoro W., Okuyama K.* Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 7. P. 1723–1730.
17. *Bugrov A.N., Smyslov R.Yu., Zavalova 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.
18. *Bakhtemyev V.V., Minakova T.S., Mjakin S.V., Lebedev L.A., Vlasenko A.B., Nikandrova A.A., Ekimova I.A., Eremina N.S., Sychov M.M., Ringuede A.* Synthesis and surface characterization of nano-sized $Y_2O_3:Eu$ and YAG:Eu luminescent phosphors which are useful for photodynamic therapy of cancer // European J. Nanomedicine. 2016. V. 8. I. 4. P. 173–184.
19. *Пустоваров В.А.* Спектроскопия редкоземельных ионов. УРФУ, 2016. 69 с.
20. *Колобкова Е.В., Мелехин В.Г., Пенигин А.С.* Оптическая стеклокерамика на основе фторсодержащих силикатных стекол, активированных редкоземельными ионами // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 12–19.