

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ YAG:Eu

<sup>1</sup>Михайлов М.Д., <sup>1</sup>Семенча А.В., <sup>2</sup>Колесников И.Е., <sup>2</sup>Маньшина А.А.

*1 ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет", г. Санкт-Петербург, Россия (195251, Политехническая, 29, г. Санкт-Петербург)*

*2 ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный университет", г. Санкт-Петербург, Россия (198504, Ульяновская 5, Петро дворец, г. Санкт-Петербург)*

Методом Печини проведен синтез алюмоиттриевого граната, легированного ионами европия. На основе рентгенофазового анализа исследованы продукты синтеза. Рассмотрены различные причины уширения дифракционных пиков. Показано, что в данном случае уширение определяется как малым размером области когерентного рассеяния, так и наличием дефектов и напряжений в кристалле. С помощью формулы Дебая–Шерера произведена оценка размеров синтезированных частиц. Обнаружено, что размер синтезированных порошков составляет порядка 20 нм. Исследована температурная и концентрационная зависимости интенсивности люминесценции. Выявлена наилучшая температура отжига – 1000°C и оптимальная концентрация европия – 16 ат.%. Измерен спектр люминесценции и спектр возбуждения люминесценции для образца YAG:Eu 16 ат.% 1000°C. Определено положение наиболее интенсивных полос люминесценции. Исследована кинетика затухания люминесценции для образцов с различным содержанием лиганда и определено наблюдаемое время жизни уровня европия <sup>5</sup>D<sub>0</sub>.

Ключевые слова: люминесцентные наночастицы, метод Печини, кинетика затухания люминесценции.

## STRUCTURAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF YAG:Eu NANOPARTICLES

<sup>1</sup>Mikhailov M.D., <sup>1</sup>Semencha A.V., <sup>2</sup>Kolesnikov I.E., <sup>2</sup>Manshina A.A.

*<sup>1</sup> St.Petersburg State Polytechnical University, Russia (195251, Polytechnicheskaya, 29. St.Petersburg)*

*<sup>2</sup> St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia (198504, Ulianovskaya 5, Petrodvorets, St.Petersburg)*

Yttrium aluminum garnet doped with Eu ions was synthesized by Pechini method. X-ray diffraction phase analysis has been used for characterization of the synthesized products. Various reasons of diffraction peaks' broadening were considered. Diffraction peaks' broadening was found to be related both with small coherent scattering region and presence of defects in the crystal. The crystallite size of the synthesized matter was estimated with Debye-Scherrer equation. It was found that the size of the synthesized powders is about 20 nm. The temperature and concentration dependence of the luminescence intensity was investigated. The optimum annealing temperature is determined to be 1000°C and optimum concentration of Eu<sup>3+</sup> - 16 at.%. Emission and excitation spectra of YAG:Eu 16 at.% 1000°C were measured. The position of the most intensive luminescence band was determined. The kinetics of luminescence for the samples with different ligand's concentration was investigated. Lifetime of the europium's level <sup>5</sup>D<sub>0</sub> was calculated.

Key words: luminescence nanoparticles, Pechini method, kinetics of luminescence.

### Введение

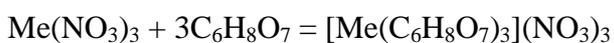
С начала XXI века интенсивно исследуют наночастицы, легированные редкоземельными металлами. Комбинация малых размеров кристаллических частиц и наличие люминесцентных центров обеспечивает высокую эффективность и стабильность люминесценции таких материалов, что способствует расширению потенциальных областей их применения.

