

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ YAG:ND

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

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет", Санкт-Петербург, Россия (195251, Политехническая, 29, Санкт-Петербург)

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный университет", Санкт-Петербург, Россия (198504, Ульяновская 5, Петродворец, Санкт-Петербург)

Методом Печини проведен синтез алюмоиттриевого граната, легированного ионами неодима. Исследована концентрационная зависимость интенсивности люминесценции серии нанопорошков YAG:Nd 1000 °С. Найдена оптимальная концентрация ионов неодима – 0.5 мол.%. Рассмотрены процессы, происходящие при увеличении концентрации легирующего вещества. Измерены спектры возбуждения люминесценции и эмиссии нанопорошка YAG:Nd 0.5 мол.% 1000 °С. Определено положение наиболее интенсивных полос возбуждения люминесценции и эмиссии. Выяснено, что самая яркая линия люминесценции соответствует переходу  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  с длиной волны 884 нм. Исследована кинетика затухания люминесценции и определено наблюдаемое время жизни уровня неодима  ${}^4F_{3/2}$ .

Ключевые слова: метод Печини, АИГ, люминесценция, наночастицы, кинетика затухания люминесценции.

## OPTICAL PROPERTIES OF YAG:ND NANOPARTICLES

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

<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 Nd ions was synthesized by Pechini method. The concentration dependence of the luminescence intensity was investigated. It was found that the optimum concentration of Nd<sup>3+</sup> ions is 0.5 mol.%. The concentration quenching processes were discussed. Excitation and emission spectra of nanopowder YAG: Nd 0.5 mol.% 1000°C were measured. The most intensive luminescence bands were determined. It was found that the brightest luminescence line corresponds to the transition  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  with maximum at 884 nm. The kinetics of luminescence was investigated. Lifetime of the Nd<sup>3+</sup> level  ${}^4F_{3/2}$  was calculated.

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

### Введение

В настоящее время известно большое количество различных методов синтеза наночастиц. Один из наиболее практичных, недорогих и достаточно простых в осуществлении методов синтеза наночастиц – метод М. Печини. Этот метод широко известен как несложный метод синтеза металл оксидных порошков, позволяющий получить смешение катионов металлов на молекулярном уровне.

В данной работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств наночастиц алюмоиттриевого граната, легированного ионами неодима.

### Экспериментальная часть

Нанопорошки алюмоиттриевого граната были синтезированы золь-гель методом в варианте разложения металл полимерных комплексов (метод Печини). Метод основан на полимеризации цитратного комплекса металлов с помощью этиленгликоля. Карбоновые кислоты, такие как гликолевая, винная и лимонная – образуют устойчивые комплексные соединения с катионами металлов в водных растворах. Обычно предпочтение отдается в использовании лимонной кислоте, так как типичные металлические комплексы с лимонными лиган-

дами обладают особо высокой устойчивостью из-за сильной координации цитратного иона к катиону металла. Преимущество лимонной кислоты состоит также в том, что благодаря вовлечению в реакцию двух карбоксильных и одной гидроксильной группы лимонной кислоты образуется пространственно разветвленный полимер.

В качестве исходных солей для синтеза были взяты растворы нитратов металлов. Нитраты иттрия и европия получали растворением оксидов в концентрированной азотной кислоте, к которым добавляли рассчитанное количество нитрата алюминия. Затем 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 (соотношение объемов этиленгликоля к раствору лимонной кислоты было равно 1:4) происходила реакция этерификации, и 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 неодима (0.1, 0.5, 1, 2, 4 мол.%) при температуре прокаливания 1000 °С и времени прокаливания – 2 часа.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных образцов проводилось с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3.

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

Существенным фактором, влияющим на выход люминесценции, является концентрация редкоземельного иона в веществе. Одной из целей исследований является получение наибольшей интенсивности свечения, следовательно, необходимо найти оптимальную концентрацию люминесцентных центров.

Разберем физические процессы, происходящие при взаимодействии излучения с веществом, легированным РЗИ. Для этого рассмотрим объем люминесцентной среды с малой концентрацией поглощающих центров, освещаемый монохроматическим излучением, при условии постоянства физических параметров, влияющих на квантовый выход люминесценции. Повышение концентрации люминесцентных центров сопровождается ростом интенсивности свечения, которое может быть вызвано двумя причинами:

- 1) увеличением количества центров люминесценции;
- 2) возрастанием оптического объема среды и интенсивности многократно рассеянного излучения.

