

PACS numbers: 61.72.Nh, 68.37.Lp, 78.60.-b, 81.07.Wx, 81.40.Tv, 81.70.Jb, 82.80.Ej

Фосфоры на основе редкоземельных фосфатов, активированных лантаноидными ионами

Н. В. Бабаевская, А. С. Крыжановская, Ю. Н. Саввин, А. В. Толмачев

*Институт монокристаллов НТК «Институт монокристаллов»
НАН Украины
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

Фосфоры на основе поликристаллов и нанокристаллов смешанных систем лантаноидных ортофосфатов получены методами осаждения из водных растворов с помощью микроэмульсий и последующей ультразвуковой обработкой. В зависимости от содержания соактиватора (Gd^{3+}) происходит трансформация кристаллической решетки образцов от структуры монацита к структуре ксенотима. Введение соактиватора (Gd^{3+}) и активатора (Eu^{3+}) позволяет регулировать спектральный состав от оранжево-красного до красного цвета эмиссии и повысить эффективность люминесценции. Микроэмульсионный метод позволяет контролировать размер и форму нанокристаллов. Установлено, что размер и форма объектов влияет на люминесценцию активатора. Сделан вывод о том, что, по сравнению с обычными поликристаллами $GdPO_4:Eu^{3+}$, в наноразмерных матрицах концентрация мест локализации ионов европия в низкосимметричном положении относительно центрального иона возрастает.

Фосфори на основі полікристалів та нанокристалів змішаних систем лантаноїдних ортофосфатів одержано методами осадження з водних розчинів за допомогою мікроемульсій та ультразвуковим обробленням. В залежності від вмісту соактиватора (Gd^{3+}) відбувається трансформація кристалічної ґратниці зразків від структури моноциту до структури ксенотиму. Введення соактиватора (Gd^{3+}) та активатора (Eu^{3+}) дозволяє регулювати спектральний склад від жовтогарячого-червоного до червоного кольору емісії та збільшити ефективність люмінесценції. Мікроемульсійна метода дозволяє контролювати розмір та форму нанокристалів. Доведено, що розмір та форма об'єктів впливає на люмінесценцію активатора. Зроблено висновок про те, що, у порівнянні зі звичайними полікристалами $GdPO_4:Eu^{3+}$, у нанорозмірних матрицях концентрація місць локалізації йонів европію у низькосиметрійному положенні відносно центрального йона зростає.

Phosphors based on polycrystalline and nanocrystalline complexes of rare

earth phosphates are obtained using precipitation from aqueous solution with microemulsion and subsequent ultrasonic treatment. Depending on co-activator (Gd^{3+}) content, the transformation of crystal lattice from monazite to xenotime takes place. Introduction of co-activator (Gd^{3+}) and activator (Eu^{3+}) permits to control spectral composition from orange colour to red one of emission and increase the luminescence efficiency. Microemulsion method allows to control size and form of nanocrystals. As shown, size and shape of the objects influence on the luminescence of activator. As concluded, in nanosized matrices, the concentration of localization sites of europium ions increases in low-symmetry positions relative to central ion in comparison with $GdPO_4:Eu^{3+}$ polycrystals.

Ключевые слова: ортофосфаты редких земель, фосфоры, структура, нанокристаллы, морфология, люминесценция.

(Получено 10 ноября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении фосфаты редких земель благодаря низкой растворимости в воде, высокой химической и термической устойчивости находят широкое применение в качестве люминесцентных материалов для плазменных дисплеев, высокоэкономичных ртутных и безртутных источников света, светоконверторов, лазерных материалов [1–5]. В этих фосфорах ионы-активаторы обычно вводятся в кристаллические структуры с подрешеткой оптически неактивных трехвалентных РЗ-катионов, главным образом, La^{3+} , Y^{3+} . Использование в качестве активаторов РЗ ионов, с близкими значениями ионного радиуса и зарядового состояния относительно катионов матрицы позволяет существенно увеличить изоморфную емкость последней и эффективность люминесценции фосфора.