В данной работе представлены результаты исследования структурных и люминесцентных свойств наночастиц алюмоиттриевого граната, легированного ионами Eu. Нанопорошки алюмоиттриевого граната были получены золь-гель-методом в варианте разложения металл полимерных комплексов (метод Печини). Метод Печини основан на

термическом разложении геля, получаемого в результате реакции этерификации между комплексами, образованными лимонной кислотой, ионами металла и этиленгликолем, с образованием полимера, в котором атомы алюминия и иттрия распределены максимально однородно.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных солей для синтеза наночастиц по методу Печини были взяты растворы нитратов металлов. Нитраты иттрия и неодима получали растворением оксидов в концентрированной азотной кислоте, к которым добавляли рассчитанное количество нитрата алюминия. Далее к раствору смеси нитратов при нагревании добавляли насыщенный раствор лимонной кислоты в объемном соотношении 1:1. Уравнение соответствующей реакции можно записать в виде:



При добавлении этиленгликоля к комплексам металлов, в результате реакции этерификации образовывался полимер – густой прозрачный гель. Гель в тиглях для прокаливания помещали в печь, нагретую до заданной температуры, и выдерживали в ней определенное время. Данным методом были получены порошки с различными концентрациями Eu (1, 4, 7, 10, 12, 13.3, 16, 26.7, 53.3 ат.%) при температурах прокаливания 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C. Время синтеза при всех температурах составляла 2 часа.

Для определения размеров синтезированных наночастиц применялся метод рентгенофазового анализа. В настоящей работе рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Дрон-3, излучение CuK $\alpha$ . Исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных образцов проводилось с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3.

### **Результаты эксперимента и их обсуждение**

На рисунке 1 представлены дифрактограммы порошков алюмоиттриевого граната, синтезированных при разных температурах. Из рисунка видно, что образцы, синтезированные при низкой температуре – 800°C, являются рентгеноаморфными. Плохо сформированная кристаллическая фаза появляется при температуре синтеза 850°C. Повышение температуры синтеза приводит к формированию более совершенных кристаллов, что выражается в появлении большего числа дифракционных линий, интенсивность которых увеличивается с ростом температуры синтеза.

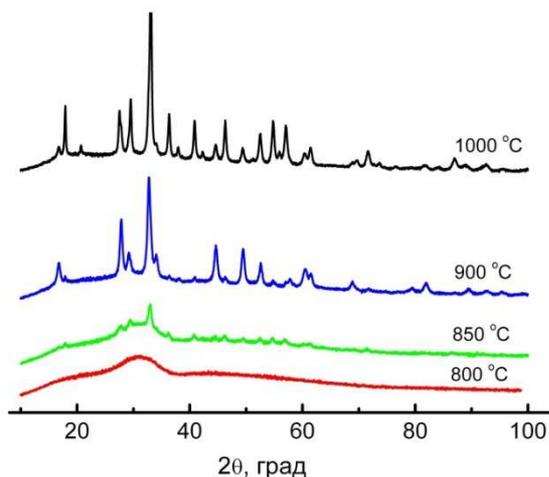


Рисунок 1. Дифрактограммы порошков алюмоиттриевого граната, синтезированных при разных температурах.

На рисунке 1 видно, что дифракционные линии всех кристаллических образцов заметно уширены. Согласно теории дифракции рентгеновских лучей, уширение дифракционных линий может быть обусловлено двумя причинами: малым размером области когерентного рассеяния рентгеновских лучей (малый размер кристаллов) или несовершенством структуры кристаллов, обусловленным, например, микронапряжениями [1,7].

Какой из факторов оказывает преобладающее влияние на уширение дифракционной линии можно определить следующим образом. Если значения  $B(2\theta) \cdot \cos(\theta)$  для всех характерных пиков близки по значениям, то уширение пиков связано с наличием кристаллов различных размеров в образцах. Если же для всех характерных пиков близки значения  $B(2\theta)/\text{tg}(\theta)$ , то уширение пиков обусловлено существованием в кристалле дефектов и напряжений. Такое сравнение можно сделать для порошков граната, синтезированных при  $1000^\circ\text{C}$ , для которых на дифрактограмме можно выделить несколько хорошо проявляющихся пиков. Результаты соответствующих оценок приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты оценки причин уширения пиков на дифрактограммах нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната, синтезированного при  $1000^\circ\text{C}$ .

