

PACS numbers: 61.46.Hk, 68.37.Lp, 78.30.Hv, 78.60.-b, 78.67.-n, 81.07.Wx, 81.70.Pg

Низкотемпературный синтез люминесцентных нанокристаллических частиц $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ пластинчатой морфологии

Н. А. Дулина, В. М. Баумер, О. М. Вовк, Т. Г. Дейнека,
П. В. Матейченко, Д. С. Софронов, З. П. Сергиенко

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

Методом гетерогенного осаждения из водных растворов хлоридов при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната аммония получен монофазный кристаллический прекурсор оксида лютетия предположительного состава $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Прекурсор кристаллизуется в виде пластинчатых частиц ромбической формы с линейными размерами в 10–15 мкм² и толщиной в несколько десятков нанометров. Установлен диапазон существования кристаллического прекурсора $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (молярное соотношение реагентов $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+}$ — в интервале 8–20). Предложен механизм образования и термического разложения кристаллического прекурсора пластинчатой морфологии. Методом низкотемпературной ($T = 1000^\circ\text{C}$) кристаллизации прекурсора получены слабоагломерированные нанопорошки оксида лютетия кубической модификации. Показано, что частицы Lu_2O_3 наследуют пластинчатую морфологию исходных частиц карбонатного прекурсора, что является проявлением эффекта сохранения формы. Пластинчатые частицы оксида лютетия состоят из слабоупакованных наночастиц с линейными размерами в $\cong 50$ нм. Определены люминесцентные свойства активированных наноструктур $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ пластинчатой морфологии.

Методом гетерогенного осаждения з водних розчинів хлоридів при використанні в якості осаджувача гідрокарбонату амонію було одержано монофазний кристалічний прекурсор оксиду лютетію ймовірного складу $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Прекурсор кристалізується у вигляді пластинчастих частинок ромбічної форми з лінійними розмірами у 10–15 мкм² та товщиною у кілька десятків нанометрів. Встановлено діяпазон існування кристалічного прекурсору $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (молярне співвідношення реагентів $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+}$ — в інтервалі 8–20). Запропоновано механізм утворення та термічного розкладання кристалічного прекурсору пластинчастої морфології. Методом низькотемпературної ($T = 1000^\circ\text{C}$)

кристалізації прекурсор одержано слабоагломерований нанопорошок оксиду лютецію кубічної модифікації. Показано, що частинки Lu_2O_3 усадковують пластинчасту морфологію початкових частинок карбонатного прекурсор, що є проявом ефекту збереження форми. Пластинчасті частинки оксиду лютецію складаються з нещільно упакованих наночастинок з лінійними розмірами $y \cong 50$ нм. Визначено люмінесцентні властивості активованих наноструктур $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ пластинчастої морфології.

The $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ monophasic crystalline precursor of Lu_2O_3 is obtained by precipitation of chlorides from aqueous solution using hydrocarbonate as a precipitant. Precursor is obtained in the form of rhombic plate-like particles with linear dimensions of 10–15 μm^2 and a thickness of several tens of nanometers. Range of presence of $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ crystalline precursor is a molar ratio of the $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+}$ reagents of about 8–20. We propose the mechanism of formation and thermal decomposition of the crystalline plate-like precursor. Weakly agglomerated cubic-modification lutetium-oxide superfine-particle powder is obtained by low-temperature crystallization of the precursor ($T = 1000^\circ\text{C}$). Lu_2O_3 particles inherit plate-like morphology of the original particles of the carbonate precursor that is a demonstration of the shape-memory effect. Lutetium-oxide particles are composed of not close-packed nanostructured crystallites with linear dimensions of about 50 nm. Luminescent properties of Eu^{3+} -doped Lu_2O_3 nanostructures with plate-like morphology are investigated too.

Ключевые слова: молярное соотношение, кристаллический прекурсор, низкотемпературная кристаллизация, Lu_2O_3 , эффект памяти формы.

