

Аннотация к работе «Синтез монодисперсных порошков $Y_2O_3:Eu$ методом высокотемпературного гидролиза при микроволновом воздействии».

студентки 2-го курса Е.А. Карпухиной

Основной целью работы являлась разработка простого в технологической реализации и экономичного метода синтеза монодисперсных порошков люминесцентных материалов на основе оксида иттрия, допированного ионами Eu^{3+} , с контролируемой микроструктурой и высокой интенсивностью люминесценции.

Объектом исследования в работе были твердые растворы на основе оксида иттрия, допированного ионами Eu^{3+} ($Y_{1-x}Eu_xO_3$, где $x = 0 - 0.05$).

Итогом работы стало:

- 1) создание методики синтеза монодисперсных порошков $Y_{1-x}Eu_xO_3$ ($x = 0 - 0.05$) с частицами заданного размера с использованием методики медленного гидролиза в присутствии мочевины при микроволновом нагревании с последующим высокотемпературным отжигом;
- 2) определение характера влияния условий синтеза, включая концентрацию исходного раствора, скорость охлаждения, температуру и продолжительность высокотемпературного отжига, на параметры распределения частиц получаемых порошков по размерам и интенсивность люминесценции образцов $Y_{1-x}Eu_xO_3$;
- 3) выявление линейной зависимости относительной интенсивности люминесценции синтезируемых порошков $Y_{1-x}Eu_xO_3$ от содержания иона допанта (x).

Сведения об авторе работы

Карпухина Евгения Александровна

Химический факультет Московского Государственного Университета им. Ломоносова,
2 курс

Научный руководитель: Ванецев Александр Сергеевич, старший научный сотрудник,
кандидат химических наук

Премии и награды

- 1) Городская олимпиада по химии для школьников г.Обнинск (2007, 11 класс), **1 место**
- 2) Калужская областная олимпиада школьников по химии (2008, 11 класс), **3 место**
- 3) Московская региональная олимпиада школьников по химии (2008, 11 класс), **1 место**
- 4) Премия губернатора Калужской области для школьников за 2008 г.
- 5) Грамота участника студенческой конференции ИОНХ РАН за 2009 г.

Отзыв научного руководителя

на работу студентки 2-го курса химического факультета МГУ Е.А. Карпухиной
«Синтез монодисперсных порошков $Y_2O_3:Eu$ методом высокотемпературного гидролиза
при микроволновом воздействии»

Работа Евгении Александровны Карпухиной посвящена актуальной проблеме создания новых эффективных и экономичных методов синтеза люминесцентных материалов с высокой интенсивностью люминесценции. В рамках работы Е.А. Карпухиной было проведено систематическое исследование влияния условий синтеза, включая концентрацию исходного раствора, скорость охлаждения, температуру и продолжительность высокотемпературного отжига, на параметры распределения частиц получаемых порошков по размерам и интенсивность их люминесценции. Другим важным результатом работы стало выявление линейной зависимости относительной интенсивности люминесценции от концентрации иона-допанта.

Следует отметить, что всю синтетическую часть работы, а также обработку результатов анализа образцов, Е.А. Карпухина проводила самостоятельно.

Как руководитель работы я считаю, что по объему проделанной работы и новизне полученных результатов данная работа Е.А. Карпухиной может быть представлена на конкурс работ на соискание премии имени члена - корреспондента РАН, профессора МГУ Н.Н.Олейникова за исследования в области химии твердого тела и наноматериалов.

09 сентября 2009 г.

с.н.с., к.х.н. А.С. Ванецев

Реферат работы

Студентки 213 группы Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова
Карпухиной Евгении Александровны

«Синтез монодисперсных порошков $Y_2O_3:Eu$ методом высокотемпературного гидролиза при микроволновом воздействии»

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. Ванецев А.С.

1. Введение

Разработка новых методов синтеза оксидных люминофоров с высокой эффективностью люминесценции является одним из важнейших этапов на пути к созданию ряда высокотехнологичных устройств, в том числе плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективных источников света нового поколения, термолюминесцентных дозиметров и т.д. Создание подобных устройств предъявляет строгие требования к функциональным характеристикам используемых при этом люминесцентных материалов, включая высокий квантовый выход люминесценции и заданное положение полос поглощения и испускания. Основными факторами, определяющими перечисленные характеристики, являются однородность распределения допирующего иона в матрице; химический состав матрицы, степень ее кристалличности и концентрация дефектов структуры.

Одними из самых перспективных и широко исследуемых люминесцентных материалов, отвечающих вышеперечисленным требованиям, являются активированные ионами Eu^{3+} порошки оксида иттрия ($Y_2O_3:Eu$). Привлекательность данных объектов заключается, во-первых, в спектральных особенностях люминесценции ионов Eu^{3+} , а именно в наличии узких и интенсивных полос испускания, положение которых слабо зависит от химической природы кристаллической матрицы, и, во-вторых, в высокой химической, термической и механической стабильности этих материалов.

Необходимо подчеркнуть, что для создания люминофоров оптимальными являются оксидные порошки, характеризующиеся очень узким распределением индивидуальных частиц по размерам, что обеспечивает однородность оптических характеристик конечного материала.

В последние годы активно ведутся исследования по разработке экономичных и эффективных методов синтеза высокодисперсных, слабоагрегированных порошков Y_2O_3 и, допированных РЗЭ, с контролируемым размером частиц, а также по ко-допированию

подобных соединений другими элементами с целью повышения квантового выхода люминесценции и/или изменения положения и ширины полос поглощения и испускания. При этом используются такие подходы как золь-гель синтез, термическое разложение аэрозолей, СВС, синтез в солевых матрицах, синтез в микроэмульсиях и т.д. Следует отметить, что перечисленные методы включают использование дорогостоящих реагентов и оборудования, что препятствует их практическому применению. Кроме того, зачастую данные подходы не обеспечивают получения конечного материала с высокой степенью морфологической и химической однородности.

Таким образом, основной целью настоящей работы являлась разработка простого в технологической реализации и экономичного метода направленного синтеза монодисперсных порошков люминесцентных материалов на основе оксида иттрия, допированного ионами Eu^{3+} , с контролируемой микроструктурой и высокой эффективностью люминесценции.

Работа выполнена в лаборатории Химической синергетики Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

2. Литературный обзор

2.1. Синтез монодисперсных порошков оксидных материалов.

Задачи, связанные с получением монодисперсных коллоидных частиц (т.е. частиц, одинаковых по размеру, форме и составу) и с контролем их формы, важны не только с фундаментальной точки зрения, но и в различных отраслях промышленности, включая получение катализаторов, высокоплотной керамики, красок, фотоэмульсий, лекарственных препаратов и т.д. Главным преимуществом монодисперсных частиц является однородность физико-химических свойств по объему образца, которая позволяет нам непосредственно сопоставлять свойства всего ансамбля со свойствами индивидуальной частицы и позволяет решать разнообразные фундаментальные проблемы физики и химии твердого тела, используя подобные порошки в качестве модельных объектов [1].

За последние десятилетия были достигнуты значительные успехи в области синтеза исследования систем монодисперсных частиц как в виде порошков, так и в виде коллоидных растворов. Пионерской работой в данном направлении является [2], посвященная синтезу галидов серебра медленным смешением реагентов. В работах [3] были разработаны методики синтеза широкого круга оксидных и гидроксидных порошкообразных материалов, однородных по микроморфологии, с использованием медленного гомогенного гидролиза водных и неводных растворов солей соответствующих металлов.

Теоретические аспекты определения условий формирования монодисперсных коллоидных частиц были рассмотрены в работах [4]. Для модельной системы, состоящей из растворителя и растворенного вещества C их можно сформулировать следующим образом:

1. Разделение процессов зародышеобразования и роста (агрегации) зародышей.

На рис. 1А представлена так называемая диаграмма ЛаМера. На первой стадии увеличивается концентрация растворенного вещества (мономеров), как, например, при медленном разложении инертного соединения, образующего мономеры, или при формировании труднорастворимых комплексов в качестве прекурсоров осадков или каким-либо иным способом. При таком состоянии осадок не выпадает. Когда концентрация растворенного вещества C достигает значения C^*_{\min} , начинается процесс зародышеобразования (стадия II). На этой стадии C какое-то время все еще увеличивается и затем уменьшается в результате расходования растворенного вещества на интенсивное зародышеобразование. Когда C снова достигает значения C^*_{\min} , зародышеобразование завершается. На последнем этапе процесса, до тех пор, пока концентрация растворенного

вещества не понизится до значения растворимости, близкому к C_s , происходит рост и агрегация сформированных зародышей (стадия III).

Если скорость зародышеобразования недостаточно высока и, таким образом, концентрация вещества C колеблется между C^*_{min} и C^*_{max} , одновременно с процессом зародышеобразования происходит заметный рост частиц и агрегация зародышей. В подобном случае невозможно формирования ансамбля монодисперсных частиц. Таким образом, определенное разделение стадий зародышеобразования и роста – первое необходимое условие для формирования одинаковых частиц.