$2\theta$ , град	$B(2\theta)$ , град	$\cos\theta$	$\text{tg}\theta$	$B(2\theta) \cdot \cos\theta$	$B(2\theta)/\text{tg}\theta$
17.90	0.25	0.988	0.157	0.25	1.59
33.09	0.42	0.958	0.297	0.40	1.41
46.30	0.53	0.919	0.428	0.49	1.24
Среднее				$0.38 \pm 0.09$	$1.41 \pm 0.11$

Согласно приведенным данным можно сделать вывод, что в уширение линий на дифрактограммах вносят вклад обе причины: как малый размер областей когерентного

рассеяния (малый размер кристаллов), так и искажение структуры нанокристаллов, хотя преобладает вклад от деформации нанокристаллов.

Размер областей когерентного рассеяния, который в нашем случае можно принять равным размеру нанокристаллов, оценивался по уравнению Дебая–Шерера. Результаты оценки приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Размер областей когерентного рассеяния (нанокристаллов) в исследованных образцах.

Температура отжига, °С	$2\theta$ , град	$B(2\theta)$ , рад	$L$ , нм
850	33.05	0.0106	17
900	32.97	0.0115	13
1000	33.09	0.0073	21

Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств образцов алюмоиттриевого граната, полученных при разной температуре, представлены на рисунке 2. Люминесценция наночастиц возбуждалась излучением He-Cd лазера с длиной волны 325 нм. Линии спектра соответствуют переходам с возбужденного уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_J$  ( $J=1-4$ ). Переходы  $^5D_0-^7F_{1,3}$  – это магнитные дипольные переходы, а  $^5D_0-^7F_{2,4}$  – электрические дипольные переходы. Интенсивности данных переходов по-разному зависят от симметрии окружения иона  $Eu^{3+}$ . Электрический дипольный переход  $^5D_0-^7F_2$  считается сверхчувствительным к симметрии окружения, так как данный переход является частично разрешенным. Интенсивность же магнитного дипольного перехода  $^5D_0-^7F_1$  практически не зависит от симметрии окружения. Поэтому чем в более центральносимметричном положении находится ион европия, тем меньше интенсивность электрического дипольного перехода по сравнению с магнитным дипольным [2,6].

При изменении условий синтеза оксидных нанокристаллических порошков, а именно, при увеличении температуры отжига, кристаллическая решетка становится все более и более «правильной». Вследствие этого растет симметрия окружения ионов европия, и наиболее интенсивным переходом становится магнитный дипольный переход.

Видно, что для образцов с температурой отжига 800 и 850°С доминирующим является электрический дипольный переход  $^5D_0-^7F_2$ , а для образцов, отожженных при температуре 900°С и выше – магнитный дипольный переход  $^5D_0-^7F_1$ .

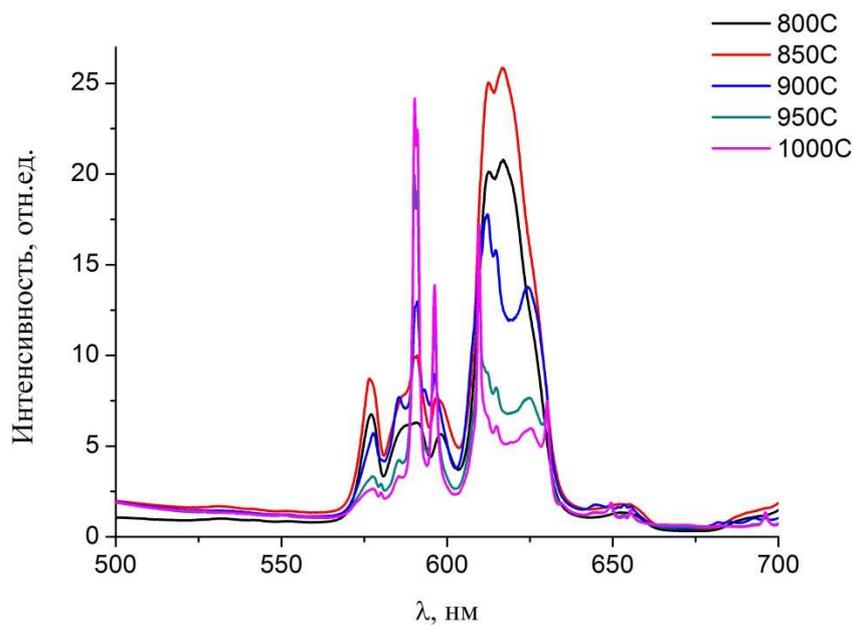


Рисунок 2. Спектр люминесценции образцов YAG:Eu с различной температурой отжига.