(Получено 30 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении большое внимание уделяется задаче получения нанокристаллических порошков оксидов редкоземельных элементов (в том числе Lu_2O_3) контролируемой морфологии. Значительный интерес представляют частицы Re_2O_3 пластинчатой формы, перспективные для использования в люминесцентной технике и электронике. Подобные частицы могут быть консолидированы в одно- и многослойные 2D-структуры для получения высокоплотных материалов для люминесцентных экранов высокого разрешения, люминофоров, рентгеновских экранов; функциональных и диэлектрических покрытий; высокоэффективных элементов со специальными свойствами (магнитными, электрическими, оптическим) [1, 2].

Поэтому поиск эффективных способов управления формой частиц оксидов редкоземельных элементов является актуальной задачей современного материаловедения.

Широкими возможностями управления морфологией частиц об-

ладает гидротермальный метод синтеза. Вместе с тем, формирование прекурсора в данном способе происходит в крайне неравновесных условиях (при высоких температурах и давлениях), поэтому образующиеся структуры в виде цветовидных структур, наностержней, сфер, а также частиц пластинчатой морфологии зачастую кристаллизуются в метастабильных модификациях [3, 4]. Кроме того, существенным недостатком метода является сложность технической реализации и необходимость использования дорогостоящего оборудования.

Метод химического соосаждения является перспективным способом получения наночастиц различной морфологии. Данный метод обеспечивает однородность химического состава продукта на молекулярном уровне, что позволяет применять его для синтеза активированных соединений, в том числе для люминофоров. Решение задачи управления морфологией частиц в методе соосаждения может быть реализовано путем направленного контроля фазового и химического состава прекурсора, а также обеспечения контролируемого перевода фазы-предшественника в фазу оксида под действием низкотемпературной кристаллизации. При этом одним из основных факторов, определяющих морфологию наночастиц, являются кристаллографические особенности кристаллического прекурсора, полученного в результате химического осаждения. Незначительные отклонения химического и фазового состава могут спровоцировать получение частиц неконтролируемой формы, а также агрегацию частиц.

Ранее нами было показано [5], что при осаждении лютеция из нитратных растворов действием гидрокарбоната аммония в осадок выпадает аморфный основной карбонат лютеция в виде частиц неконтролируемой формы со средним размером $\cong 10\text{--}20$ нм. Управление формой аморфных частиц не представляется возможным, частицы не обладают выраженной морфологией. Термолиз полученного прекурсора при $T = 800^\circ\text{C}$ приводит к образованию нанопорошка Lu_2O_3 со средним диаметром монокристаллических частиц изоморфной формы около $20\text{--}40$ нм. Оксид лютеция кристаллизуется в кубической сингонии, и образование частиц пластинчатой формы для него нехарактерно, о чем свидетельствует ряд работ [6–7]. Вместе с тем, из литературы известно о получении методом осаждения прекурсоров Y_2O_3 , MgO в виде пластин нанометровой толщины, формируемых в специальных условиях осаждения [8–10]. Данные о получении кристаллических частиц прекурсора оксида лютеция и пластинчатых частиц Lu_2O_3 в литературе отсутствуют. Поэтому целью данной работы было контролируемое получение наноструктур Lu_2O_3 пластинчатой морфологии методом гетерогенного соосаждения из водных растворов и последующей низкотемпературной кристаллизацией.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллические порошки Lu_2O_3 получали методом гетерогенного химического осаждения при использовании в качестве осадителя гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 . Раствор гидрокарбоната аммония (1 М) добавляли в раствор хлорида лютеция (0,1 М), полученный растворением коммерческого оксида (99,99%) в соляной кислоте. Активирование ионами европия (5 ат.%) осуществлялось при помощи введения раствора хлорида европия (0,5 М) вместе с раствором хлорида лютеция (0,1 М) на стадии смешивания растворов. Применялся прямой метод осаждения при температуре 25°C со скоростью прикапывания $\cong 1$ мл/мин. Молярное соотношение реагентов (R) $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+}$ поддерживалось в интервале 8–20. Полученный осадок прекурсора старился в течение 24 часов, подвергался вакуумной фильтрации, тщательной промывке деионизированной водой, а затем высушивался при температуре 25°C на воздухе. Для синтеза Lu_2O_3 прекурсор подвергали низкотемпературной кристаллизации при температуре 1000°C в течение 2 часов.