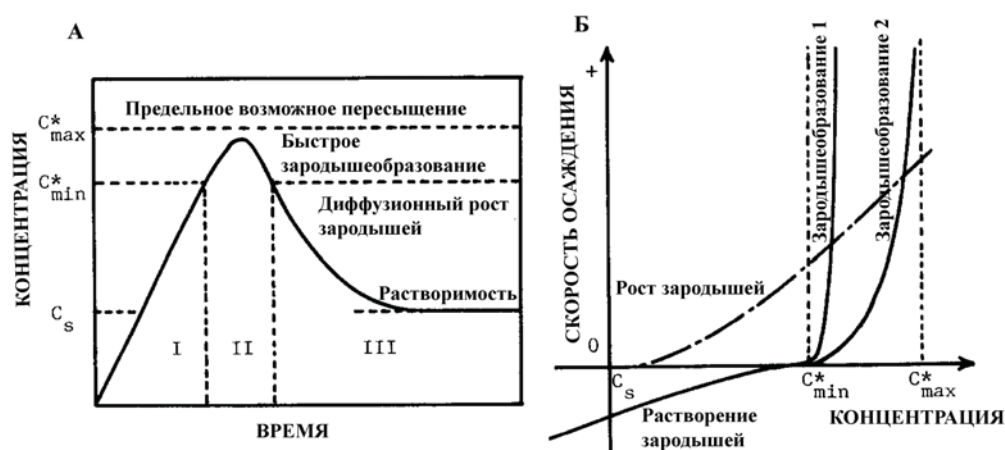


Рис. 1. Диаграмма ЛаМера и зависимости скоростей процессов зародышеобразования и роста зародышей от степени пересыщения.

На рис. 1Б представлен график зависимости скорости осаждения от концентрации вещества. Если скорость зародышеобразования увеличивается достаточно резко (Зародышеобразование 1), непосредственно после того, как C превышает C^*_{min} , и зависимость скорости роста от степени пересыщения достаточно полого, необходимое условие будет идеально выполняться. Не приходится и говорить, что самая идеальная ситуация – это сочетание сильной зависимости скорости зародышеобразования при пересыщении и низкой скорости роста. Вот почему скорости роста монодисперсных частиц обычно весьма низки.

Одним из альтернативных методов разделения стадий роста и зародышеобразования является введение в систему центров кристаллизации («seeding»), например, в работе [5] для синтеза золотых коллоидов в раствор мономера при относительно низком пересыщении ниже C^*_{min} вводили затравочные кристаллы Au.

По мнению [1], аналогичного эффекта можно добиться путем понижения pH при гидролизе ионов металлов, разбавления растворителем, добавления

комплексообразующего агента или быстрой смены температуры непосредственно после ограниченного зародышеобразования.

2. Предотвращение агрегации.

При контакте первичных частиц за счет контактной рекристаллизации возможно необратимое формирование агрегатов. В этом случае агрегация происходит с участием молекул растворителя выступающих в роли «катализатора» агрегации. Как правило, для приготовления монодисперсных частиц необходимо предотвращение агрегации.

1) Использование двойного электрического слоя. Наиболее распространенным приемом предотвращения агломерации осаждаемых частиц является создание на их поверхности двойного электрического слоя. В связи с этим, осаждение из гомогенного раствора, как правило, выполняется в области рН, далекой от точки нулевого заряда, и при низкой ионной силе.

2) Использование гелей. Если вслед за осаждением гелеобразного прекурсора следует зародышеобразование конечного продукта, можно ожидать, что все зародыши окажутся изолированными в сетке геля и, таким образом, агрегация будет подавлена.

Вторым важным аспектом при синтезе монодисперсных порошков является контроль формы частиц, поскольку именно она часто отвечает за свойства коллоидных частиц; например, за каталитическую активность, светочувствительность фотоплёнки, магнитные свойства и т.д. Растущие частицы состоят из двойной структуры - кристаллического центра, покрытого аморфной оболочкой (рис. 2). Толщина оболочки может колебаться от почти нулевой до полного радиуса и зависит от природы частиц и условий синтеза. Во всяком случае, ядра для кристаллизации должны быть распределены внутри аморфной оболочки частицы, пока она окончательно не сформирует поликристаллическую сферическую частицу [1].

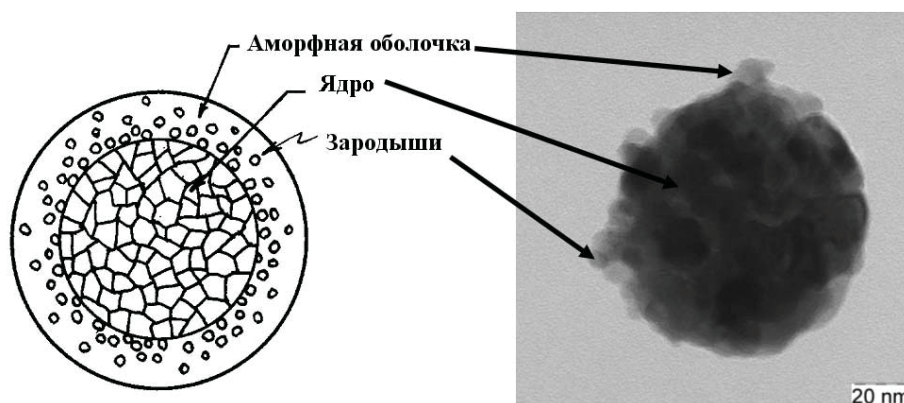


Рис. 2. Схема структуры сферического агрегата.

В работе [6] были синтезированы монодисперсные сферические частицы гидроксида хрома ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) путем гидролиза солей хрома в кислой среде. В дальнейшем аналогичным образом в гомогенных системах были синтезированы гидроксид алюминия [$\text{Al}(\text{OH})_3$, сферические частицы] [7], бемит [$\alpha\text{-AlOOH}$, кристаллические кластеры] [8], гематит [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, частицы с контролируемой формой] [9], основной сульфат железа [$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; кубические и сферические частицы] [10], рутил [TiO_2 ; сферические частицы] [11], основной сульфат тория [$\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; сферические частицы] [12], гидроксид галлия [$\text{GaO}(\text{OH})$, сферические частицы и стержни] [13], диоксид марганца [$\delta\text{-MnO}_2$] [14] и диоксид циркония [ZrO_2 ; сферические частицы] [15]. Большинство данных материалов было синтезировано при помощи нагревания разбавленных растворов ($10^{-4} \sim 10^{-2}\text{M}$) солей металлов от 50 до 150°C при низком значении pH ($1.0 \sim 4.0$) в течение нескольких часов или дней. В данном методе синтеза агрегация частиц предотвращается главным образом за счет двойного электрического слоя. Данные реакции протекают как правило с очень низкой скоростью. Таким образом, абсолютное стандартное отклонение гранулометрического состава остается приблизительно постоянным на всем протяжении процесса роста частиц, несмотря на то, что относительное стандартное отклонение по сравнению со средним радиусом частицы уменьшается. Низкое значение pH, используемое в этих процессах, очень важно для того, чтобы сохранить относительно низкое перенасыщение гидроксид ионами.

2.2. Люминофоры на основе оксидов РЗЭ.

Люминофоры, на основе индивидуальных и многокомпонентных оксидов, допированных ионами РЗЭ занимают особое место среди люминесцентных материалов, главным образом благодаря высокой эффективности люминесценции, обусловленной особенностями генерации света в подобных материалах, и высокой химической и термической стабильности [16]. Среди используемых для получения порошков указанных люминофоров методов синтеза следует отметить золь-гель процесс [17], метод термического разложения аэрозолей [18], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [19] и технологию химического осаждения из газовой фазы [20]. Следует отметить, что все перечисленные методы требуют использования дорогостоящей аппаратуры и/или значительных энергозатрат.

Одними из наиболее перспективных и широко изучаемых люминофоров являются порошки оксидов иттрия и циркония, допированных Eu^{3+} . Только за последние 10 лет опубликовано более тысячи статей, посвященных разработке новых методов синтеза данных материалов и исследованию их функциональных характеристик [21]. Помимо

традиционного применения материалов на основе $Y_2O_3:Eu$ в качестве люминофора красного свечения для электронно-лучевых дисплеев [22], в последнее время в ряде работ рассматривается возможность применения данного материала для создания дисплеев на основе эффекта автоэлектронной эмиссии [23], тонкопленочных электролюминесцентных устройств [24], а также источников света нового поколения [25].

