

---

---

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИТТРИЯ НА СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ $ZrO_2:Eu^{3+}$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ СВЧ-ОБРАБОТКИ

© 2021 г. М. В. Кескинова<sup>1, 2, \*</sup>, Д. А. Константинова<sup>1</sup>, М. М. Сычев<sup>1, 2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: keskinova88@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.21 г.

После доработки 29.06.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Проведено исследование фазового состава, спектров и яркостей люминофоров  $ZrO_2:0.15Eu^{3+}$  с добавками  $Y^{3+}$ , синтезированных с использованием СВЧ-воздействия. Показано, что введение 5 мас. %  $Y^{3+}$  в люминофор позволяет получить образец с наибольшей яркостью за счет наибольшего размера области когерентного рассеяния.

**Ключевые слова:** люминофор, оксид циркония, иттрий, европий, СВЧ-обработка

**DOI:** 10.31857/S0132665121060159

### ВВЕДЕНИЕ

Высокие стабильность, термостабильность и долговечность  $ZrO_2$  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. Воздействие микроволновой энергии на радиопоглощающие материалы, к которым относится диоксид циркония и композиции на его основе, за счет реализации в диэлектрике физических эффектов (пондеромоторный, электродиффузионный, магнитопластический) позволяет повысить уровень функциональных, в том числе оптических, показателей изделий широкого спектра применения [3–5].

В нашей работе показано, что обработка  $ZrO_2:0.05Y^{3+}, xEu^{3+}$  ( $x = 0–0.15$ ) люминофора в электромагнитном поле микроволнового диапазона позволяет существенно повысить его яркость за счет снижения содержания тетрагональной и моноклинной фаз, и увеличению выхода кубической фазы  $ZrO_2$ , которая обладает более высокой степенью симметрии. В результате получен образец, превышающий на 70% яркость промышленного оксидного люминофора  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , перспективный для применения в люминесцентных лампах, светодиодных источниках света и дисплеях [6].

К настоящему времени существует ряд работ [7–10] в которых исследуются и обсуждаются причины стабильности кубического диоксида циркония, легированного такими примесями, как  $Y_2O_3$ . Большинство авторов полагает, что основной причиной

стабилизации является локальное усиление химической связи Zr—O в результате перераспределения электронной плотности вблизи иона примесного атома. В работе [10] обсуждается также роль кислородных вакансий, взаимодействия дефектов, электронной структуры примесных ионов.

В работах [6, 10] показано, что  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  так же, как и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , стабилизирует кубическую фазу  $\text{ZrO}_2$ .

Концентрация европия была оптимизирована в нашей работе [6]. Оптимальная концентрация европия составляет 15 мас. %.

Целью данной работы было установление влияния ионов  $\text{Y}^{3+}$  на люминесцентные свойства образцов люминофоров  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , синтезированных с помощью СВЧ-излучения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихту для синтеза образцов  $\text{ZrO}_2:x\text{Y}^{3+}$ ,  $0.15\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0-0.15$ ) получали мокрым смешением. Реагенты в заданном стехиометрическом соотношении  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.”),  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (“ч.”),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”) измельчали в ступке в течение 5 мин и смешивали в этиловом спирте. Полученную суспензию сушили на воздухе в течение 24 ч и затем нагревали в муфельной печи до  $700^\circ\text{C}$  (нагревание –  $1.63^\circ\text{C}/\text{мин}$ , выдержка – 1 ч).

Для термообработки образцов использовали установку микроволнового нагрева с камерой волноводного типа, которая включает магнетрон, работающий на частоте 2.45 ГГц (с длиной генерируемой электромагнитной волны  $\lambda$  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 подвергали нагреванию в установленных ранее [6] оптимальных условиях, а именно: при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием установки Rigaku Smart Lab 3. Анализ дифрактограмм проводили с использованием программ Search-Match и DifWin.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уравнению Селякова–Шеррера [11]:

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

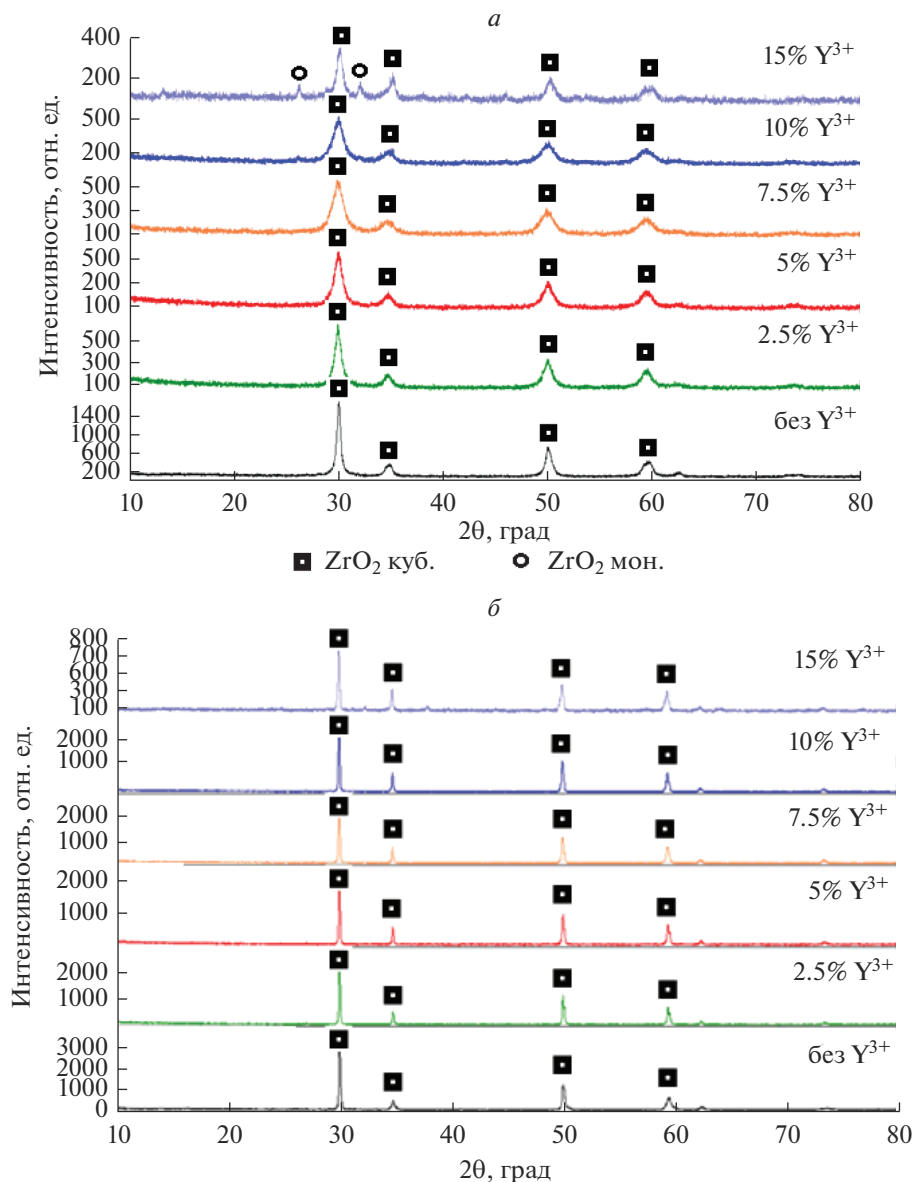
где  $\lambda$  – длина волны  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\beta$  – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте.

Яркости и спектры люминесценции синтезированных и активированных образцов люминофора измеряли на приборах IL 1700 и AvaSpec-3648. Для возбуждения люминесценции использовался ультрафиолетовый светодиод NVSU233A (Nichia, Япония) в комплекте с интерференционным светофильтром YIF-VP340-390S (OptoSigma, Япония), дающий длину волны максимума в спектре излучения 376 нм. Цветовые координаты были рассчитаны по спектрам фотолюминесценции в программе ColorLum.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После синтеза в муфельной печи получены люминофоры на основе  $\text{ZrO}_2$  с концентрацией иттрия от 0 до 15% и концентрацией европия – 15%. Данные люминофоры обработаны в СВЧ печи в оптимальных условиях (при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин).

