

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $YVO_4:Eu$ В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

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

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

*2 ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный университет", Санкт-Петербург, Россия (198504, Ульяновская 5, Петродворец, Санкт-Петербург)*

Наночастицы ванадата иттрия синтезированы разложением металл полимерного геля в среде расплавленной инертной соли. Исследованы фазовый состав, размеры и люминесцентные свойства наночастиц. Установлено, что применение солевого расплава позволяет получать наночастицы состава ванадата иттрия менее агломерированными, чем синтез стандартным методом Печини. Размер наночастиц и их форма зависят от температуры и длительности прокаливания в солевом расплаве. Наночастицы обладают люминесцентными характеристиками, близкими к свойствам микрокристаллического ванадата иттрия, легированного европием. Исследована концентрационная зависимость интенсивности люминесценции. Оптимальная концентрация европия для получения наиболее интенсивной люминесценции в красной области спектра для  $(Y_{100-x}Eu_x)_{0.01}VO_4$  составляет около  $x=8$ . Измерены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции. Определено положение наиболее интенсивных полос люминесценции.

Ключевые слова: наночастицы, метод Печини, люминесценция, спектры возбуждения и люминесценции.

## SYNTHESIS OF $YVO_4:Eu$ NANOPARTICLES IN SALT MELTS AND THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

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)*

Nanoparticles of yttrium vanadate have been prepared by decomposition of citrate gel into inert salt melts. Crystallinity, morphology and luminescent properties have been investigated. It has been found that salt melt is useful for obtaining nanoparticles of yttrium vanadate slow agglomerated than using the standard Pechini method. The size and morphology of nanoparticles both depend on temperature and duration of thermal treatment in salt melt. Nanoparticles are characterized by luminescent properties close to the ones for microparticles. The concentration dependence of the luminescence intensity has been investigated. Optimal europium content for  $(Y_{100-x}Eu_x)_{0.01}VO_4$  has been found equal to  $x=8$ . Emission and excitation spectra of nanoparticles have been measured. The position of the most intensive luminescence bands has been determined.

Key words: nanoparticles, Pechini method, luminescence, excitation and emission spectra.

### Введение

Люминесцентные наночастицы перспективны для применения в медицине, в качестве скрытых меток для защиты документов, преобразователей УФ излучения светодиодов и в концентраторах солнечной энергии и т.п. Поэтому простой и масштабируемый синтез таких наночастиц является актуальной задачей современной химии. К числу перспективных люминесцентных материалов относится ванадат иттрия, легированный редкоземельными металлами. Ранее наночастицы ванадата иттрия были синтезированы методом Печини [1]. Суть метода Печини заключается в получении металл полимерного геля, образованного цитратными комплексами металлов и этиленгликолем. В результате прокаливания геля при 800 – 1000 °С образуются достаточно сильно агломерированные наночастицы, размер отдельных кристаллов в которых, согласно данным РФА, составляет порядка 30 нм.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Целью настоящей работы была попытка уменьшить агломерацию наночастиц. Для этого был выполнен синтез наночастиц в химически инертной среде, препятствующей контактам между отдельными наночастицами ванадата иттрия и, тем самым, образованию перемычек между ними. В качестве инертной среды был выбран солевой расплав. Соль должна удовлетворять, по крайней мере, трем требованиям: (1) иметь температуру плавления не выше 800 °С, (2) химически не взаимодействовать с оксидами металлов, образующими наночастицы и (3) легко удаляться после синтеза при промывке спека водой. В данной работе в качестве такой соли был использован хлорид калия. Его химическая инертность по отношению к оксидам была проверена термодинамическими расчетами, результаты которых представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, для оксидов иттрия и ванадия изменение свободной энергии Гиббса при возможных реакциях оксидов с хлоридом калия положительно во всем температурном интервале, что подтверждает возможность синтеза ванадата иттрия в расплавленном хлориде калия.