$Y_2O_3:Eu$ является серьезным конкурентом «красного» ванадатного люминофора. Его основное преимущество перед $YVO_4:Eu$ состоит в более высокой энергетической эффективности люминесценции и значительно более высокой светоотдаче. Световой эквивалент излучения $Y_2O_3:Eu$ при катодном возбуждении более чем в 3 раза выше, чем у $ZnS\cdot CdS\cdot Ag$, что вполне компенсирует меньшую энергетическую эффективность первого. Яркость люминесценции $Y_2O_3:Eu$ линейна в широком диапазоне плотностей возбуждающего тока. По сравнению с $YVO_4:Eu$, излучение $Y_2O_3:Eu$ является более оранжевым, поэтому применение его в качестве красной компоненты приводит к некоторому ухудшению передачи красных цветов. При этом, однако, увеличение яркости белого поля достигает 33%. Цвет катодолюминесценции $Y_2O_3:Eu$ можно сделать более красным, увеличив концентрацию Eu , но при повышении концентрации Eu наблюдается концентрационное тушение. В качестве недостатков люминофора $Y_2O_3:Eu$ можно отметить его низкую гидролитическую стойкость и более высокую стоимость, по сравнению с $YVO_4:Eu$.

В последнее время в качестве красной компоненты для цветного телевидения был разработан люминофор $Y_2O_2S:Eu$. Наиболее интенсивными в спектре катодолюминесценции этого люминофора являются линии около 616 и 626 нм. Цвет и яркость свечения $Y_2O_2S:Eu$ зависят от концентрации Eu . Максимальная яркость достигается при 0,5 мол. % Eu . При низких концентрациях Eu цвет излучения люминофора $Y_2O_2S:Eu$ оранжевый; при концентрациях выше 0,4 мол. % - красный, причем он незначительно меняется с дальнейшим увеличением содержания Eu в люминофоре. Длительность послесвечения при спаде яркости свечения до 10% составляет 175 мкс. Насыщения яркости при увеличении плотности возбуждающего тока до 10 мкА/см² у люминофора нет. Замена $YVO_4:Eu$ на $Y_2O_2S:Eu$ увеличивает яркость свечения в белом свете по меньшей мере на 35-40%, при этом улучшается цветопередача, а отношения токов лучей «синего», «зеленого», и «красного» электронных прожекторов кинескопа приближаются к 1. Следует также отметить высокую гидролитическую стабильность оксисульфидного люминофора [22].

В работе [23] был проведен синтез частиц $Y_2O_3:Eu$ сферической формы методом пиролиза аэрозолей смеси соответствующих нитратов в трубчатой печи при температурах

900 и 1200°C. Концентрация допанта (Eu^{3+}) составляла 7 моль.%, что является по мнению авторов оптимальной величиной для электролюминесцентных приложений. Размер синтезированных частиц составил 1-3 мкм (рис. 3). Из полученных частиц в смеси 0.2 масс.% WO_3 (также в виде высокодисперсного порошка) методом электрофоретического осаждения были созданы покрытия на подложках из допированного индием оксида олова, использованные в дальнейшем в качестве анода электролюминесцентной ячейки. Частицы триоксида вольфрама были введены для снижения сопротивления получаемых покрытий.

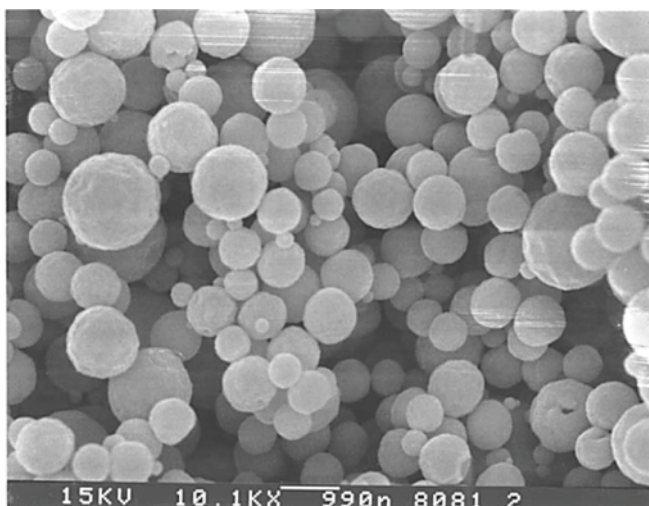


Рис. 3. Частицы $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, синтезированные пиролизом аэрозолей.

В статье отмечается нестабильность интенсивности люминесценции и, соответственно, получаемого при облучении синтезированного покрытия изображения, что, по всей видимости, обусловлено накоплением статического заряда на поверхности частиц $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ при облучении электронами (рис. 4). Данная гипотеза была подтверждена исследованием интенсивности люминесценции покрытия при заданном напряжении анода и управляющего электрода. Можно заключить, что удельное сопротивление люминесцентного экрана является одним из решающих факторов получения устойчивого изображения на экране дисплея. Чтобы предотвратить накопление заряда величина удельного сопротивления должна быть достаточно низкой. В связи с этим необходимо разработать соответствующие эффективные методики покрытия частиц люминофора слоем проводящего вещества, которое будет как можно меньше снижать эффективность люминесценции люминофора в течение продолжительного облучения электронами. В заключении в статье отмечается, что для создания пригодных для коммерческого использования люминесцентных покрытий полученные в работе характеристики недостаточны и необходимо дополнительно повысить эффективность люминесценции и снизить проводимость слоя люминофора.

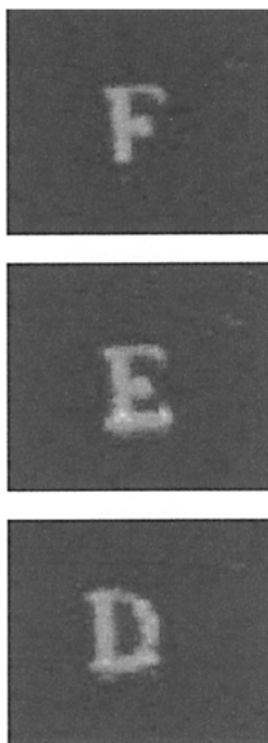


Рис. 4. Электрولюминесцентные покрытия из частиц $Y_2O_3:Eu$.

С помощью усовершенствованного золь-гель метода внутри наноканалов образцов пористого анодированного оксида алюминия были успешно синтезированы крупные нанотрубки. В этом методе нитрат иттрия, нитрат европия и мочевины использовались в качестве прекурсоров; нитрат иттрия и нитрат европия являлись источниками ионов иттрия и европия. Осаждение происходило вследствие повышения pH среды за счет гидролиза мочевины. Оказалось, что синтезированные нанотрубки $Y_2O_3:Eu$ представляют собой поликристаллы кубической сингонии. Наружный диаметр нанотрубок составляет 50-80 нм, а толщина стенок – около 5 нм (рис. 5). Пики испускания синтезированных нанотрубок $Y_2O_3:Eu$ шире, чем пики крупнокристаллического образца $Y_2O_3:Eu$, что по всей видимости связано с увеличением соотношения поверхность/объем в нанотрубках и связанного с ним снижения степени кристалличности образца (рис. 6) [26].

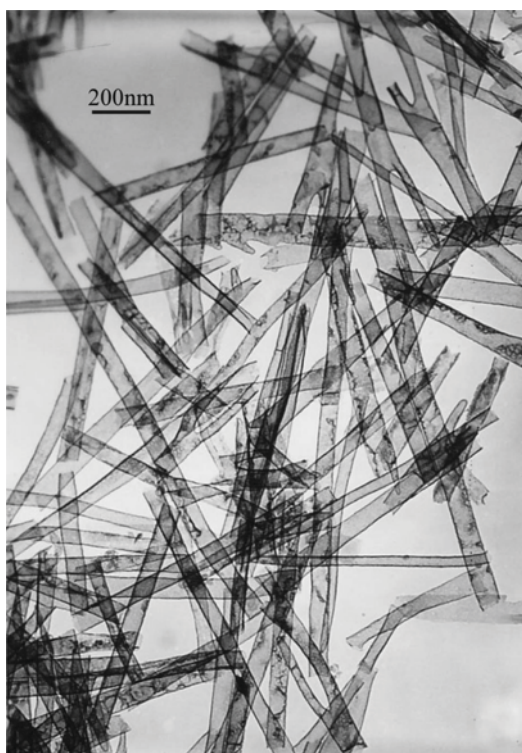


Рис. 5. Нанотрубки $Y_2O_3:Eu$, синтезированные в каналах золь-гель методом.

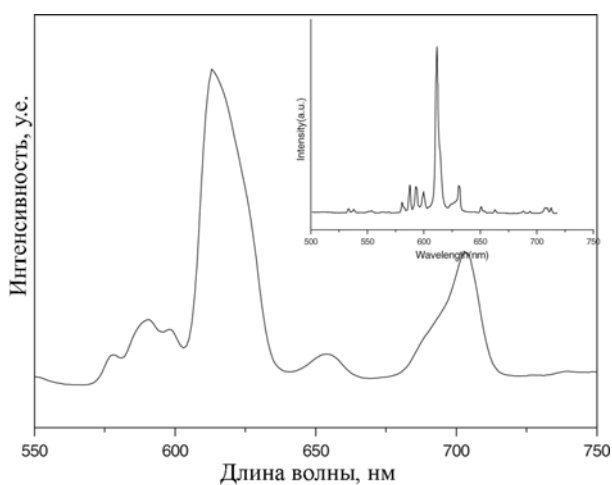


Рис. 6. Люминесцентные характеристики нанотрубок $Y_2O_3:Eu$.