На рис. 1а представлены дифрактограммы образцов на основе  $\text{ZrO}_2$ , активированных  $\text{Eu}^{3+}$ , с разной концентрацией иттрия до СВЧ обработки. Как видно из рисунка, основная фаза в люминофорах – кубический  $\text{ZrO}_2$ . Подобный фазовый состав дости-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов люминофоров на основе  $ZrO_2$ , активированных 15%  $Eu^{3+}$ , с разным содержанием  $Y^{3+}$  (в %): до СВЧ-обработки (а); после СВЧ-обработки (б).

гается благодаря высокому содержанию европия, который стабилизирует кубическую фазу  $ZrO_2$  [6], а также дополнительному введению  $Y_2O_3$ .

Дополнительные рефлексы при 15%  $Y^{3+}$  на дифрактограмме соответствуют примесям моноклинного диоксида циркония (до СВЧ-обработки), после СВЧ эти рефлексы отсутствуют. Вероятно, до СВЧ обработки в данном образце стабилизатор и активатор

**Таблица 1.** Ионные и атомные радиусы элементов, входящих в состав люминофоров

Элемент	Ионный радиус, А	Атомный радиус, А
Zr	(4+) 0.73	1.39
Y	(3+) 0.89	1.78
Eu	(3+) 0.95	1.99

**Таблица 2.** Основные характеристики люминофоров до СВЧ обработки

Образец	Полуширина максимальной полосы (при 606 нм), нм	Максимальная интенсивность, отн. ед.	Постоянная решетки кубической фазы ZrO <sub>2</sub> , А	Размер ОКР, нм	Микронапряжения, %
ZrO <sub>2</sub> :0.15Eu <sup>3+</sup>	10.6	1926	5.138	27	0.09
ZrO <sub>2</sub> :0.025Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	17.2	2939	5.14	21	0.1
ZrO <sub>2</sub> :0.05Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	21.6	3708	5.153	11	0.01
ZrO <sub>2</sub> :0.075Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	21.6	3126	5.152	6	0.18
ZrO <sub>2</sub> :0.1Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	21.7	3156	5.151	12	0.23
ZrO <sub>2</sub> :0.15Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	12.7	1024	5.134	20	0.5

были распределены неравномерно, что привело к присутствию небольшого количества моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>. Электродиффузия в процессе СВЧ-обработки привела к стабилизации кубической фазы ZrO<sub>2</sub> в данном образце.

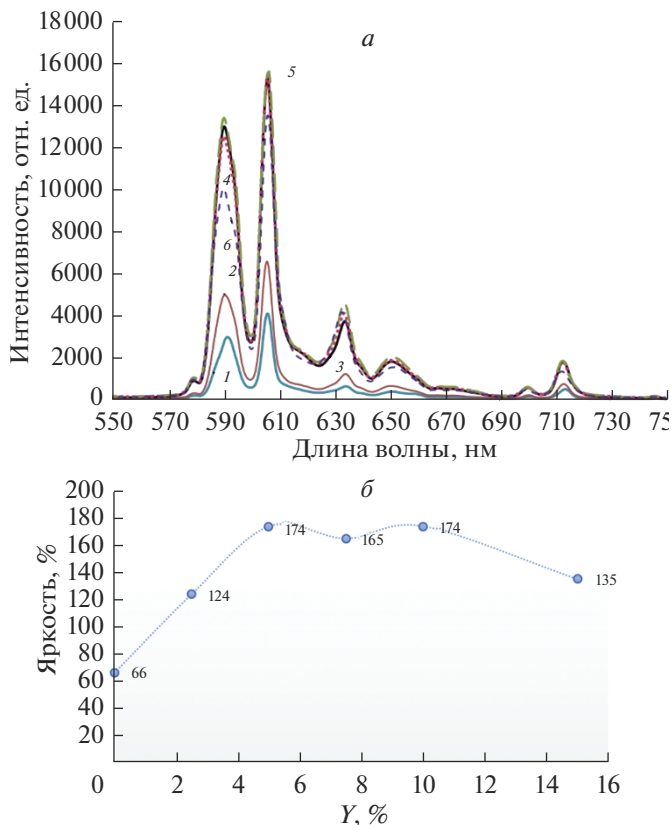
Как видно из рис. 1б, все люминофоры после СВЧ-обработки представлены кубической модификацией ZrO<sub>2</sub>. Однако полуширина кристаллографических максимумов существенно меньше по сравнению с полушириной кристаллографических максимумов до СВЧ-обработки, что свидетельствует о росте размеров ОКР.