Морфология прекурсоров и порошков Lu_2O_3 была охарактеризована при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6390 LV (JEOL, Japan) и просвечивающего электронного микроскопа EM-125 (Selmi, Ukraine). ИК-спектры были получены, используя ИК-спектрофотометр Spectrum One (Perkin Elmer) в таблетках KBr. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы продуктов осаждения выполнены на дериватографе MOM Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева составляла 10 град/мин, в качестве эталона использовали альфа-оксид алюминия. Рентгенофазовый анализ (РФА) прекурсора и синтезированных порошков выполнен на дифрактометре ДРОН-4 в излучении FeK_α в интервале углов $2\Theta = 20\text{--}50$ град. Удельную поверхность порошков определяли методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ). Спектр радиолуминесценции регистрировался при помощи источника РЕИС-Е (Синанод, $E \cong 30$ кэВ, $U = 30$ кВ и $I = 50$ мкА).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический и фазовый состав являются факторами, определяющими морфологию частиц. Влиять на состав прекурсора, а, следовательно, и изменять морфологию частиц можно в результате варьирования молярного соотношения исходных реагентов (R) $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+}$. Параметр R определяет рН реакционной смеси формирования осадка, тем самым обуславливает состав. Прекурсор, образующийся в интервале молярных концентраций 8–20, осаждается в виде пластин ромбического габитуса с линейными размерами 10–15 мкм² (рис. 1 а, б). Данные электронно-микроскопических исследований свидетель-

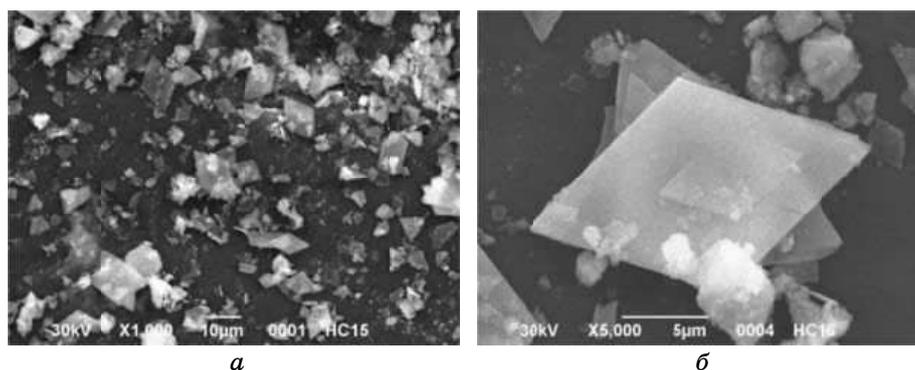


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц прекурсора оксида лютеция, полученного при $R = 8-20$, времени старения 24 ч. и температуре 25°C.

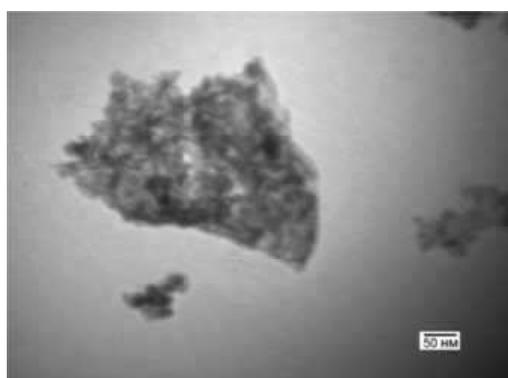


Рис. 2. ПЭМ-изображения частиц прекурсора оксида лютеция, полученного при $R = 8-20$, времени старения 24 ч. и температуре 25°C.