Эффективность люминесценции оксидных материалов, допированных РЗЭ, во многом зависит от концентрации и гомогенности распределения допанта, а также от химической природы и степени кристалличности матрицы. В связи с этим чрезвычайно актуальным является использование микроволновой обработки для синтеза подобных материалов. Следует отметить, что работы, посвященные использованию микроволнового воздействия для синтеза оксидных люминофоров на основе оксидов иттрия и циркония, носят единичный характер и посвящены твердофазному синтезу указанных соединений.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Eu$ и $Y_2O_3:Eu, Yb$

В качестве исходных использовали следующие реагенты: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) и $(NH_2)_2CO$ (ч.). Для синтеза Y_2O_3 в водные растворы $Y(NO_3)_3$ (0.005, 0.01, 0.03, 0.05 и 0.1M) добавляли мочевины в мольном соотношении 1:5. Для синтеза $Y_2O_3:Eu(Yb)$ готовили растворы, содержащие $Y(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$ ($Yb(NO_3)_3$) в мольном соотношении 39:1, 99:1 или 199:1 (2.5, 1 и 0.5 моль.%), так, чтобы суммарная концентрация ионов Y^{3+} и Eu^{3+} (Yb^{3+}) в растворе составляла 0.01, 0.03 или 0.05M. Растворы (500 мл) нагревали в инверторной микроволновой печи Panasonic (выходная мощность 150 Вт, частота излучения 2,45 ГГц) до кипения и выдерживали при кипении в течение 3 часов.

Полученные осадки центрифугировали (8000 об/мин), многократно промывали дистиллированной водой, высушивали при 60°C в сушильном шкафу в течение 12 часов, а затем отжигали в муфельной печи при 700°C/900°C в течение 2, 5 или 10 часов. Для образца $Y_{1.98}Eu_{0.02}O_3$ была отдельно проведена серия экспериментов по отжигам при температурах 300, 400, 500 и 600°C в течение 2 часов.

3.2. Физико-химические методы исследования синтезированных образцов

3.2.1. Рентгенофазовый и рентгенографический анализы

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «Rigaku D/MAX 2500» (CuK_{α} -излучение) при скорости вращения гониометра 1-2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения размера областей когерентного рассеяния (ОКР). Для определения величин общих уширений дифракционных максимумов проводили их математическое описание функцией Лоренца:

$$y(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\omega}{4(x - x_0)^2 + \omega^2}, \quad (4)$$

где A – площадь под пиком, ω – ширина на полувысоте, x_0 – положение центра пика.

Величина физического уширения рассчитывалась по формуле (3.2):

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_{\Sigma}^2 - s^2}, \quad (5)$$

где s – инструментальное уширение ($0,09 \pm 0,01^\circ 2\theta$). В качестве эталонного образца для определения инструментального уширения использовали монокристаллический сапфир. Расчет значения размеров областей когерентного рассеяния проводили по формуле Шерера:

$$D, \text{нм} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (6)$$

где K – фактор формы частиц (принимался равным 1), λ – длина волны рентгеновского излучения (0,154056 нм), β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан), θ – положение дифракционного пика. Относительная погрешность определения размеров ОКР составила 10%.

3.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Для анализа микроморфологии полученных порошков оксида иттрия методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали электронный микроскоп Leo Supra 50 VP (диапазон увеличений $\times 5000$ – $\times 200000$) при ускоряющем напряжении 1-10 кВ. Для обеспечения эффективного стока заряда с поверхности образца на поверхность образцов напыляли углерод.

3.2.3. Низкотемпературная адсорбция азота

Измерения удельной площади поверхности порошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализаторов Сорбтометр-М и АТХ-06 (в качестве газа-носителя использовали гелий марки А). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе азота при температурах 50-200°C в течение 30-120 минут. Масса использованных навесок составляла 100-500 мг. Сорбцию азота проводили при -196°C, десорбцию – при -50°C. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра, температуру которого поддерживали равной 45.00°C. Величину удельной сорбции азота измеряли при его парциальных давлениях 0.05–0.40 (8 точек), затем из на основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности порошка с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 6 точкам (0.05–0.30).

3.2.4. Фотолюминесцентная спектроскопия

Измерения фотолюминесцентных (ФЛ) свойств полученных образцов проводили на фотолюминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу, для монохроматизации как падающего на образец, так и испущенного света использовали дифракционные решетки. Фильтров подавления кратных отражений не использовали, и для подавления последних (особенно кратных отражений высокоинтенсивного возбуждающего излучения) использовали фильтры, отсекающие излучение с длиной волны менее 290, 350, 390, 430 и 515 нм. Регистрацию испущенного

излучения проводили с помощью фотоумножителя при напряжении на нем 650 В. Твердофазные образцы наносили на медный держатель, для подавления паразитного излучения использовали фильтр UG-5. Съемку производили в двух режимах: сканирование по спектру испускания (при фиксированной длине волны возбуждения) и сканирование по спектру возбуждения (варьировали длину волны возбуждения и регистрировали изменение интенсивности испускания света с фиксированной длиной волны). Длина волны возбуждающего излучения составляла 200-450 нм, испущенное излучение регистрировали в диапазоне 350-900 нм. Вследствие проявления кратных отражений для получения полного спектра фотолюминесценции проводили съемку с использованием нескольких фильтров (например, 290 и 430 нм или 350 и 430 нм), после чего объединением участков, свободных от кратных отражений, получали полный спектр испускания в диапазоне 350-860 нм.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Фазовый состав синтезированных образцов

По данным рентгенофазового анализа было установлено, что образцы после осаждения являются рентгеноаморфными. После отжига при 700°C все синтезированные образцы представляют собой однофазный Y_2O_3 при этом в случае образцов $Y_{1.95}Eu_{0.05}O_3$ наблюдается сдвиг дифракционных максимумов, соответствующий по литературным данным вхождению 2.5 моль.% допирующего иона (рис. 7). В случае образцов $Y_{1.98}Eu_{0.02}O_3$ и $Y_{1.99}Eu_{0.01}O_3$ также наблюдается некоторое смещение дифракционных максимумов, однако количественно оценить степень вхождения по данным РФА в данном случае не представляется возможным в связи с тем, что смещение пиков по порядку величины уже приближается к уровню фонового шума.

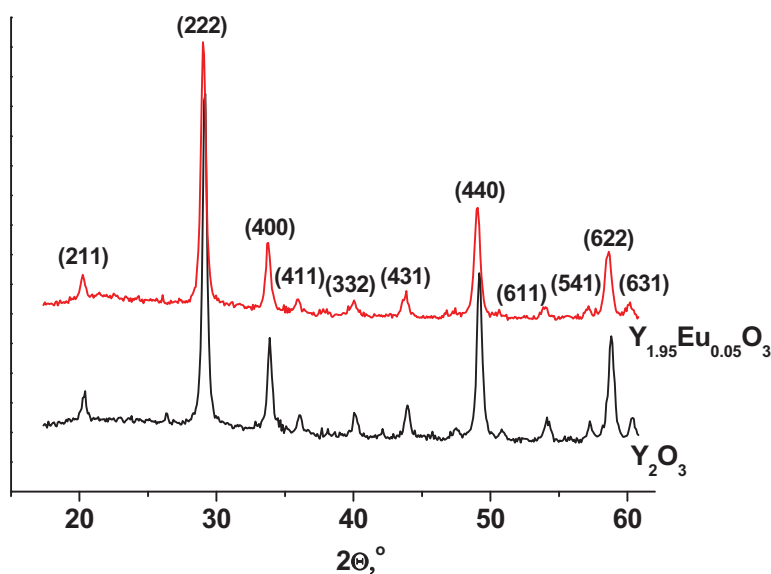
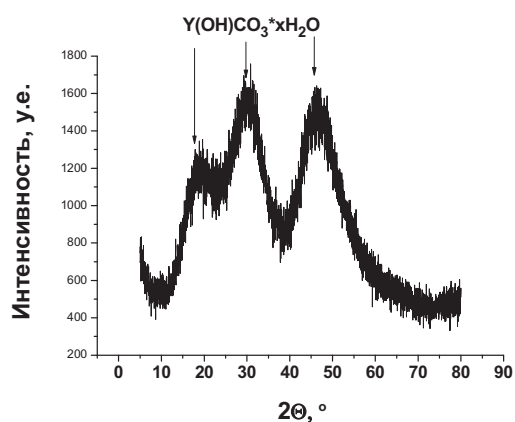


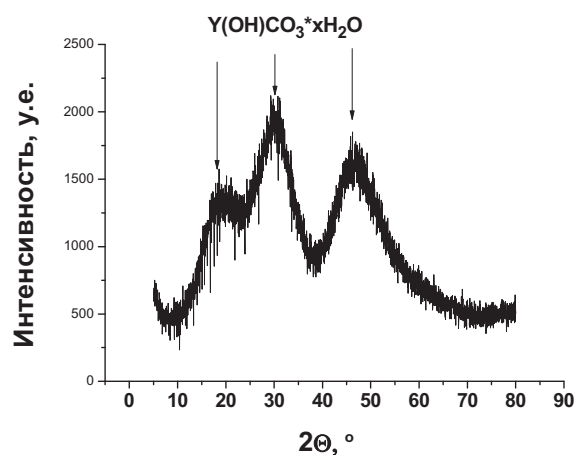
Рис. 7. Сравнение рентгенограмм чистого оксида иттрия и оксида иттрия, допированного европием (2.5 моль.%).