Оба механизма являются сонаправленными, то есть их действие приводит к соответствующему увеличению выхода люминесценции. При дальнейшем возрастании концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие безызлучательной деградации энергии по механизму внутренней кросс-релаксации. Однако при повышении концентрации продолжает действовать механизм пространственной ограниченности, так как происходит образование нелюминесцирующих ассоциатов (димеров); при этом они могут участвовать в создании поля многократно рассеянного излучения, величина которого растет пропорционально рассеиваемому объему. С увеличением концентрации ассоциатов и димеров растет оптический объем, вследствие чего интенсивность люминесценции будет вновь возрастать. Концентрационное тушение и возбуждение люминесценции многократно рассеянным светом либо компенсируют друг друга, либо концентрационное тушение столь велико, что при увеличении концентрации происходит уменьшение квантового выхода люминесценции [1].

Концентрационная зависимость интенсивности люминесценции серии образцов YAG:Eu 1000 °C представлена на рисунке 1.

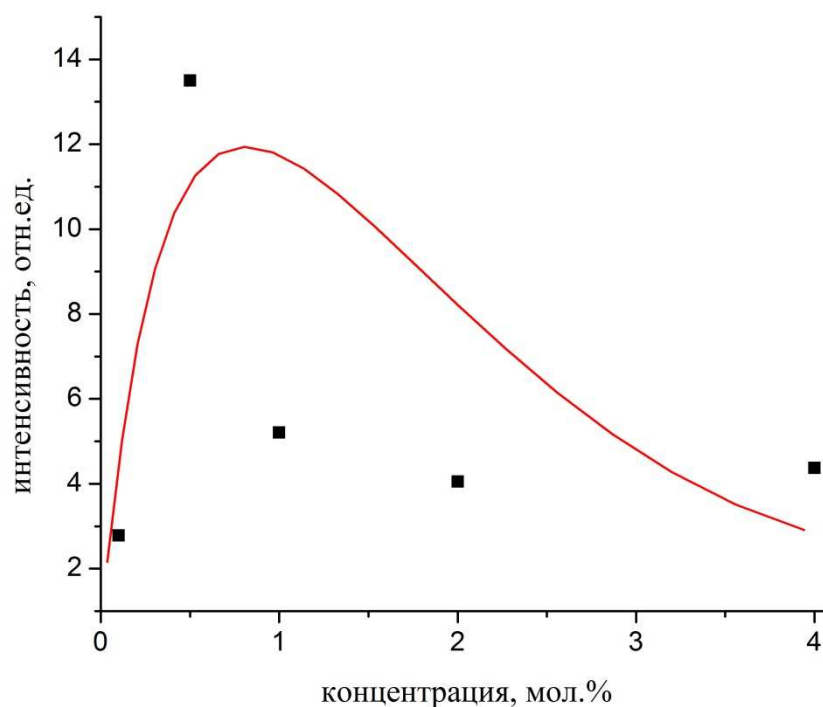


Рисунок 1. Концентрационная зависимость YAG:Eu 1000 °C

(длина волны люминесценции 884 нм)

Из экспериментальных данных видно, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает образец с 0,5 мол.% содержанием неодима. Дальнейшее увеличение концентрации РЗИ нецелесообразно, так как оно приводит к уменьшению интенсивности люминесценции вследствие концентрационного тушения [5].

Спектр возбуждения люминесценции наночастиц YAG:Nd 0.5 мол.% 1000 °С регистрировался на длине волны 884 нм. Экспериментальные данные представлены на рисунке 2. Полоса возбуждения содержит большое число линий во всем исследуемом спектральном диапазоне с максимумами 333, 354, 363, 433, 458, 481, 512, 530, 568, 579 и 588 нм. Наиболее интенсивный пик наблюдается на длине волны 588 нм [3].