ствуют о том, что свежесажженные микронные частицы прекурсора состоят из более мелких структурных единиц с линейными размерами в несколько нанометров (рис. 2). Следовательно, полученные ромбические пластины формируются вследствие многоуровневой агломерации исходных наноразмерных частиц.

На рисунке 3 представлена характерная дифрактограмма образца прекурсора оксида лютеция, полученного при температуре 25°C и времени старения 24 часа (рентгенограммы прекурсоров, полученные при $R = 8, 10$ и 20 , идентичны). Приведенная дифрактограмма состоит из ярко выраженных четких рефлексов, свидетельствующих об образовании в результате синтеза кристаллического монофазного осадка. Как было показано ранее (рис. 2), свежесажженные ромбические пластины прекурсора сформированы на основе наноразмерных частиц. Вероятнее всего, механизм образования подобных мик-

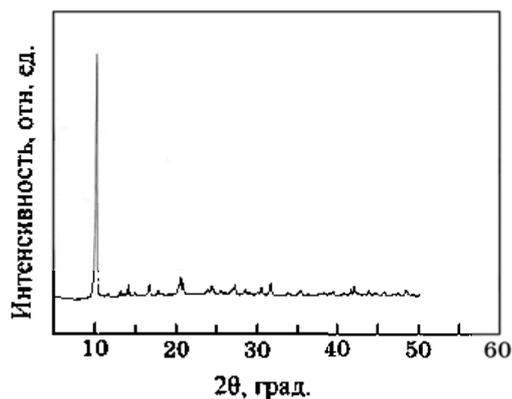


Рис. 3. Рентгенограммы карбонатного прекурсора оксида лутеция, полученного при $R = 8-20$.

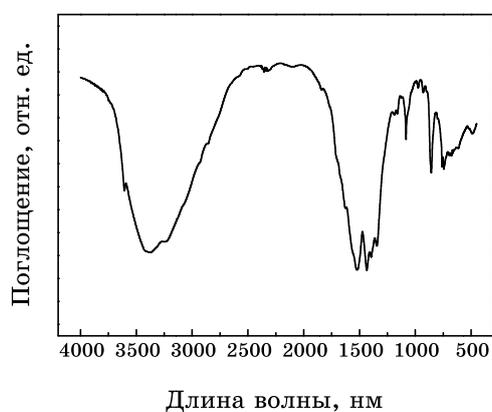


Рис. 4. ИК-спектры прекурсора оксида лутеция, полученного при $R = 8-20$.

ронных агрегатов связан с явлением адсорбции и действия Ван дер Ваальсовых сил. В результате ориентирование и рост наноразмерных структурных единиц происходит вдоль кристаллографических осей прекурсора. Синтезированный кристаллический прекурсор оксида лутеция в виде ромбических пластин не относится ни к одной из описанных структур основных карбонатных соединений редкоземельных элементов [11]. По данным результатов РФА, а также ИК спектроскопии (см. ниже), нами было сделано предположение, что полученный кристаллический прекурсор является двойной солью лутеция состава $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

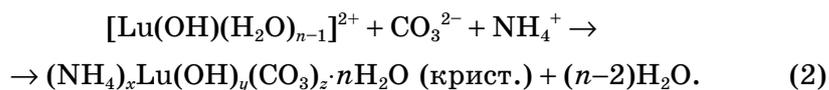
ИК-анализ карбонатного соединения показали (рис. 4), что кроме полос поглощения в области частот, характерных для колебаний карбонатных групп, — 1560 , 1420 , 1080 , 840 и 740 см^{-1} , отмечается

поглощение в области 3390 см^{-1} , соответствующее колебанию химически связанных гидроксильных групп. Заметное поглощение в области частот $3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ было отнесено к колебаниям поверхностно адсорбированных молекул воды. Кроме вышеперечисленных групп, можно отметить слабозаметное поглощение в области частот 3608 см^{-1} , которое, вероятно, связано с поглощением NH_4^+ -группы. Исходя из вышесказанного, прекурсор был приписан состав $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Сделанное предположение качественно согласуется с тем фактом, что соединение формируется в щелочной области pH 8–20 при наличии избыточных количеств осадителя. В результате, в состав прекурсора могут входить NH_4^+ -ионы. О формировании прекурсоров в виде двойных солей скандия в области больших значений R сообщалось в [12].