Исследование процессов формирования оксидной фазы в ходе термического разложения при разных температурах (рис. 8) позволило установить при отжиге при 300-400°C происходит кристаллизация гидроксокарбоната иттрия состава $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$. По литературным данным данная фаза характеризуется переменным составом по кристаллизационной воде [27]. При повышении температуры происходит постепенное разложение гидроксокарбоната сначала до оксокарбоната (500°C), а затем и до оксида (600-700°C). Следует отметить, что при отжиге ниже 700°C в образце наблюдаются примесные фазы и, таким образом, данная температура является минимальной для синтеза

однофазных образцов оксида иттрия с использованием предложенной методики. В дальнейшем в работе анализируются образцы, подвергнутые отжигу при 700 или 900°C.



А)



Б)

В)

Г)

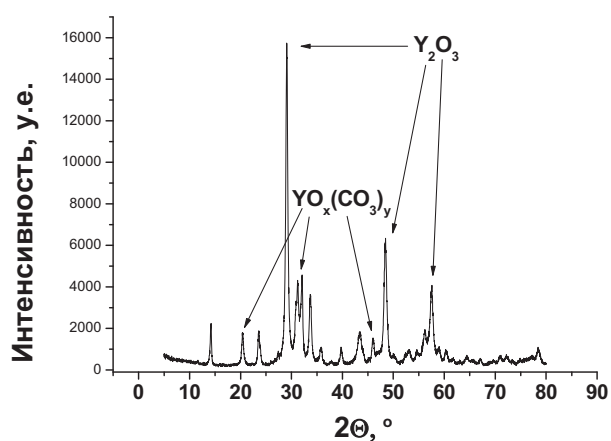
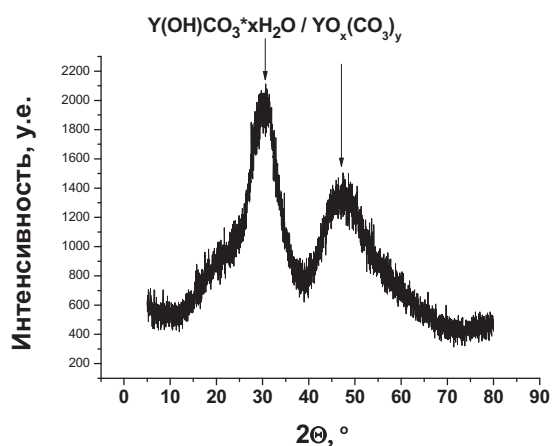


Рис. 8. Данные РФА для образцов, отожженных при различных температурах (А – 300°C, Б – 400°C, В – 500°C, Г – 600°C).

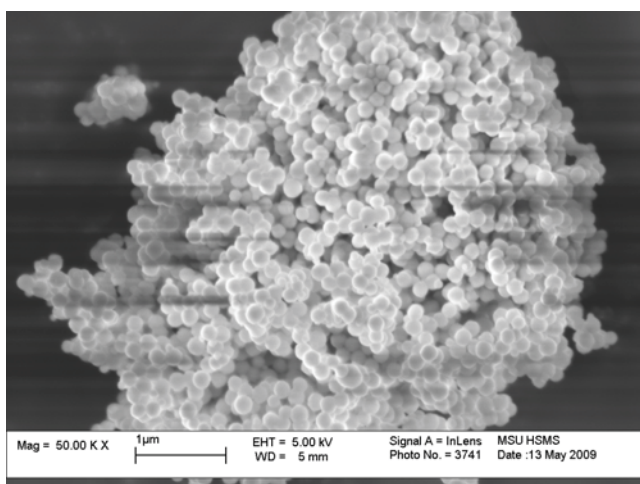
4.2. Влияние параметров синтеза на микроморфологию и люминесцентные характеристики синтезированных оксидных порошков

4.2.1. Влияние концентрации исходного раствора

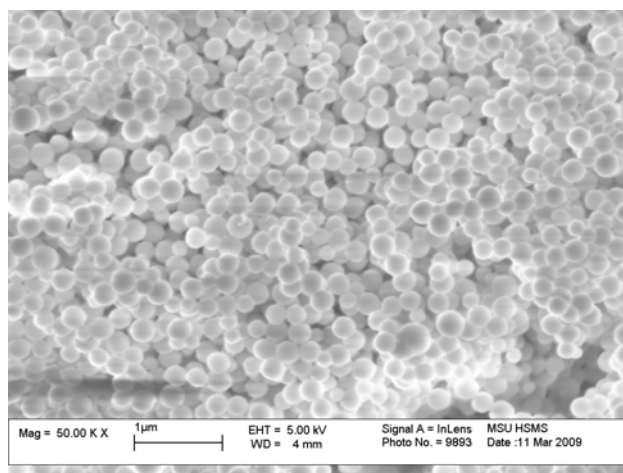
Как видно из данных растровой электронной микроскопии (рис. 9) при увеличении концентрации исходного раствора происходит закономерный рост размеров агрегатов сферической формы, что хорошо соответствует теоретическим представлениям о закономерностях формирования монодисперсных агрегатов [1]. На рисунке представлены данные для образца $Y_{0.99}Eu_{0.01}O_3$, однако данная закономерность сохраняется для всех исследованных в работе образцов, что свидетельствует о слабом влиянии допирующего

иона на процессы формирования монодисперсных частиц. В настоящей работе были исследованы концентрации 0.01, 0.03 и 0.05M, поскольку, как было показано в работе [28], дальнейшее увеличение концентрации исходного раствора приводит к нарушению монодисперсности формирующихся агрегатов в связи с увеличением скорости роста формирующихся частиц (см. модель ЛаМера на рис. 1).

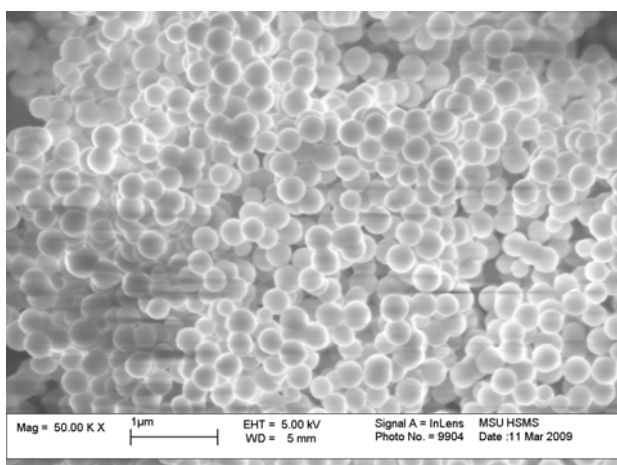
Для $Y_{0.99}Eu_{0.01}O_3$ была исследована зависимость интенсивности люминесценции конечных оксидных порошков от концентрации исходного раствора (рис. 10). Было показано, что абсолютное значение интенсивности люминесценции для линии 610 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ для иона Eu^{3+}) снижается с увеличением концентрации исходного раствора. Данный факт по всей видимости объясняется увеличением размера частиц и соответственно уменьшением их поверхности (подтверждается данными низкотемпературной адсорбции азота), что закономерно сказывается на суммарной интенсивности излучения.



А)



Б)



В)

**Средний размер частиц и
среднестатистическое отклонение:**

А – 145 ± 25 нм

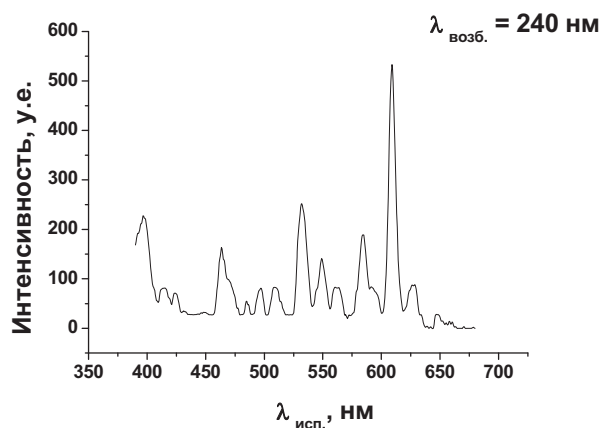
Б – 200 ± 40 нм

В – 260 ± 40 нм

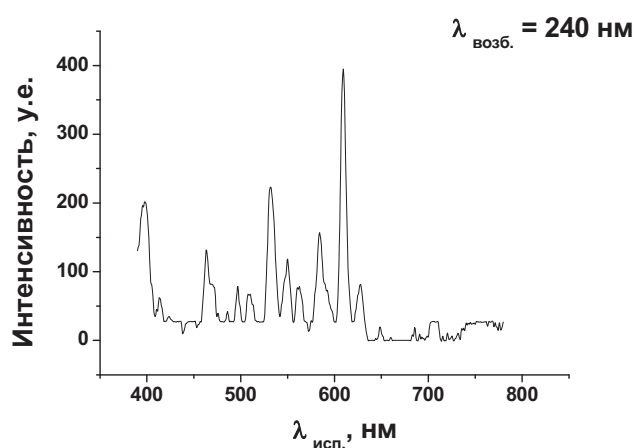
Рис. 9. Микроморфология частиц $Y_{0.99}Eu_{0.01}O_3$, полученных из растворов различных концентраций (А – 0.01M, Б – 0.03M, В – 0.05M).