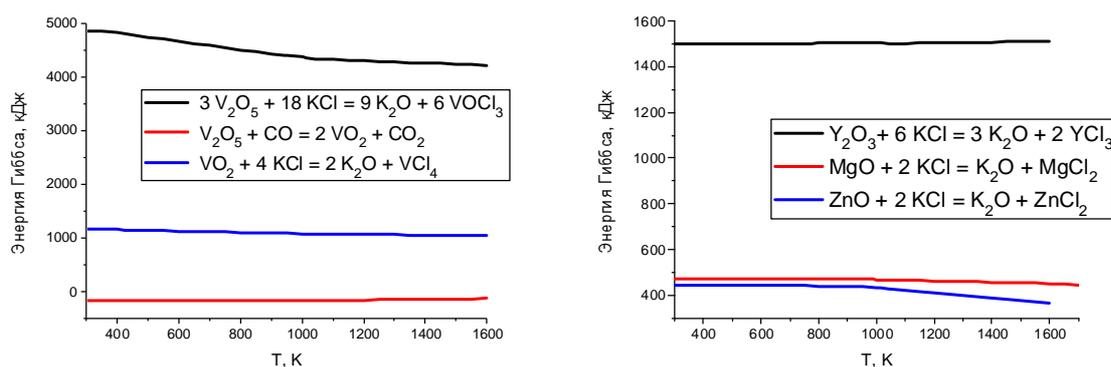


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса при реакции оксидов ванадия иттрия, магния и цинка с хлоридом калия

Предварительными экспериментами было установлено, что хлорид калия не следует добавлять в раствор непосредственно в ходе синтеза геля. Возможно, что при нагревании геля, в состав которого входит хлорид калия, происходит частично реакция обмена между лимонной кислотой и хлоридом калия с выделением хлороводорода. В результате при последующем прокаливании образуется карбонат калия, реагирующий далее с оксидом ванадия. Поэтому процедура синтеза заключалась в следующем. Сначала по стандартной методике [1] готовили гель, который далее обугливали при температуре от 700 до 800 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа при этих температурах образуются аморфные порошки, содержащие большое количество углеродных включений. Далее порошок перетирался в ступке с хлоридом калия и проводилось второе прокаливание при температуре от 900 до 1000 °С.

Штрих-диаграмма образца  $YVO_4$ , синтезированного в солевом расплаве при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , приведена на рис. 2. Все пики на дифрактограмме совпадают с пиками дифрактограммы, взятой из литературных данных и дифрактограммы нанокристаллического порошка, синтезированного при той же температуре стандартным методом Печини [3].

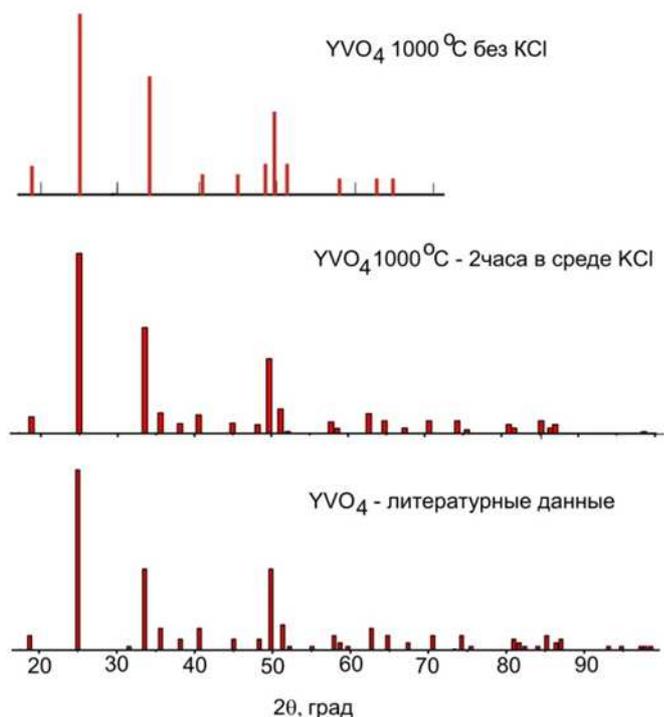


Рис. 2. Штрих-диаграмма для образца  $YVO_4$ , синтезируемого при вторичном прокаливании с  $KCl$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  2 часа

На рис.3 видна морфология образца, полученного при температуре второго прокаливания  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Порошки представляют собой смесь крупных, хорошо ограненных частиц размером от  $0.5$  до  $5\text{ }\mu\text{m}$  и слабо агломерированных наночастиц размером порядка  $100\text{ nm}$ .