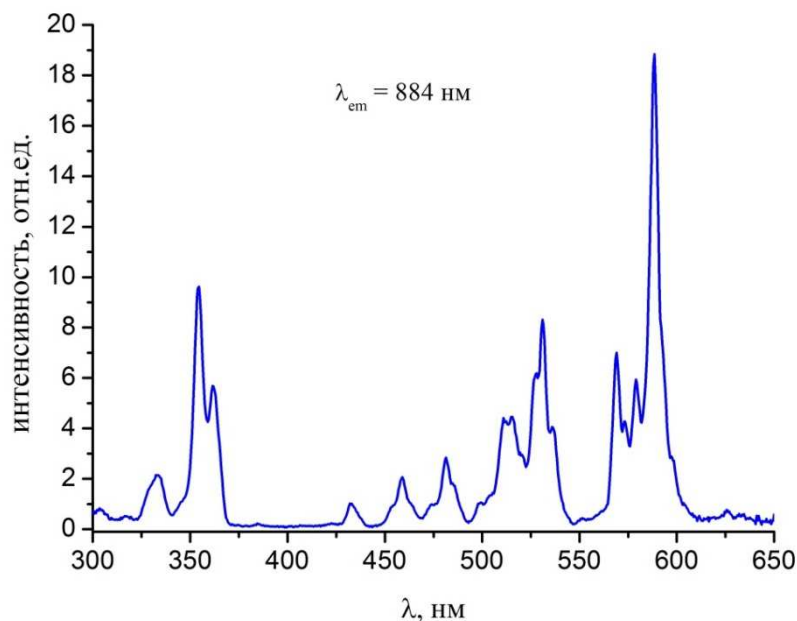


Рисунок 2. Спектр возбуждения люминесценции ионов  $Nd^{3+}$  в наночастицах YAG:Nd 0.5 мол.% 1000°C (длина волны люминесценции 884 нм)

Спектр эмиссии наночастиц YAG:Nd 0.5 мол.% 1000 °С представлен на рисунке 3. Люминесценция наблюдалась при возбуждении излучением с длиной волны 588 нм. Спектр содержит широкую полосу в области 600–700 нм с пиками на длинах волн 622, 632, 656 и 696 нм, соответствующих переходам  ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{9/2}$ . В области 850-950 нм наблюдается шесть пиков, соответствующих переходу  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ , на длинах волн 868, 884, 890, 900, 938 и 945 нм. Наиболее интенсивным является пик на длине волны 884 нм [2,4].

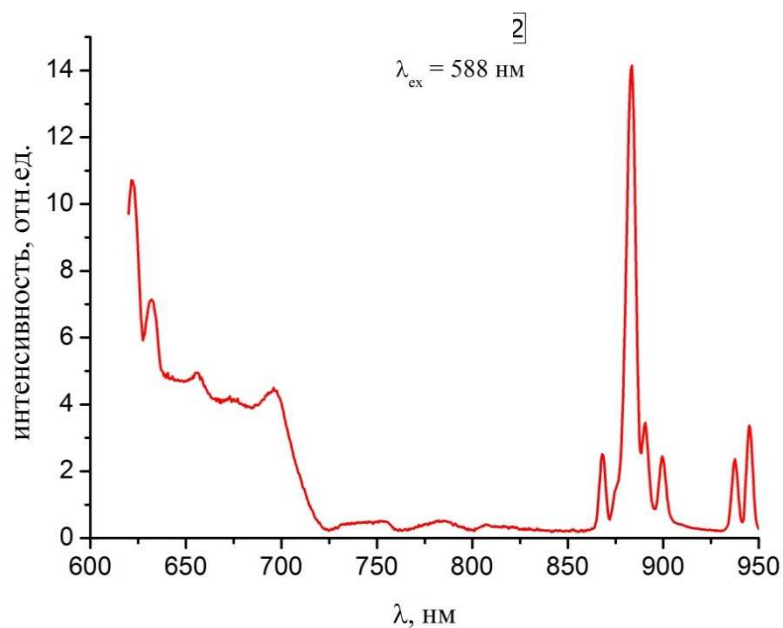


Рисунок 3. Спектр люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в наночастицах

$\text{YAG:Nd}$  0.5 мол.% 1000 $^{\circ}\text{C}$  (длина волны накачки 588 нм)

Для наиболее интенсивной линии люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  для наночастиц  $\text{YAG:Nd}$  0.5 mol.% 1000  $^{\circ}\text{C}$  (884 нм) была исследована кинетика затухания. Экспериментальная кривая затухания люминесценции, нормированная на интенсивность в момент времени  $t=0$ , представлена на рисунке 4 в логарифмическом масштабе.