Следует отметить, что данный метод сравнения интенсивности люминесценции характеризует скорее состояние поверхности, нежели эффективность свечения, поскольку во многом абсолютная интенсивность люминесценции зависит от таких параметров как масса навески образца, горизонтальность и гладкость поверхности, внутреннее поглощение и т.д. В связи с этим для более достоверной оценки эффективности люминесценции нами была использована величина отношения интенсивностей люминесценции при 610 и 596 нм (соответственно переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ для иона Eu^{3+}). Как видно из рис. 10Г эта величина также уменьшается по мере увеличения концентрации исходного раствора.

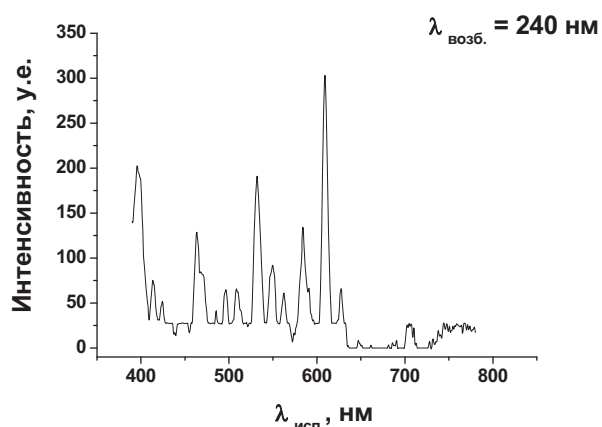
А)



Б)



В)



Г)

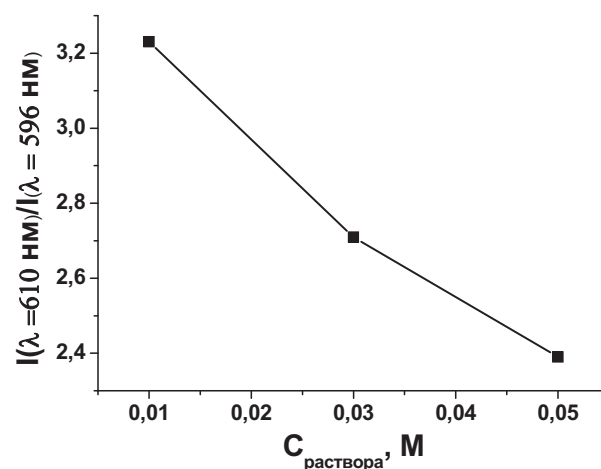


Рис. 10. Люминесцентные характеристики порошков $\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{O}_3$, полученных из растворов различных концентраций (А – 0.01М, Б – 0.03М, В – 0.05М)

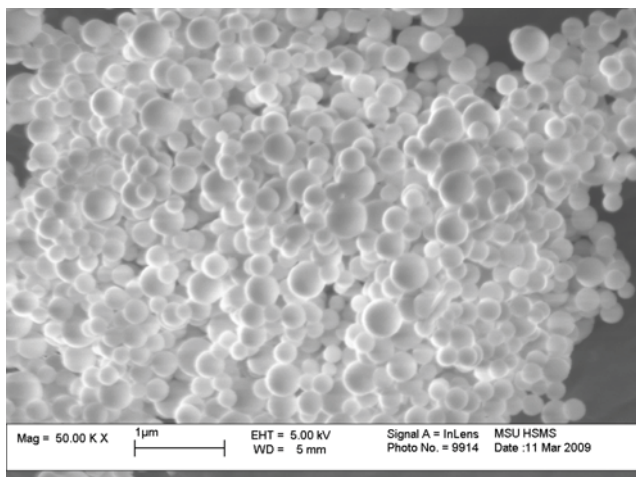
Таким образом, можно сделать вывод о том, что изменением концентрации исходного раствора можно направленно формировать монодисперсные порошки с частицами заданного размера.

4.2.2. Влияние процедуры охлаждения

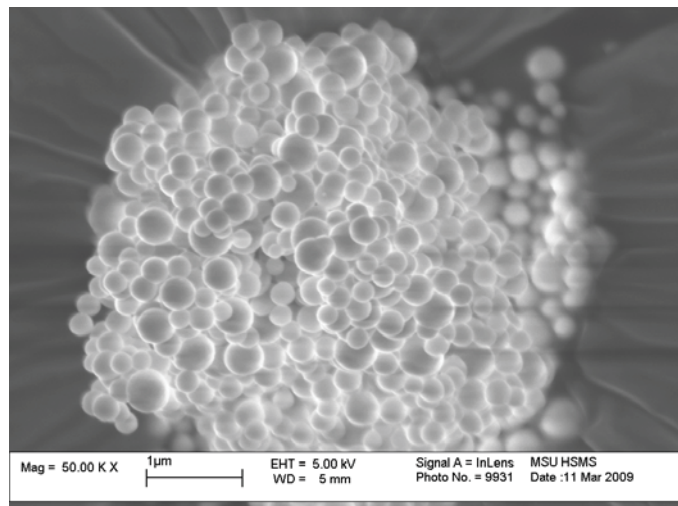
В работах, посвященных синтезу монодисперсных порошков с использованием медленного гомогенного гидролиза неоднократно отмечалось [1, 26], что для формирования ансамбля частиц, характеризующегося узким распределением по размерам, крайне важны параметры нагревания и охлаждения системы, поскольку именно скорость нагревания и охлаждения, а также наличие или отсутствие температурных градиентов определяют параметры распределения формирующихся частиц по размерам. В данной работе было проведено исследование влияния скорости охлаждения на микроморфологию формирующихся агрегатов. Для этого после 3-х часовой микроволновой обработки раствор концентрации 0.03М с соотношением $Y^{3+}:Eu^{3+} = 99:1$ (на состав $Y_{1.98}Eu_{0.02}O_3$): 1) закаливали в емкость с 2 л дистиллированной воды при комнатной температуре и центрифугировали, 2) центрифугировали горячим и 3) охлаждали на воздухе и выдерживали при комнатной температуре в течение суток.

Как видно из данных РЭМ (рис. 11), скорость охлаждения оказывает существенное влияние на параметры распределения частиц по размерам. Результаты расчетов свидетельствуют о том, что более быстрое охлаждение способствует формированию несколько более мелких частиц, которые, однако, характеризуются более широким распределением по размерам. Поскольку процесс осаждения строго говоря не завершается в момент выключения микроволновой печи, большой разброс частиц по размерам при быстром охлаждении может быть объяснен неравновесностью условий на последнем этапе процесса осаждения. В то же время при охлаждении на воздухе и длительном выдерживании раствора перед центрифугированием удастся сформировать ансамбль гораздо более монодисперсных частиц, однако по-видимому благодаря созреванию этих частиц за счет питающей среды в ходе медленного охлаждения формируются несколько более крупные частицы. Анализ люминесцентных характеристик синтезированных порошков показал, что скорость осаждения не оказывает на них сколько-нибудь существенного влияния.

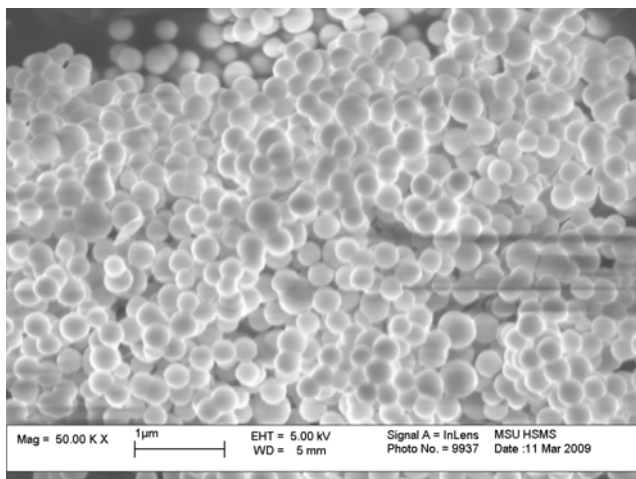
A)



Б)



В)



Средний размер частиц и

среднестатистическое отклонение:

А – 200 ± 55 нмБ – 220 ± 55 нмВ – 250 ± 35 нм

Рис. 11. Микроморфология частиц $Y_{1.98}Eu_{0.02}O_3$, полученных с использованием различных методик охлаждения (А – закалка, Б – горячее центрифугирование, В – выдерживание в течение суток).