Кроме температурной зависимости люминесценции нанокристаллических частиц алюмоиттриевого граната, активированных европием, была исследована также концентрационная зависимость. Температура синтеза для всех образцов данной серии была равна 1000°C. Исследования проведены для двух наиболее интенсивных переходов  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (589.5 нм) и  ${}^5D_0-{}^7F_4$  (709 нм). Результаты представлены на рисунке 3.

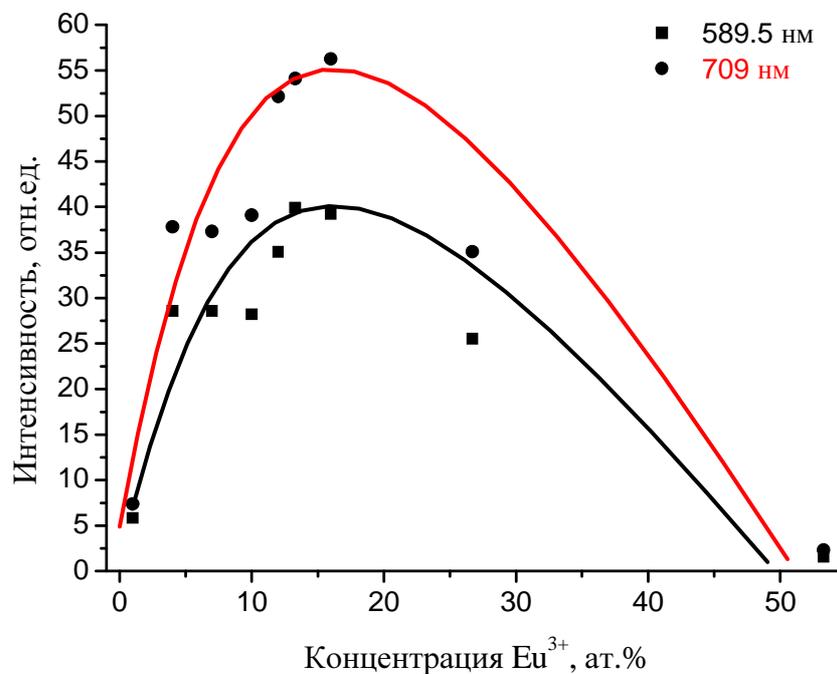


Рисунок 3. Концентрационная зависимость YAG:Eu 1000°C

Экспериментальные данные показывают, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает образец с 16 ат.% содержанием европия. Дальнейшее увеличение

концентрации РЗИ приводит к уменьшению интенсивности люминесценции вследствие концентрационного тушения.

Для наночастиц YAG:Eu 16 ат.% (рис. 4, левый спектр) исследовалось возбуждение люминесценции на длине волны 709 нм. Спектр содержит несколько пиков в области 300–410 нм, самый интенсивный из которых имеет максимум на длине волны 394 нм, а также ряд узких линий малой интенсивности в более длинноволновой области спектра.

Люминесценция возбуждалась излучением с длиной волны 394 нм, что соответствует переходу из основного состояния  $\text{Eu}^{3+} \ ^7\text{F}_0$  в возбужденное состояние  $^5\text{L}_6$  (рис. 4, правый спектр). Спектр содержит четыре полосы различной интенсивности, соответствующие переходам с уровня  $^5\text{D}_0$ . Наиболее интенсивная линия с максимумом на длине волны 709 нм наблюдается на переходе  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ . В этой области длин волн имеется также несколько слабых максимумов с длинами волн 695, 699 и 714 нм. Достаточно интенсивные линии наблюдаются на длинах волн 589.5 и 595.5 нм, что соответствует переходу  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ , а также длинах волн 609 и 630 нм, что соответствует переходу  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ . Наиболее низко интенсивным является переход  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_3$  с максимумами на 648 и 655 нм.