Постоянная решетки, размер ОКР и микронапряжения в образцах ZrO<sub>2</sub>:xY<sup>3+</sup>, 0.15 Eu<sup>3+</sup> (x = 0–0.15) люминофоров до и после СВЧ обработки были рассчитаны по дифрактограммам (рис. 1) и представлены в табл. 2 и 3.

Постоянная решетки возрастает при увеличении концентрации иттрия от 0 до 5% до СВЧ обработки благодаря тому, что ионный радиус иттрия превосходит ионный радиус циркония (табл. 1), который он замещает в образовавшемся твердом растворе. При дальнейшем изменении концентрации иттрия до 15% происходит уменьшение постоянной решетки, что свидетельствует о том, что вводимый в систему европий (об-

**Таблица 3.** Основные характеристики люминофоров после СВЧ обработки

Образец	Полуширина максимальной полосы (при 606 нм), нм	Максимальная интенсивность, отн. ед.	Постоянная решетки кубической фазы ZrO <sub>2</sub> , А	Размер ОКР, нм	Микронапряжения, %
ZrO <sub>2</sub> :0.15Eu <sup>3+</sup>	4.55	4076	5.151	57	0.2
ZrO <sub>2</sub> :0.025Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	5	6540	5.151	57	0.1
ZrO <sub>2</sub> :0.05Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	5.5	15423	5.15	141	0.002
ZrO <sub>2</sub> :0.075Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	6	15397	5.157	141	0.002
ZrO <sub>2</sub> :0.1Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	6.5	15587	5.157	500	0.003
ZrO <sub>2</sub> :0.15Y <sup>3+</sup> , 0.15Eu <sup>3+</sup>	6	13510	5.16	120	0.005



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции люминофоров после СВЧ-обработки: 1 –  $ZrO_2 \cdot 0.15Eu^{3+}$ , 2 –  $ZrO_2 \cdot 0.025Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$ , 3 –  $ZrO_2 \cdot 0.05Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$ , 4 –  $ZrO_2 \cdot 0.075Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$ , 5 –  $ZrO_2 \cdot 0.1Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$ , 6 –  $ZrO_2 \cdot 0.15Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$  (a); яркости люминофоров  $ZrO_2 \cdot xY^{3+}, 0.15Eu^{3+}$  ( $x = 0-0.15$ ) после СВЧ-обработки (б).

ладающий наибольшим ионным радиусом из представленных элементов) внедряется не полностью при конвективном нагреве в муфельной печи.

Однако при СВЧ нагреве благодаря таким эффектам, как пондемоторные силы и электродиффузионный массоперенос, происходит полноценное внедрение ионов европия во все образцы, о чем свидетельствует равномерный рост постоянной решетки при увеличении концентрации иттрия от 0 до 15% после СВЧ обработки.

Размер ОКР до СВЧ обработки составляет от 6 до 27 нм. СВЧ обработка способствует росту размера ОКР до 500 нм (при 7.5% иттрия).

Микронапряжения до СВЧ обработки составляют от 0.01 (при 5% иттрия) до 0.5 (при 15% иттрия).

СВЧ обработка за счет пондемоторных сил и электродиффузии положительно влияет на микронапряжения в люминофорах, сокращая их на порядок (табл. 3).

Из табл. 2 и 3 видно, что с ростом концентрации иттрия микронапряжения образцов до СВЧ обработки растут, а после СВЧ обработки падают. Рост микронапряжений до СВЧ-обработки связан с искажением кристаллической структуры за счет внедре-

Таблица 4. Координаты цветности

Образец	x, y
$\text{ZrO}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$	0.578; 0.36
$\text{ZrO}_2:0.025\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.604; 0.375
$\text{ZrO}_2:0.05\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.602; 0.375
$\text{ZrO}_2:0.075\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.602; 0.375
$\text{ZrO}_2:0.1\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.602; 0.373
$\text{ZrO}_2:0.15\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.601; 0.375

ния ионов иттрия и европия в основу люминофора. Уменьшение микронапряжений связано с повышением совершенства кристаллической структуры образцов и ростом среднего размера ОКР при увеличении концентрации иттрия после СВЧ-обработки.