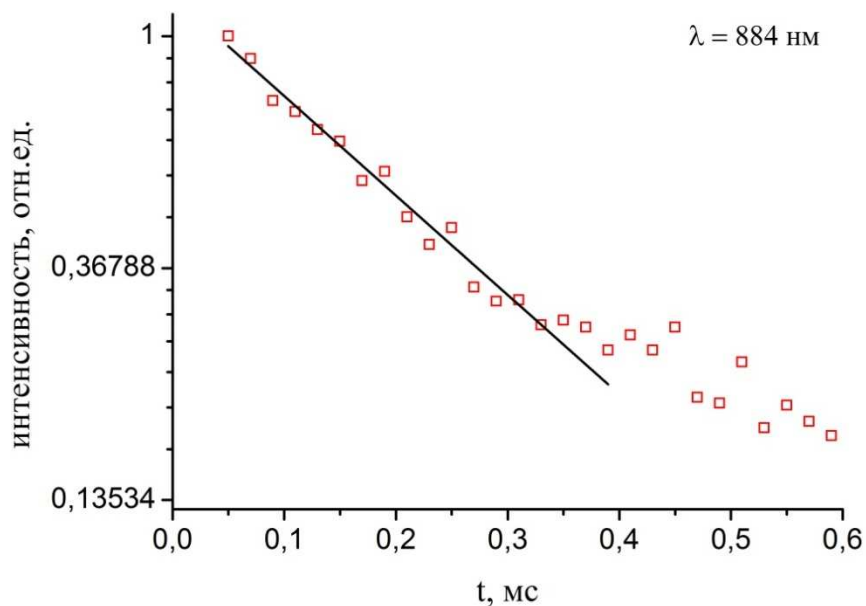


Рисунок 4. Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в наночастицах

$\text{YAG:Nd}$  0.5 мол.% 1000  $^{\circ}\text{C}$ , представленная в логарифмическом масштабе ( $\lambda_{\text{em}}=884\text{нм}$ )

Линейная часть получившейся кривой приближалась методом наименьших квадратов функцией  $\ln(I_0/I) = t/\tau$ , где  $\tau$  – наблюдаемое время жизни люминесценции (черная линия). Значение времени жизни люминесценции для наночастиц YAG:Nd 0.5 мол.% 1000 °C  $\tau = (0.18 \pm 0.01)$  мс.

### **Выводы**

В статье описаны процессы, происходящие при увеличении концентрации легирующего вещества. Измерена концентрационная зависимость интенсивности люминесценции серии нанопорошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом. Найдена оптимальная концентрация ионов Nd<sup>3+</sup> в YAG – 0.5 мол.%. Представлены спектры возбуждения люминесценции и эмиссии самого эффективного хромофора. Также измерена кинетика затухания люминесценции и вычислено время жизни возбужденного уровня неодима <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>.

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

### **Список литературы**

1. Горячев Б. В., Могильницкий С. Б.. Влияние оптических размеров дисперсной среды на выход люминесценции. // Известия ТПУ. – 2005.– Т.308, №5. – 3 с.
2. Hua Gong, Ding-Yuan Tang, and Hui Huang. Agglomeration Control of Nd:YAG Nanoparticles Via Freeze Drying for Transparent Nd:YAG Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. –Vol. 4. – P. 812–817.
3. Xia Li. Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method/ Xia Li, Hong Liu, Jiyang Wang, Hongmei Cui, Xudong Zhang, Feng Han // Materials Science and Engineering A. – 2004. – Vol. 379. – P. 347–350.
4. Lupei V. High-resolution optical spectroscopy of YAG:Nd: A test for structural and distribution models/ V. Lupei, A. Lupei, C. Tiseanu, S. Cxeorgescu, C. Stoicescu, and P. M. Nanau // PHYSICAL REVIEW B. – 1995. – Vol. 51. – PP. 10.
5. Maria Luisa Saladino. Effect of the dopant selection (Er, Eu, Nd or Ce) and its quantity on the formation of yttrium aluminum garnet nanopowders/ Maria Luisa Saladino, Eugenio Caponetti, Delia Chillura Martino, Stefano Enzo, Giulio Ibba // Optical Materials 31 (2008). – 261–267.

### **Рецензенты:**

Сухомлинов В. С., д. физ.-мат. наук, доцент кафедры оптики, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный университет", Санкт-Петербург.

Туник С. П., д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный университет", Санкт-Петербург.