В такой матрице может быть реализовано резонансное взаимодействие между активаторами и соактиваторами, процессы *up* и *down conversion*, перенос энергии возбуждения на большие расстояния с последующим возбуждением активатора [6, 7].

Разработка высококачественного фосфора требует решения ряда задач, связанных с оптимизацией условий синтеза и изучением возможности управлять фазовым составом, структурой, морфологией растущих кристаллов с узким распределением по размеру. Решить эти задачи можно с помощью альтернативных и перспективных низкотемпературных методов синтеза микро- и наноструктур, в частности методов осаждения из водных растворов с использованием микроэмульсий [8–11], которые позволяют в процессе выращивания контролировать требуемые параметры.

Поэтому целью работы является получение низкотемпературными методами фосфоров на основе микро- и нано- $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yPO_4$ с

контролируемой структурой, морфологией и люминесцентными характеристиками.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы РЗ-фосфатов были получены методом осаждения из водных растворов при постоянных значениях температуры и pH ($t = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,5$) путем смешивания растворов $\text{KN}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, YCl_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Образовавшиеся преципитаты были промыты, высушены при 100°C в течение 12 часов и отожжены на воздухе при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. Нанокристаллы $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ были получены с использованием микроэмульсий и ультразвука. Образовавшиеся нанокристаллы $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ были отцентрифугированы (8000 об/мин), трижды промыты бидистиллированной водой и высушены при 100°C в течение 10 часов. В качестве ПАВ использовался аэрозоль ОТ ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$). Отношение концентраций $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{ПАВ}]$ варьировали от 5 до 17. Ультразвуковую обработку рабочего раствора в процессе синтеза проводили при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-А (частота колебаний 20 кГц). Анализ фазового состава исследуемых образцов проводился методом рентгеновской дифракции (ДРОН-2, FeK_α -излучение, $\lambda = 1,93728 \text{ \AA}$, область углов сканирования $2\theta = 10\text{--}70^\circ$). Спектры люминесценции регистрировались на таблетках ($m = 155 \text{ мг}$, $d = 10 \text{ мм}$) с помощью спектрально-люминесцентного комплекса СДЛ-2 (ЛОМО, Ленинград).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1 представлены дифрактограммы ортофосфатов редких земель, полученных методом осаждения из водных растворов при $\text{pH} = 4,5$, $t = 21^\circ\text{C}$. В природе ортофосфаты РЗЭ встречаются в виде двух основных минералов: монацита и ксенотима. Закономерность образования двух типов кристаллических структур зависит непосредственно от размеров ионных радиусов Ln^{3+} . Ортофосфаты РЗ в ряду от Ho к Lu, Y имеют тетрагональную структуру, характерную для ксенотима, а от La к Dy — гексагональную и моноклинную (монацит). Введение в структуру монацита незначительного количества примесей фосфатов, имеющих структуру ксенотима, приводит к трансформации монацита в ксенотим. В системе $\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Eu}_y\text{PO}_4$ при температуре обработки ниже 1000°C образуется двухфазная система LnPO_4 и небольшое количество неопределенной фазы для всех исследованных x . Термообработка на воздухе в течение 8 часов при температуре 1000°C приводила к образованию монофазных систем. Были установлены пределы существования редкоземельных ортофосфатов