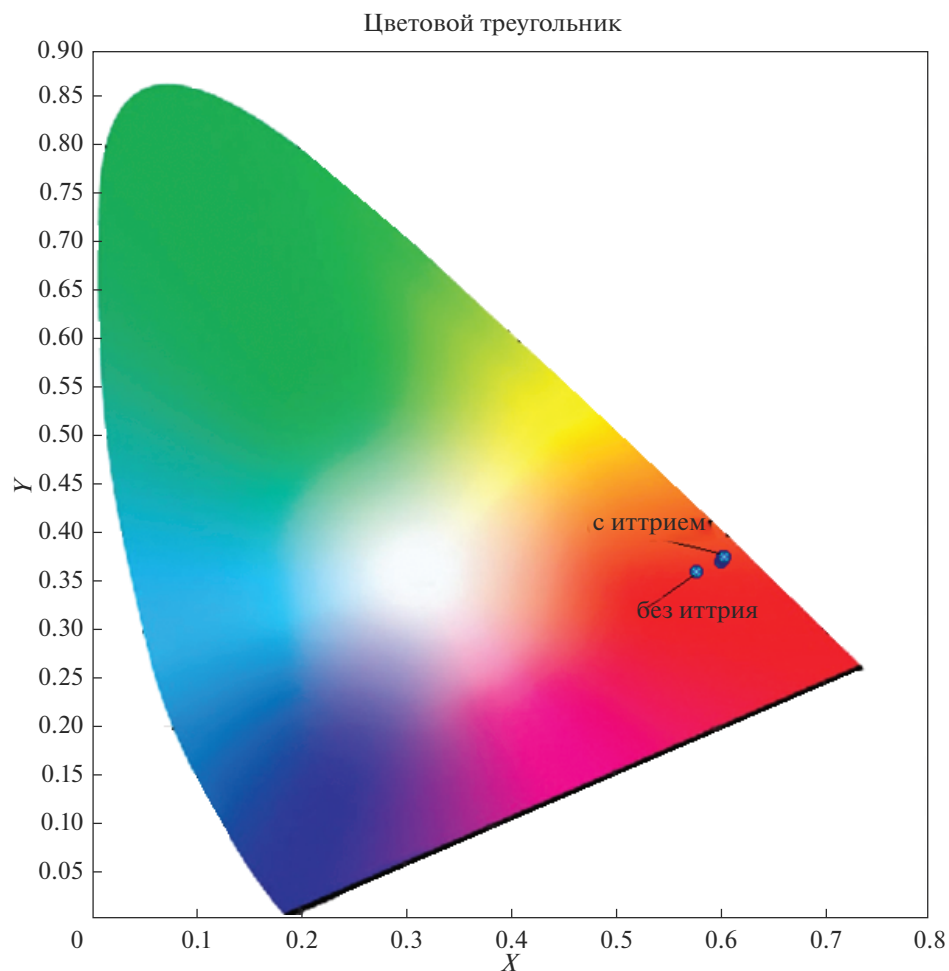


Рис. 3. Координаты цветности образцов.

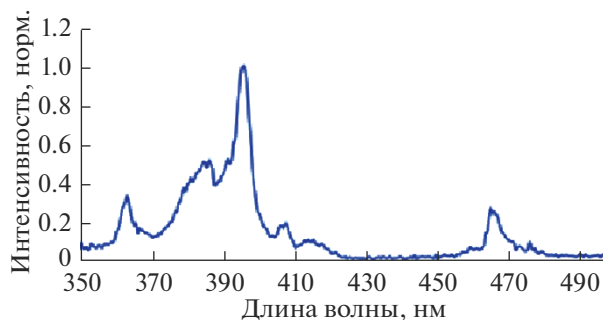


Рис. 4. Спектр возбуждения люминофора  $ZrO_2:0.05Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$ .