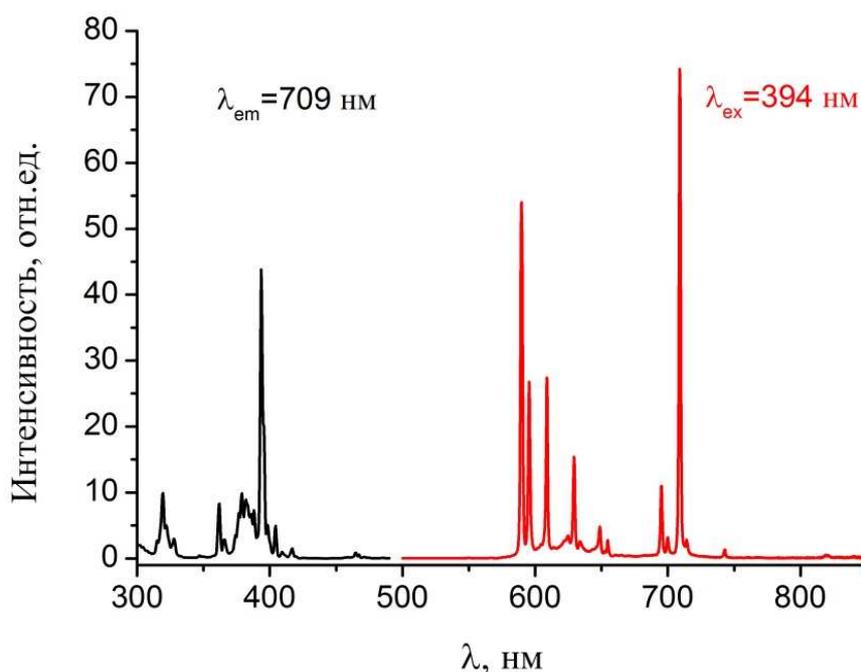


Рисунок 4. Спектр возбуждения люминесценции (черный) и люминесценции (красный)  
YAG:Eu 16 ат.% 1000°C

Для образцов алюмоиттриевого граната с различным содержанием легирующего вещества была исследована кинетика затухания люминесценции [4]. Люминесценция регистрировалась на длине волны 709 нм, что соответствует наиболее интенсивному переходу  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ .

Экспериментальные данные затухания люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в образце  $\text{YAG:Eu}$  16 ат.%  $1000^\circ\text{C}$  представлены на рисунке 5. Линейная часть получившейся кривой приближена методом наименьших квадратов функцией  $\ln(I_0/I) = t/\tau$ , где  $\tau$  – наблюдаемое время жизни уровня  $^5\text{D}_0$  (красная линия).

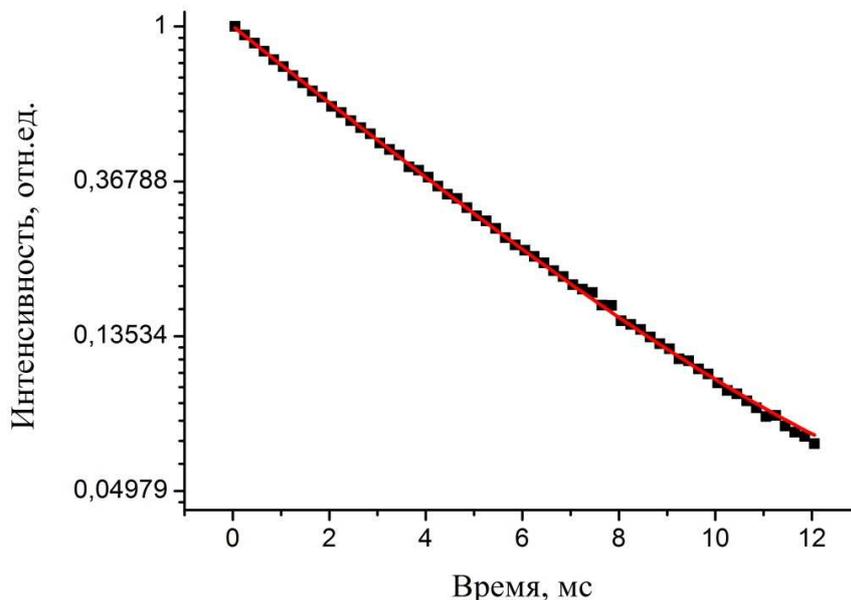


Рисунок 5. Кинетика затухания люминесценции  $\text{YAG:Eu}$  16 ат.%  $1000^\circ\text{C}$

Значения времен жизни уровня  $^5\text{D}_0$  для всех исследованных нанопорошков представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерения наблюдаемого времени жизни уровня  $^5\text{D}_0$  в образцах  $\text{YAG:Eu}$ .