4.2.3. Влияние уровня допирования

Хорошо известно, что концентрация допирующего иона (Eu^{3+}) оказывает огромное влияние на люминесцентные характеристики конечного материала. Поскольку для иона европия характерно концентрационное тушение люминесценции, нецелесообразно допировать матрицу значительным (>5 моль.%) количествами Eu^{3+} . С другой стороны при низкой (менее 0.1 моль.%) концентрации активного иона не происходит эффективного разгорания люминесценции. В данной работе была проведена серия экспериментов по исследованию зависимости интенсивности люминесценции от содержания в материале Eu^{3+} . Для этого из растворов одинаковой концентрации (0.03 М) были синтезированы порошки $Y_{1.99}Eu_{0.01}O_3$, $Y_{1.98}Eu_{0.02}O_3$ и $Y_{1.95}Eu_{0.05}O_3$. Поскольку очевидно, что столь

незначительные вариации состава не будут оказывать заметного влияния на микроморфологию синтезированных порошков, было решено сосредоточиться на исследовании их люминесцентных характеристик (рис.12). Как видно из данных люминесцентной спектроскопии введение 2.5 моль.% ионов европия в решетку оксида иттрия приводит к значительно более высокой интенсивности люминесценции, по сравнению допированием 0.5 и 1 моль.% Eu^{3+} . Это особенно ярко проявляется при расчете относительной интенсивности люминесценции, которая в данном диапазоне характеризуется линейной зависимостью от уровня допирования оксида иттрия ионами европия. Данный результат свидетельствует о том, что при уровнях допирования до 2.5 моль.% еще не происходит концентрационного тушения центров люминесценции.

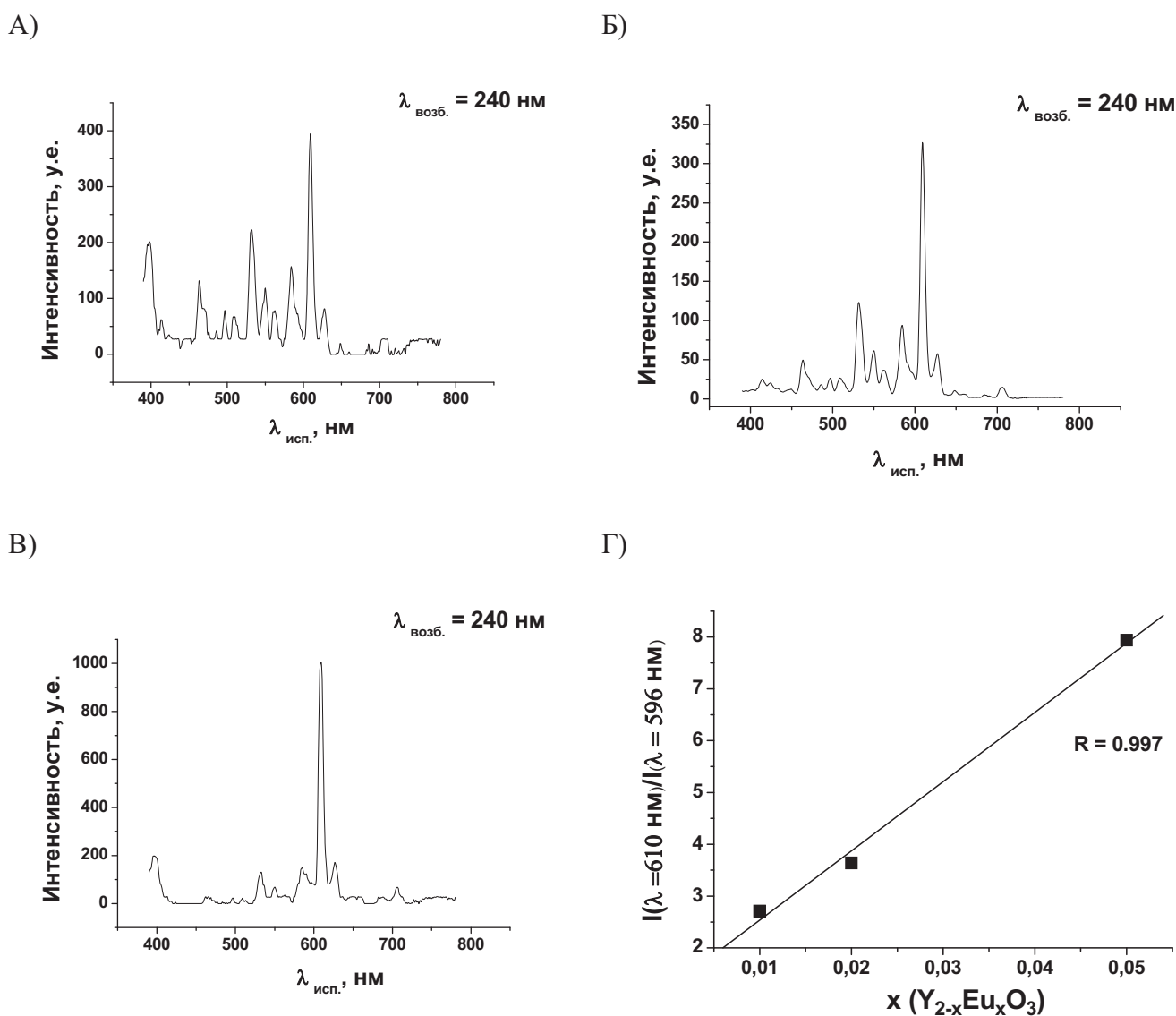


Рис. 12. Люминесцентные характеристики порошков оксида иттрия с различным уровнем допирования (А – $\text{Y}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{O}_3$, Б – $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{O}_3$, В – $\text{Y}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_3$).

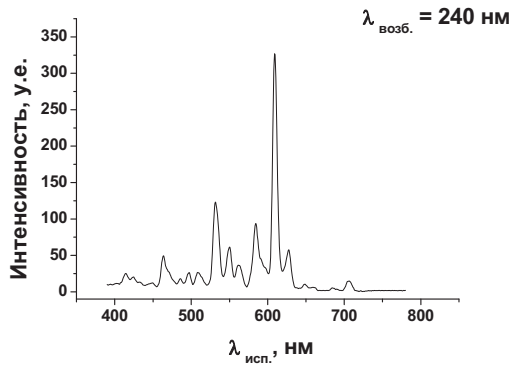
Также в рамках данного раздела экспериментальных исследований был проведен синтез образцов $Y_{1.97}Eu_{0.02}Yb_{0.01}O_3$ из растворов с концентрациями 0.01, 0.03 и 0.05М с целью изучения влияния добавки иттербия на люминесцентных характеристики синтезируемых порошков. К сожалению, данные люминесцентной спектроскопии свидетельствуют только о снижении интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} при введении ионов иттербия. Охарактеризовать же собственную люминесценцию ионов Yb^{3+} в рамках настоящей работы не представлялось возможным в связи с приборными ограничениями (основная линия испускания ионов Yb^{3+} расположена в районе 1000 нм, а рабочий диапазон используемого люминесцентного спектрометра – 350-900 нм).

4.2.4. Влияние температуры и продолжительности отжига

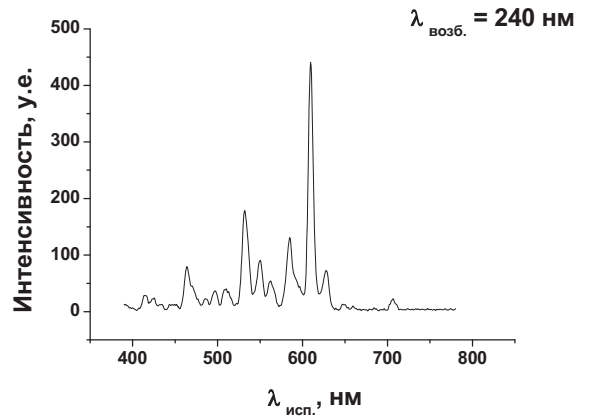
Увеличение степени кристалличности оксидной матрицы в большинстве случаев приводит к увеличению интенсивности люминесценции за счет более упорядоченной координации центров люминесценции в кристаллической решетке матрицы. В связи с этим было проведено исследование влияния продолжительности и температуры отжига на люминесцентных характеристики синтезированных материалов. Для этого была проведена серия экспериментов по отжигу образца $Y_{1.98}Eu_{0.02}O_3$, синтезированного из раствора концентрации 0.03 М при температуре 700°C в течение 2, 5 и 10 часов и при температуре 900°C в течение 2 часов.