Учитывая данные РФА и ИК-исследований, нами был предложен механизм формирования прекурсора. Вследствие малого ионного радиуса ($0,100 \text{ нм}$), Lu^{3+} вначале подвергается сильной гидратации и гидролизу в водном растворе:



При $R = 8\text{--}20$ (pH = 7, 8), когда концентрация NH_4^+ и CO_3^{2-} высокая, происходит образование двойной соли лютеция:



Данный механизм находится в хорошем согласии с механизмом, предложенным для прекурсоров карбонатов скандия, который приведен в работе [12].

Термический анализ двойного карбоната оксида лютеция (рис. 5) позволил установить следующий механизм процесса разложения: удаление кристаллизационной воды (эндоэффект при 135°C), разложение карбоната (эндоэффекты 480 и 545°C) и начало кристаллизации оксида лютеция (экзоэффект при 600°C). Полностью процесс заканчивается при 700°C , о чем свидетельствует горизонтальный ход кривой TG вплоть до 1000°C . Наличие на кривой ДТА эндоэффекта небольшой интенсивности при 330°C обусловлено удалением группы NH_4^+ . Полная потеря массы образцом составляет 36% , и заканчивается при температуре около 700°C .

Для изучения влияния температурной обработки прекурсора на морфологию частиц Lu_2O_3 полученный прекурсор подвергали низкотемпературной кристаллизации при температуре 1000°C . Было установлено, что морфология частиц оксида лютеция, полученных в результате термолиза, зависит от фазового состава исходного прекурсора. Микрофотография (рис. 6) свидетельствует о том, что в про-

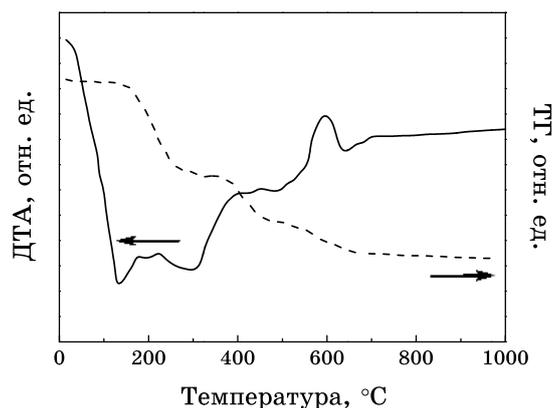


Рис. 5. ДТА–ТГ-кривая процесса термического разложения кристаллического прекурсора оксида лутеция.



Рис. 6. ПЭМ-изображения частиц оксида лутеция, полученных при низкотемпературной кристаллизации прекурсора при $T = 1000^\circ\text{C}$.

цессе прокаливания частицы оксида лутеция наследуют пластинчатую морфологию исходного кристаллического прекурсора. Полученный результат является проявлением «эффекта памяти формы», ранее описанного для частиц Y_2O_3 , MgO [8–10]. Эффект заключается в распаде пластин оксида, унаследовавших неравновесную форму от частиц прекурсора, на изометрические частицы с размером, соответствующим толщине пластинки.

После прокаливания формируются слабоагломерированные пластины ромбического габитуса, которые имеют толщину в несколько десятков нанометров. По-видимому, эффект объясняется тем, что частицы прекурсора, выстроившиеся вдоль кристаллографических осей прекурсора под действием сил Ван дер Ваальсового притяжения, во время термолиза не имеют возможности покинуть агрегат и

спекаются, сохраняя общую форму. На рисунке 6 показано, что пластинчатая структура частиц Lu_2O_3 образована неплотно упакованными анизотропными нанокристаллическими частицами с линейными размерами около 50 нм.