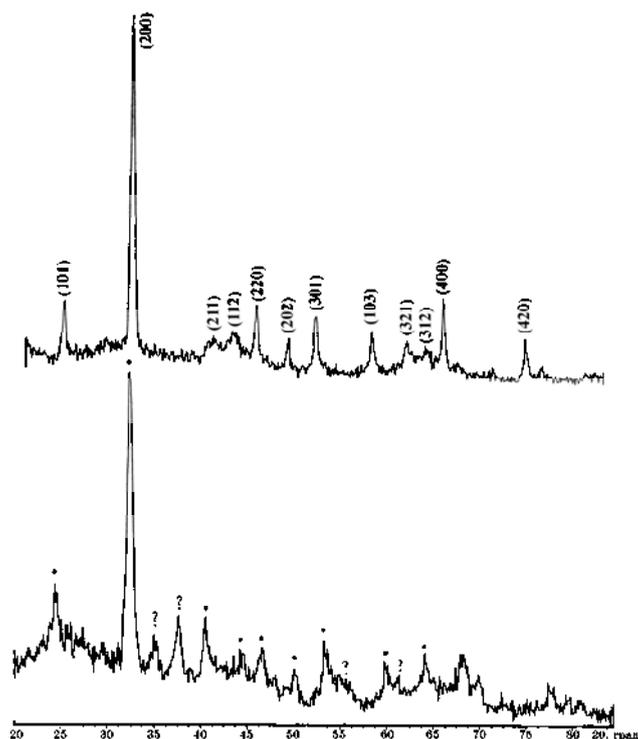


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yPO_4$: внизу — отжиг образцов при 800°C , 16 часов, вверху — отжиг 1000°C , 8 часов.

со структурой монацита (характерной для $GdPO_4$) при $x \leq 0,14$. Выше этого значения происходит переход от структуры монацита к структуре ксенотима, принадлежащей YPO_4 .

С помощью СЭМ было показано, что морфология смешанных структур представляет собой полидисперсные сферические частицы с размерами отдельных кристаллитов от 200 нм до 3 мкм (рис. 2).

В фосфорах $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yPO_4$ спектр возбуждения люминесценции Eu^{3+} (рис. 3) состоит из полос, принадлежащих, как спектру возбуждения Gd^{3+} , так и Eu^{3+} . При возбуждении фосфора на длине волны излучения ртутного источника 253,7 нм возможно возбуждение люминесценции иона Eu^{3+} по двум каналам: посредством возбуждения люминесценции комплекса $Eu^{3+}-O^{2-}$ и через возбуждение соактиватора Gd^{3+} с последующим переносом энергии на Eu^{3+} . Интенсивная люминесценция Eu^{3+} , возбуждаемая в основных зонах возбуждения соактиватора, является доказательством эффективного переноса энергии возбуждения между ионами Gd^{3+} и Eu^{3+} . На графики зависимости интегральной интенсивности от содержания гадолиния и европия, показаны концентрации соактиватора и акти-

ватора, при которых наблюдается тушение люминесценции. Для европия эта концентрация в пределах 3 ат.%, для гадолиния — это около 40% (рис. 4). Был оценен относительный квантовый выход фосфоров $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yPO_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$, $0 \leq y \leq 0,02$). Квантовый выход и координаты цветности фосфоров приведены в таблице 1.

Для получения нанокристаллов $GdPO_4:Eu^{3+}$ были использованы

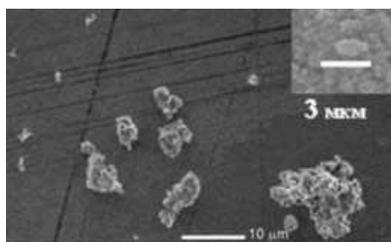


Рис. 2. Морфология поликристаллов $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yPO_4$, полученных осаждением из водных растворов.

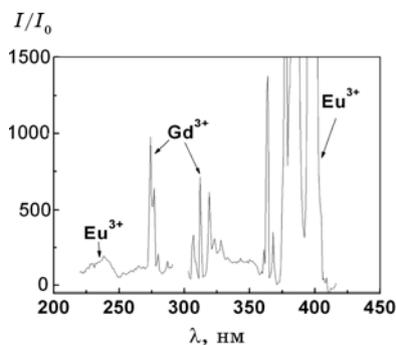


Рис. 3. Спектр возбуждения $Gd_{0.44}Y_{0.54}Eu_{0.02}PO_4$.

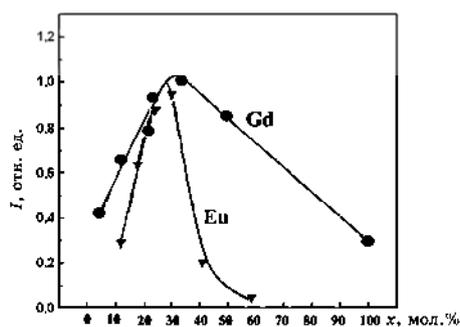
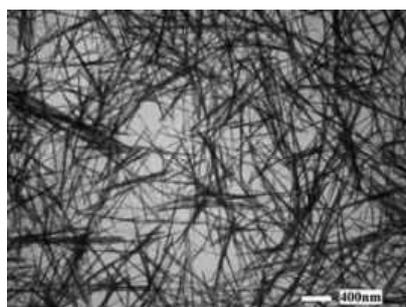


Рис. 4. Нормированный квантовый выход люминесценции в фосфорах $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yPO_4$.