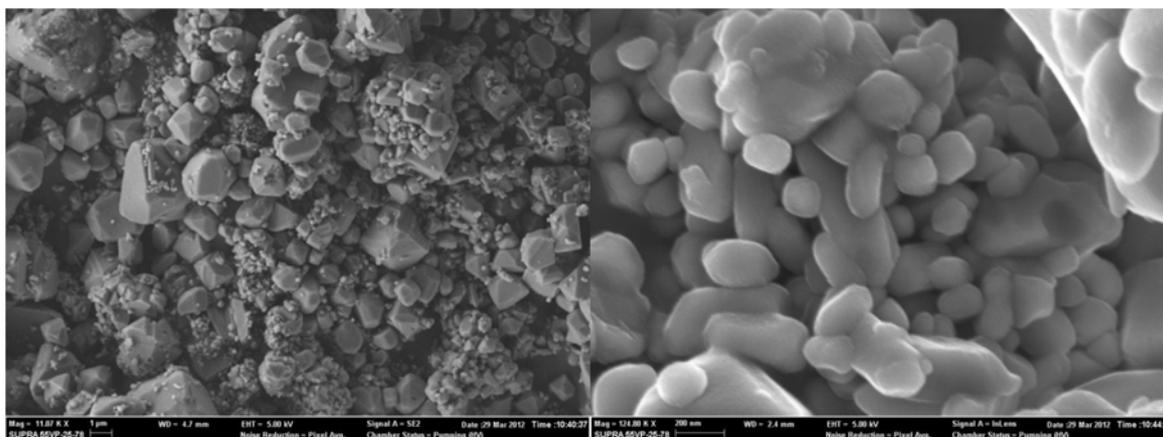
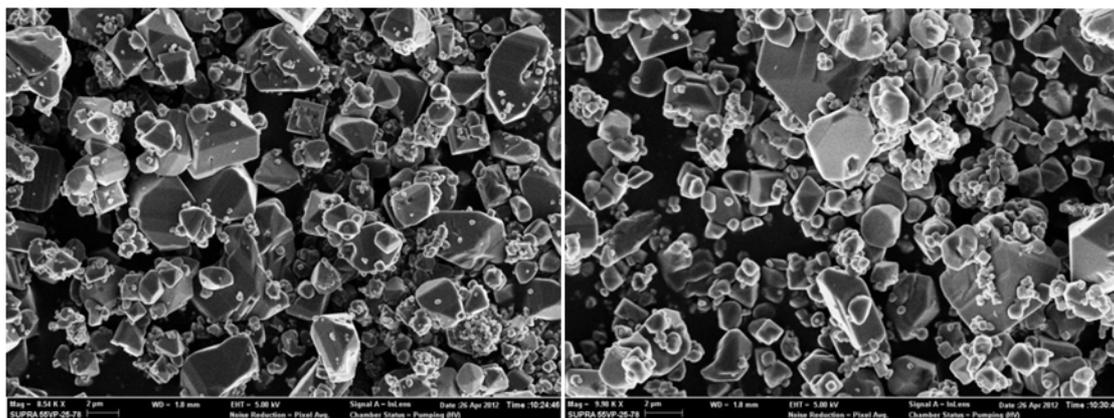


Рис. 3. Микроснимки  $YVO_4$  при вторичном прокаливании с  $KCl$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  2 часа