Образец	$\tau$ , мс
$\text{YAG:Eu}$ 1 ат.%	5.8
$\text{YAG:Eu}$ 4 ат.%	4.3
$\text{YAG:Eu}$ 7 ат.%	4.3
$\text{YAG:Eu}$ 10 ат.%	4.5
$\text{YAG:Eu}$ 12 ат.%	4.1
$\text{YAG:Eu}$ 13.3 ат.%	3.8
$\text{YAG:Eu}$ 16 ат.%	3.9
$\text{YAG:Eu}$ 26.7 ат.%	1.2
$\text{YAG:Eu}$ 53.3 ат.%	0.1

### Выводы

На основе данных рентгенофазового анализа показано, что плохо сформированная кристаллическая фаза у алюмоиттриевого граната появляется при температуре отжига  $850^\circ\text{C}$ . При повышении температуры отжига образуются более совершенные кристаллы. Согласно сделанной оценке размер нанокристаллов в полученных порошках составляет порядка 20 нм. Из анализа температурной зависимости сделан вывод об увеличении локальной симметрии

окружения ионов европия с ростом температуры синтеза. Найдена оптимальная концентрация  $\text{Eu}^{3+}$  в YAG – 16 ат.%. Измерена кинетика затухания люминесценции для образцов с различным содержанием лиганда.

### Список литературы

1. Андреева В.Д. Специальные методы рентгенографии и электронно-микроскопического исследования материалов / Андреева В.Д., Новиков В.Е., Боричева И.К., Спешилова А.Б. – СПб. Издательство политехнического университета, 2008. – 98 с.
2. Wei-Tse Hsu, Wei-Hong Wu, Chung-Hsin Lu. Synthesis and luminescent properties of nano-sized  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors // *Materials Science and Engineering*. – 2003. Vol. B104. – P. 40–44.
3. P.Y. Jia, J. Lin, X.M. Han, M. Yu. Pechini sol–gel deposition and luminescence properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}; 0 \leq x \leq 5$ ) thin films // *Thin Solid Films*. – 2005. Vol. 483. – P. 122–129.
4. Hong Chae Jung. Crystalline structure dependence of luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  system phosphors / Hong Chae Jung, Jin Young Park, G. Seeta Rama Raju, Jung Hyun Jeong, Byung Kee Moon, Jung Hwan Kim, Hae Young Choi // *Current Applied Physics*. – 2009. Vol. 9. – P. S217–S221.
5. Paula F.S. Pereir. Microwave synthesis of YAG:Eu by sol–gel methodology / Paula F.S. Pereir, Jose´ M.A. Caiut, Sidney J.L. Ribeiro, Younes Messaddeq, Katia J. Ciuffi, Lucas A. Roch, Eduardo F. Molina, Eduardo J. Nassar // *Journal of Luminescence*. – 2007. Vol. 126. – P. 378–382.
6. Guodong Xia. Sol–gel combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAG:Eu<sup>3+</sup> phosphors/ Guodong Xia, Shengming Zhou, Junji Zhang, Sumei Wang, Yanmei Liu, Jun Xu // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. Vol. 283. – P. 257–262.
7. Zhou Y.H.. Preparation of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  phosphors by citric–gel method and their luminescent properties / Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang // *Optical Materials*. – 2002. Vol. 20. – P. 13–20.

### Рецензенты:

Демидов А.И., доктор химических наук, профессор физической химии, микро- и нанотехнологий, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет", г. Санкт-Петербург.

Соколов И.А., доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет", г. Санкт-Петербург.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного контракта № 16.513.11.3134.*