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции образцов  $ZrO_2:xY^{3+}, 0.15Eu^{3+}$  ( $x = 0-0.15$ ) после СВЧ-обработки. Из табл. 3 видно, что полуширина максимальной полосы (при 606 нм) и максимальная интенсивность спектров фотолюминесценции люминофоров растут при повышении концентрации иттрия от 0 до 10% и достигают своего максимума при 10% иттрия, и затем снижаются. Это коррелирует с увеличением среднего размера ОКР.

На спектрах люминесценции после СВЧ-обработки выявлены полосы при 581, 592, 606, 635, 653, 700 и 714 нм. Все они, кроме полосы 581 нм, относятся к переходам  $Eu^{3+}$  в кубическом  $ZrO_2$ . Полоса 581 нм, вероятно, относится к переходу  $Eu^{3+}$  в моноклинном  $ZrO_2$ , что указывает на его небольшое содержание в составе люминофоров. Полосы при 592 и 606 нм относят соответственно к  ${}^5D_0-{}^7F_1$  и  ${}^5D_0-{}^7F_2$  переходам. Полосы при 635 и 653 нм к  ${}^5D_0-{}^7F_2$  и  ${}^5D_0-{}^7F_3$ . Полосы 700 и 714 нм, появившиеся вследствие расщепления, можно отнести к  ${}^5D_0-{}^7F_4$  переходу  $Eu^{3+}$  в кубическом  $ZrO_2$ .

Результаты исследований показали, что наиболее яркое свечение дают люминофоры с добавками иттрия 5–10%. Уменьшение добавки до 2.5% ведет к снижению яркости в 2.3 раза по сравнению с 5%-ным образцом. Добавление иттрия больше 10% также не приводит к росту яркости по причине уменьшения среднего размера ОКР.

Координаты цветности люминофоров представлены на рис. 3 и в табл. 4. Видно, что с ведением иттрия цвет свечения образцов сдвигается в сторону больших значений  $x$  и  $y$ , что способствует улучшению цветопередачи источника света на его основе.

Спектр возбуждения люминофора  $ZrO_2:0.05Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$  представлен на рис. 4. На спектре видны полосы от 364 до 477 нм, соответствующие  $4f-4f$  переходам  $Eu^{3+}$  с максимумом возбуждения при 397 нм. Таким образом, данные люминофоры наиболее перспективны для применения вместе со светодиодным чипом, излучающим свет длиной волны 400 нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы люминофоры  $ZrO_2:0.15Eu^{3+}$  с добавками  $Y^{3+}$ , синтезированные с использованием СВЧ-воздействия. Установлена оптимальная концентрация вводимого в систему  $Y^{3+}$  (по яркостным показателям) – 5 мас. %. Люминофоры могут быть использованы в люминесцентных лампах и в светодиодах в качестве красной компоненты.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119022290092-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tamrakar R.K., Biseq D.P., Upadhyay K.* Photoluminescence behavior of  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  with variable concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  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 // *JJAP Conf. Proc.* 2016. P.011108-1–011108-6.
6. *Кескинова М.В., Верзунов П.П., Туркин И.А., Сычев М.М.* Активация  $\text{Zr}_{0.95-x}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2:\text{Eu}_x^{3+}$  термобработкой в электромагнитном поле микроволнового диапазона // *Физика и химия стекла*. Т. 45. № 6. С. 528–535.
7. *Stapper G., Bergnasconi M., Nicoloso N., Parinello M.* Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia // *Physics Reviews B*. 1999. V. 59. P. 797–790.
8. *Stefanovich E.V., Shluger A.L., Catlow C.R.* Theoretical study of the stabilization of cubic-phase  $\text{ZrO}_2$  by impurities // *Physics Reviews B*. 1994. V. 49. P. 11560–11575.
9. *Завадинский В.Г., Чибисов А.Н.* О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // *ФТТ* 48. 2006. P. 343. С. 343–347.
10. *Bugrov A.N., Smyslov R.Yu., Zavalova A.Yu., Kirilenko D.A., Pankin D.V.* Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphors synthesized under hydrothermal conditions // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9. № 3. P. 378–388.
11. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.