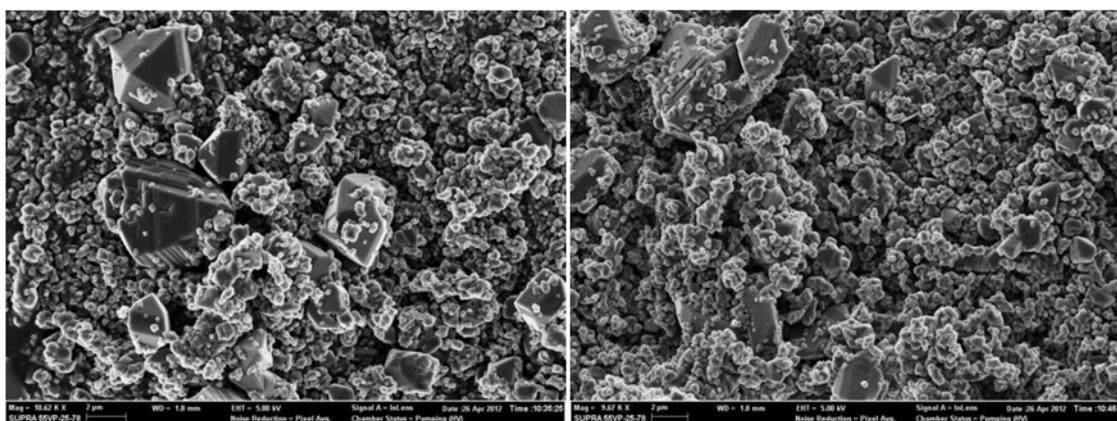
Для повышения выхода наночастиц ванадата иттрия и получения более узкого распределения по размерам было исследовано влияние температуры и длительности синтеза. Для

примера на рис. 4 приведены микроснимки образцов  $YVO_4$ , полученных при разных условиях.



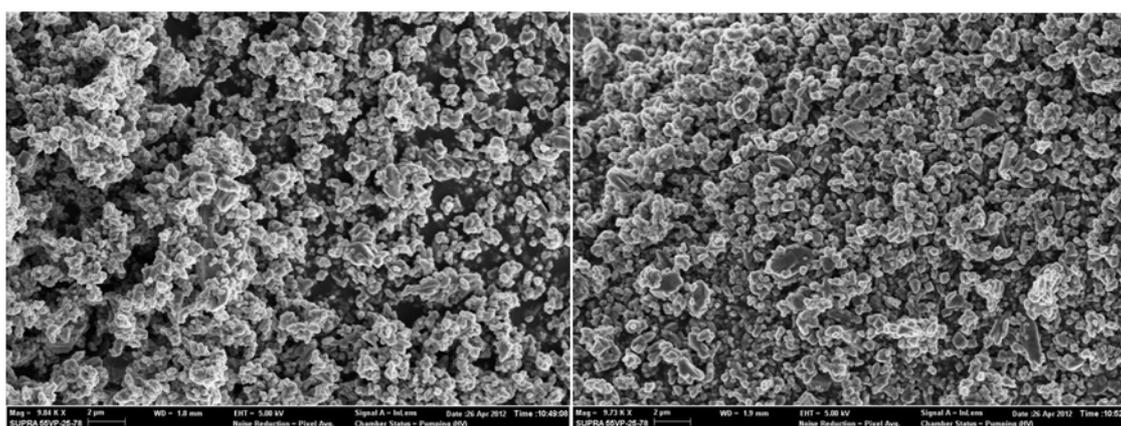
а)

б)



в)

г)



д)

е)

Рис. 4. Микроснимки образцов  $YVO_4$ : а) Первое прокаливание  $700\text{ }^\circ\text{C}$  0.5 ч. Второе прокаливание с  $KCl$   $900\text{ }^\circ\text{C}$  2 ч.; б) Первое прокаливание  $700\text{ }^\circ\text{C}$  0.5 ч. Второе прокаливание с  $KCl$   $850\text{ }^\circ\text{C}$  2 ч.; в) Первое прокаливание  $800\text{ }^\circ\text{C}$  0.5 ч. Второе прокаливание с  $KCl$   $900\text{ }^\circ\text{C}$  0.5 ч.; г) Пер-

вое прокаливание 800 °С 0.5 ч. Второе прокаливание с KCl 900 °С 1.5 ч.; д) Первое прокаливание 800 °С 1.5 ч. Второе прокаливание с KCl 900 °С 0.5 ч.; е) Первое прокаливание 800 °С 1.5 ч. Второе прокаливание с KCl 900 °С 1.5 ч

В первых двух случаях основную массу порошка составляют крупные (от 2 до 5 мкм) частицы, имеющие огранку. В случае в) и г) таких частиц наблюдается меньше, а порошки д) и е) в основном состоят из мелких частиц, близких к сферической форме (около 200 нм).