ТАБЛИЦА 1. Люминесцентные характеристики фосфоров.

Фосфор	x	y	цвет эмиссии	Φ , %
$Y_{0.78}Gd_{0.2}Eu_{0.02}PO_4$	0,583	0,431	оранжево-красный	46,6
$Y_{0.63}Gd_{0.35}Eu_{0.02}PO_4$	0,655	0,377	красный	50,7
$Y_{0.58}Gd_{0.4}Eu_{0.02}PO_4$	0,650	0,372	красный	50,0
$Y_{0.18}Gd_{0.8}Eu_{0.02}PO_4$	0,581	0,398	оранжево-красный	31,4

Рис. 5. Морфология нанонитей $Gd_{0.97}Eu_{0.03}PO_4$, полученных осаждением из водных растворов с использованием ультразвука.

комбинированные методы из водных растворов. Были оптимизированы условия и получены нанокристаллы в виде «нанонитей» и «нанопластин» различного размера. Во избежание появления агломератов микрочастиц в процессе осаждения из водных растворов было использовано ультразвуковое перемешивание реакционной смеси. На рисунке представлены результаты рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Анализ данных ПЭМ показал, $GdPO_4:Eu^{3+}$, полученный таким методом, представляет анизотропные нанокристаллы в виде нанопроволоки диаметром порядка 10 нм и длиной от 3 до 7 мкм (рис. 5). Для стабилизации размеров «нанопроволоки» $GdPO_4:Eu^{3+}$ синтез проходил с использованием микроэмульсий. Нанокристаллы $Gd_{0.97}Eu_{0.03}PO_4$, полученные в микроэмульсиях при перемешивании магнитной мешалкой в течение 5 часов представляют собой пучки, состоящие из нанокристаллов иглоподобной формы до 0,5 мкм (рис. 6).

Поскольку объем водной фазы в микроэмульсиях составляет от 20 до 50 нм, обмен реагентами между каплями воды затруднен, поэтому во всех дальнейших экспериментах, проведенных в микроэмульсионных системах, использовалось ультразвуковое перемешивание. Были оптимизированы условия получения нанокристаллов по $W = C_{H_2O}/C_{AOT}$ и температуре. Нанокристаллы, полученные в оптимизированных условиях ($W = 17$, $t = 60^\circ C$, 13 мин. синтеза), характеризуются узким распределением по размерам. Размер нанокри-

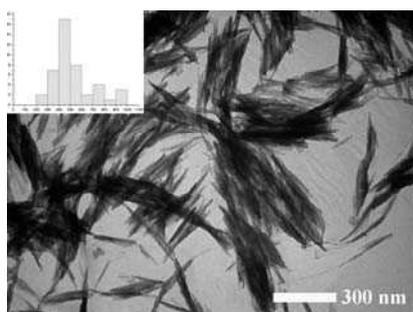


Рис. 6. ПЭМ-изображение $Gd_{0.97}Eu_{0.03}PO_4$, полученного в микроэмульсиях в течение 5 часов и $T = 21^\circ C$.

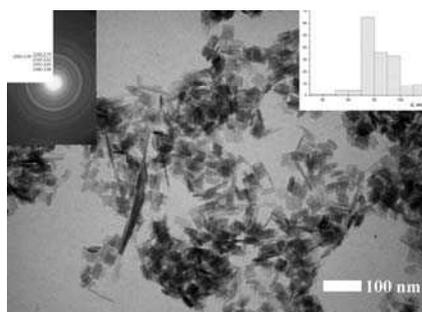


Рис. 7. ПЭМ-изображение нанокристаллов $Gd_{0.97}Eu_{0.03}PO_4$, полученных с использованием УЗ при $W = 17$, $t = 60^\circ C$, 13 мин.