Результаты люминесцентной спектроскопии свидетельствуют о том, что увеличение продолжительности отжига оказывает положительное влияние на интенсивность люминесценции, однако существенно более важным фактором оказывается температура отжига (рис. 13). Повышение температуры с 700 до 900°C приводит к росту абсолютного значения интенсивности люминесценции практически в три раза. Следует отметить, что увеличение температуры отжига может также привести к припеканию и срастанию частиц и, таким образом, нарушению монодисперсности системы. В связи с этим использование более высоких ($\geq 1000^\circ\text{C}$) температур для термической обработки материалов по всей видимости нецелесообразно.

Чрезвычайно неожиданным результатом является практически полное отсутствие влияния температуры и продолжительности отжига на отношение интенсивностей люминесценции при 610 и 596 нм (рис. 14). Данный результат косвенно свидетельствует о том, что эффективность свечения люминесцентных центров не изменяется при отжиге, т.е. фактически увеличивается только число «работающих» центров. Тем не менее, для окончательных выводов по данному вопросу необходимо проведение дополнительных исследований в более широком интервале температур и длительностей отжига.

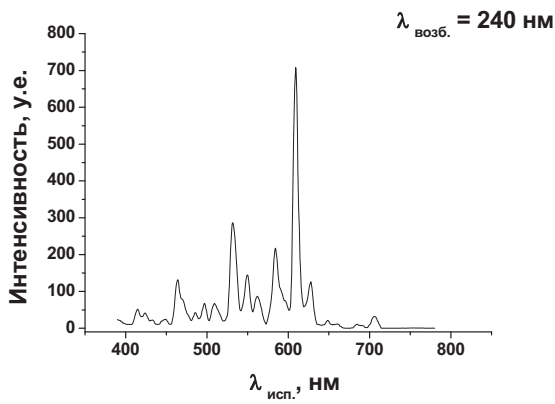


А)



Б)

В)



Г)

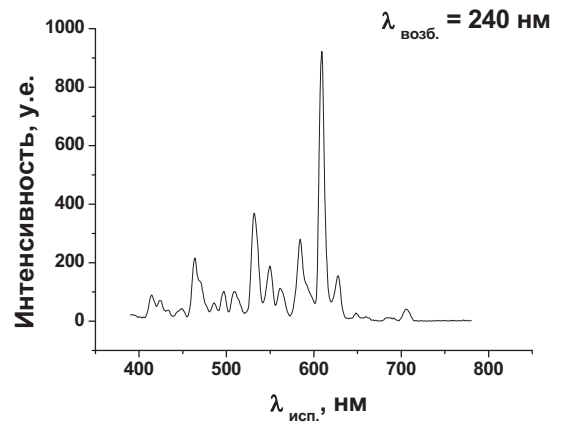


Рис. 13. Зависимость абсолютной интенсивности люминесценции от температуры и продолжительности отжига (А – 700°/2 часа, Б – 700°/5 часов, В – 700°/10 часов, Г – 900°/2 часа).

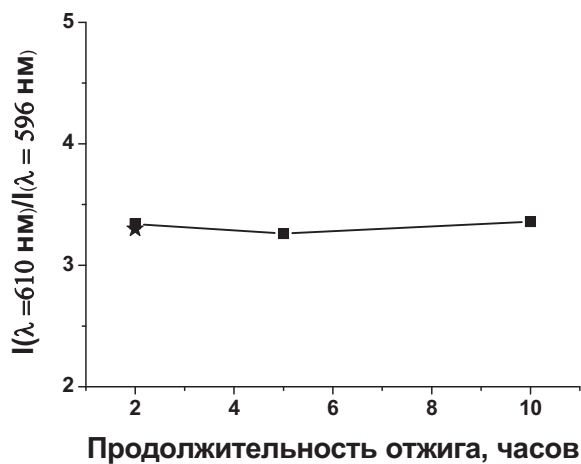


Рис. 14. Зависимость относительной интенсивности люминесценции от температуры и продолжительности отжига (заштрихованные квадраты – отжиг при 700°С, звездочка – отжиг при 900°С).

5. Выводы

1. Разработана методика синтеза монодисперсных порошков $Y_{1-x}Eu_xO_3$ ($x = 0 - 0.05$) с частицами заданного размера с использованием методики медленного гидролиза в присутствии мочевины при микроволновом нагревании с последующим высокотемпературным отжигом.
2. Исследовано влияние параметров синтеза, включая концентрацию исходного раствора, скорость охлаждения, температуру и продолжительность высокотемпературного отжига, на параметры распределения частиц получаемых порошков по размерам и интенсивность люминесценции образцов $Y_{1-x}Eu_xO_3$.
3. Установлена линейная зависимость интенсивности люминесценции синтезируемых порошков $Y_{1-x}Eu_xO_3$ от уровня допирования (x).

6. Список литературы

- [1] T. Sugimoto // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1987. 28. 65-108.
- [2] C.R. Berry, D.C. Skillman // *Phot. Sci. Eng.* 1962. 6. 159-165.
- [3] E. Matijevic // *Langmuir*. 1986. 2. 12-18.
- [4] V.K. LaMer, R.H. Dinigar // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. 72. 4847-4852.
- [5] R. Zsigmondy // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1917. 99. 105-112.
- [6] R. Demchak, E. Matijevic // *J. Colloid Interface Sci.* 1969. 31. 257-263
- [7] D.L. Catone, E. Matijevic // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. 48. 291-297.
- [8] W.B. Scott, E. Matijevic // *J. Colloid Interface Sci.* 1978. 66. 447-452.
- [9] S. Hamada, S. Niizeki, Y. Kudo // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1986. 59. 3443-3449.
- [10] E. Matijevic, R.S. Sapiieszko, J.B. Melville // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. 50. 567-572.
- [11] E. Matijevic, M. Budnik and L. Meites // *J. Colloid Interface Sci.* 1977. 61. 302-314.
- [12] N.B. Milic, E. Matijevic // *J. Colloid Interface Sci.* 1982. 85. 306-312.
- [13] S. Hamada, K. Bando, Y. Kudo // *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1986. 59. 2063-2070.
- [14] D.H. Buss, G. Schaumberg, O. Glemser // *Angew. Chem.* 1985. 97. 1050-1057.
- [15] M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passaggio, N.E. Figliolia, G. Rigotti // *J. Mater. Sci.* 1985. 20. 4601-4611.
- [16] *Luminescence of Solids*. (Ed. D. R. Vij). New-York: Plenum Press. 1998. 427-429.
- [17] J. Dhanaraj, R. Janannathan, T.R.N. Kutty et al // *J. Phys. Chem. B*. 2001. 105. 11098-11109.
- [18] Y.C. Kang, H.S. Roh, S.B. Park // *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. 84. 447-455.
- [19] J. Mckittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski et al // *Displays*. 1999. 19. 169-175.
- [20] A. Konrad, T. Fries, A. Gahn // *J. Appl. Phys.* 1999. 86. 3129-3135.
- [21] M.H.V. Werts // *Science Progress*. 2005. 88(2). 101-105.
- [22] О.Н. Казинкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др. Неорганические люминофоры. Л.: Изд-во «Химия», 1975.
- [23] S. H. Cho, S. H. Kwon, J. S. Yoo, C. W. Oh, J. D. Lee, K. J. Hong, S. J. Kwon // *Journal of The Electrochemical Society*. 2000. 147. №8. 3143-3147.
- [24] A.H. Kitai // *Thin Solid Films*. 2003. 445. 367-372.
- [25] T. Justel, H. Nikol, C. Ronda // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. 37. 3084-3091.
- [26] G.S.Wu, Y.Lin, X.Y.Yuan, T.Xie, B.C.Cheng and L.D.Zhang // *Institute of physics publishing nanotechnology*. 2004. 15. 568-571.
- [27] В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, А.С. Ванецев, А.С. Шапорев, О.С. Полежаева, Ю.Д. Третьяков, П.П. Федоров, В.В. Осико // *Журн. Неорг. Химии*. 2007. Т. 52. № 9. С. 1413-1420.
- [28] А.С. Ванецев, Е.П. Буткина, А.Е. Баранчиков, А.С. Шапорев, А.В. Дзубан, М.А. Солдатов, Цзен Хао, Ю.Д. Третьяков // *Доклады РАН Серия «Химия»*. 2009. Т. 424. №5. С.627-630.

Список публикаций автора по теме работы

- 1) Vanetsev, A.S., Karpukhina, E.A., Gaitko, O.M., Baranchikov, A.E. Soft chemistry methods for synthesis of monodisperse luminescent oxide powders using microwave irradiation // Thesis of XII European Conference on Solid State Chemistry, Muenster, Germany, 20-23 September 2009.
- 2) Ванецев А.С., Карпухина Е.А., Гайтко О.М. Микроволновой синтез монодисперсных порошков $Y_2O_3:Eu$ и $Y_2O_3:Eu,Yb$ // Тезисы Четвертой Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология», г. Хилово, Россия, 28 сентября – 4 октября 2009 г.