На установке Fluorolog-3 были сняты спектры люминесценции ванадата иттрия, легированного как неодимом, так и европием. На рис.5 представлены спектры возбуждения люминесценции и спектры эмиссии европия.

Спектр возбуждения люминесценции наночастиц  $YVO_4:Eu$  регистрировался на длине волны 618.2 нм. В спектре наблюдается широкая интенсивная линия в области 300–350 нм, соответствующая поглощению возбуждающего излучения матрицей основы, а также несколько узких линий малой интенсивности в более длинноволновой области (395, 466, 538 нм).

Люминесценция возбуждалась излучением с длиной волны 300 нм. Стоит заметить, что все спектральные линии лежат в диапазоне длин волн 600–750 нм. Исследуемый спектр содержит 3 полосы. Наиболее интенсивные пики наблюдаются на электрическом дипольном переходе  $^5D_0 - ^7F_2$  на длинах волн 615 и 618 нм. В этой полосе также присутствует пик низкой интенсивности на 609 нм. Полоса, соответствующая электрическому дипольному переходу  $^5D_0 - ^7F_4$ , содержит узкие линии с максимумами 698 и 704 нм. В области 650 нм наблюдаются слабые линии, соответствующие магнитному дипольному переходу  $^5D_0^7 - F_3$ .

Форма и положение спектральных линий совпадает с известными литературными данными. Узкие линии и их тонкая структура подтверждают кристаллическую природу наночастиц и совершенное окружение ионов европия в полученных наночастицах [2,4].

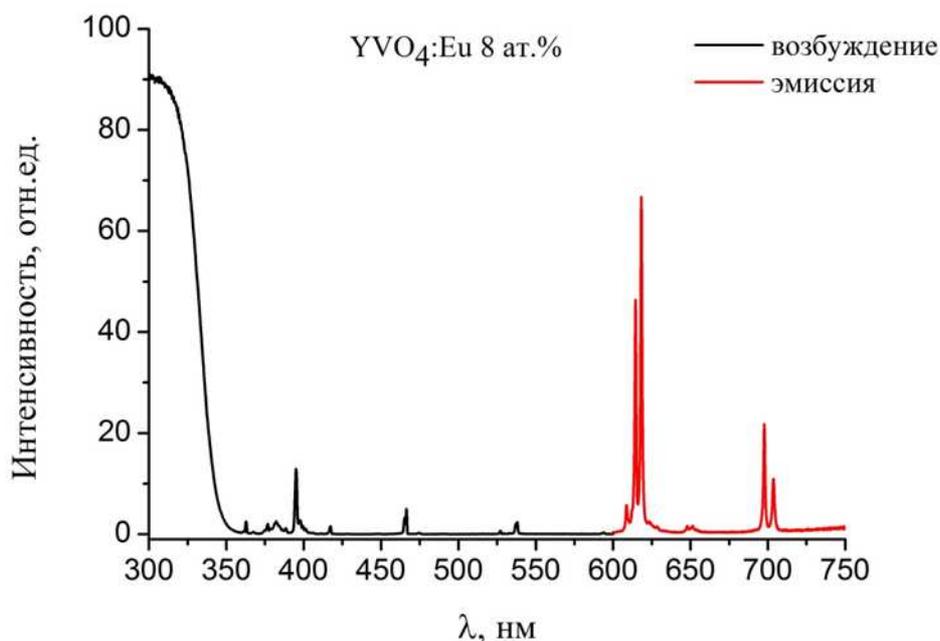


Рис.5. Спектры возбуждения и люминесценции наночастиц ванадата иттрия, легированных европием. Синтез методом перекристаллизации в расплаве соли, первое прокаливание при 850 °С 2 ч., второе прокаливание с KCl при 1000 °С 2 ч

Зависимость интенсивности люминесценции европия от его концентрации в нанокристаллических порошках приведена на рис.6. Повышение концентрации люминесцентного вещества 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 интенсивности люминесценции образца. При дальнейшем увеличении концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие безизлучательной деградации (передачи) энергии по механизму внутренней конверсии, демонстрирует эффект концентрационного тушения [5].

Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что оптимальная концентрация европия в матрице ванадата иттрия – 8 ат.%.

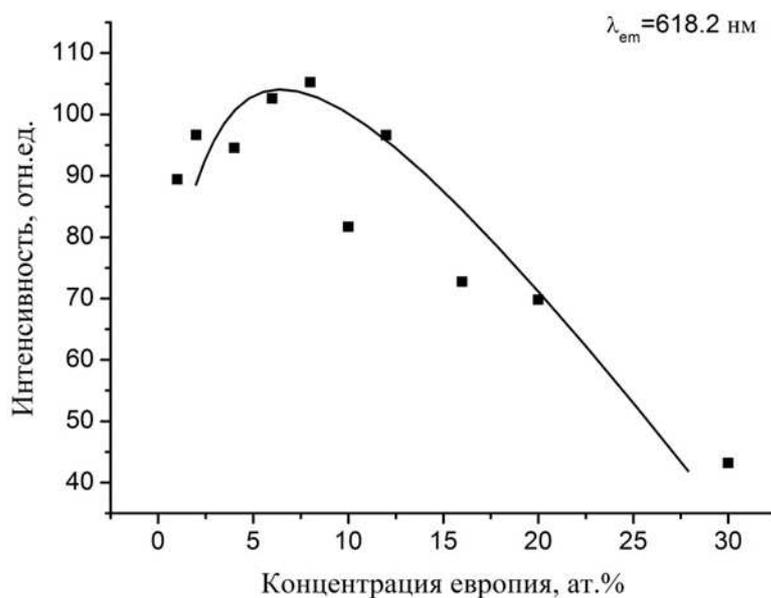


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции европия от его концентрации в нанокристаллических порошках

### Выводы

В данной статье описан новый метод синтеза наночастиц в солевом расплаве, позволяющий уменьшить их агломерацию. Для создания химически инертной среды был использован хлорид калия. Штрих-диаграммы синтезированных наночастиц, полученные на основе данных рентгенофазового анализа, были сопоставлены с литературными данными. Кроме того, в статье приведены микроснимки  $YVO_4:Eu$  при различных условиях синтеза. В части работы, посвященной люминесцентным свойствам, представлены спектры возбуждения и эмиссии. Также найдена оптимальная концентрация  $Eu^{3+}$  в  $YVO_4$  – 8 ат. %.

### Список литературы

1. Михайлов М. Д., Семенча А. В. Колесников И. Е. Маньшина А. А. Синтез и исследование структуры наночастиц оксидов  $Y_2O_3:Eu$  // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №2.
2. Georgescu S., Cotoi E., Voiculescu A. M., Toma O. Effects of particle size on the luminescence of  $YVO_4:Eu$  nanocrystals // Romanian Reports in Physics. – 2008. – Vol. 60, No. 4. – P. 947–955.
3. Hreniak D., Doskocz J., Gluchowski P., Lisiecki R., Strek W., Vu N., Loc D. X., Anh T. K., Bettinelli M., Speghini A. Enhancement of luminescence properties of  $Eu^{3+}:YVO_4$  in polymeric nanocomposites upon UV excitation // Journal of Luminescence. – 2011. – Vol. 131. – P. 473–476.

4. Arnaud Huignard, Valérie Buissette, Anne-Christine Franville, Thierry Gacoin, and Jean-Pierre Boilot. Emission Processes in  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P.6754-6759.
5. Zhou, Y.H. Morphology control and luminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  phosphors prepared by spray pyrolysis / Y. H. Zhou, J. Lin // Optical Materials. – 2005. – Vol. 27. – Is. 8. – P. 1426–1432.

**Рецензенты:**

Блинов Л. Н., д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет", г. Санкт-Петербург.

Соколов И. А., д.х.н., 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.*