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгенофазового и спектрального анализов исследуемых образцов $GdPO_4:Eu^{3+}$.

$GdPO_4:Eu^{3+}$	$L^{(002)}$, нм	a , нм	c , нм	I_{ED}/I_{MD}
поликристаллы	10	0,688	0,634	0,246
нанопластины	17	0,692	0,635	0,400
нанонити	13	0,691	0,634	0,510

сталлов составляет 70×80 нм (рис. 7).

Вид показанных выше спектров люминесценции нанокристаллов $GdPO_4:Eu^{3+}$ соответствует основным переходам ${}^5D_0-{}^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$), характерным для люминесценции трехвалентного европия. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается для перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$, указывая на свечение в ярко-оранжевой области. Отношение интенсивностей ED/MD переходов может быть описано как мера симметрии координационной сферы. Чем больше это отношение, тем ниже симметрия возле центрального иона. Отношение интенсивностей электроди-

польного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ (I_{ED}) и магнитнодипольного ${}^5D_0-{}^7F_1$ (I_{MD}) перехода (K) изменяется в зависимости от морфологии образцов. Отношения интенсивностей заметно больше в нанокристаллических образцах (табл. 2), что свидетельствует о различном локальном окружении ионов Eu^{3+} в исследованных структурах.

В матрицах нанокристаллов $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ концентрация мест локализации ионов европия в низкосимметричном положении относительно центрального иона возрастает.

4. ВЫВОДЫ

Из водных растворов получены эффективные фосфоры на основе поликристаллических образцов $\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Eu}_y\text{PO}_4$, фосфор с регулируемым спектральным составом на основе редкоземельных ортофосфатов с квантовым выходом (в пределах 50%) в полосе возбуждения как активатора, так и соактиватора. Определены критические концентрации активатора Eu^{3+} ($0 < y < 0,02$) и соактиватора Gd^{3+} ($0,35 \times 0,4$), при которых наблюдается эффективная люминесценция.

Установлены пределы существования редкоземельных ортофосфатов со структурой монацита при $x = 0,14$. При $x > 0,14$ происходит переход от структуры монацита к структуре ксенотима, принадлежащей YPO_4 . Использование микроэмульсий с последующей ультразвуковой обработкой позволило получить люминесцентные изолированные нанокристаллы в виде нанопроволоки толщиной 10–20 нм и длиной до 5 мкм и пластин размером от 60×70 нм до 100–300 нм. Показано влияние формы нанокристаллов $\text{Gd}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{PO}_4$ на спектры их люминесценции. В матрицах нанокристаллов $\text{Gd}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{PO}_4$ концентрация мест локализации ионов европия в низкосимметричном положении относительно центрального иона возрастает.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Y. C. Kang, E. J. Kim et al., *J. Alloys and Comp.*, **347**: 266 (2002).
2. Y. Mita, M. Togashi, and H. Yamamoto, *J. Lum.*, **87–89**: 1026 (2000).
3. R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. Van Loef et al., *J. Lum.*, **87–89**: 1017 (2000).
4. S. Lu and J. Zhang, *J. Lum.*, **122–123**: 500 (2007).
5. L. S. Wang, X. M. Liu, Z. W. Quan et al., *J. Lum.*, **122–123**: 36 (2007).
6. U. Rambabu and S. Buddhudu, *Opt. Mater.*, **17**: 401 (2001).
7. W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, and P. Solarz, *Appl. Phys.*, **A74**: 581 (2002).
8. M. de Campos, F. A. Muller, A. H. A. Bressiani et al., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **18**: 669 (2007).
9. R. P. Rao and D. J. Devine, *J. Lum.*, **87–89**: 1260 (2000).
10. M. Cao, Ch. Hu, Q. Wu et al., *Nanotechnol.*, **16**: 282 (2005).
11. L. Zhu, J. Li, X. Liu et al., *Nanotechnol.*, **18**: 1 (2007).