На рисунке 7 представлены дифрактограммы порошка оксида лютетия, полученного из кристаллического прекурсора в условиях 2-часовой изотермической выдержки при температуре 1000°C .

Полученная дифрактограмма подтверждает образование кубической модификации оксида лютетия. Величина полуширины дифракционных пиков и их интенсивность указывает на высокое совершенство кристаллической структуры. Величина ОКР для порошков, отожженных при 1000°C , составляет ≈ 70 нм. Детальный гранулометрический анализ полученного порошка оксида не выполнялся, однако нами была определена величина удельной поверхности, которая составляет $\approx 10,1$ $\text{м}^2/\text{г}$. Полученное значение является подтверждением наличия агломератов на основе наноразмерных кристалли-

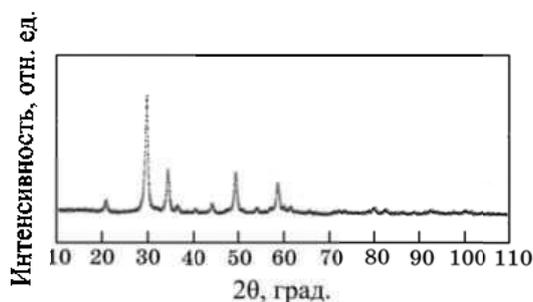


Рис. 7. Рентгенограмма оксида лютетия, полученного при низкотемпературной кристаллизации прекурсора ($T = 1000^\circ\text{C}$).

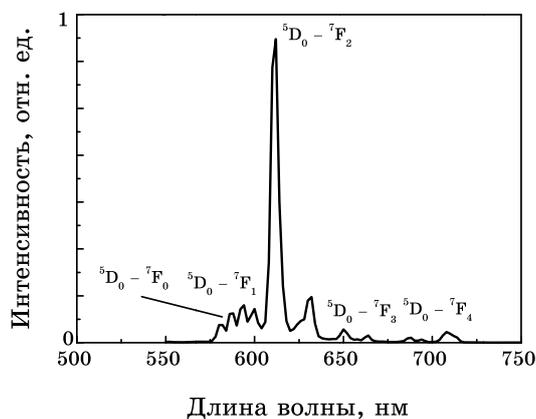


Рис. 8. Спектр радиолюминесценции $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5 ат.%).

тов.

Спектр радиolumинесценции активированных наноструктур $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5 ат.%) пластинчатой морфологии, полученных прокаливанием кристаллического прекурсора при $T = 1000^\circ\text{C}$, представлен на рис. 8. Спектр представлен группами линий в области длин волн 575–725 нм, соответствующих ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) переходам иона Eu^{3+} , и совпадает со спектром люминесценции объемного $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [13], что свидетельствует о вхождении ионов европия в решетку Lu_2O_3 . Максимум люминесценции наблюдается при длине волны 611 нм. Интенсивность радиolumинесценции частиц пластинчатой морфологии сравнима с интенсивностью «традиционных» нанопорошков $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ с близкой к сферической морфологией частиц [5], что свидетельствует о перспективности использования полученных частиц для формирования пленочных люминесцентных структур.

4. ВЫВОДЫ

Определены условия синтеза номинально чистых и активированных пластинчатых частиц оксида лютетия ромбической морфологии методом гетерогенного соосаждения и последующей низкотемпературной кристаллизацией. Показано, что областью образования монофазного кристаллического прекурсора оксида лютетия предположительного состава $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде пластин ромбического габитуса размером 10–15 мкм² является диапазон молярного соотношения реагентов $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{Lu}^{3+} = 8-20$.

Определено, что пластинчатая морфология частиц является результатом многоуровневой агрегации изоморфных кристаллических наноразмерных частиц со средним диаметром 10 нм.

Определено, что при термоллизе кристаллического прекурсора состава $(\text{NH}_4)_x\text{Lu}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $T = 1000^\circ\text{C}$ наблюдается эффект памяти формы, заключающийся в наследовании пластинчатой морфологии частицами оксида лютетия.

Показано, что структура пластинчатых частиц Lu_2O_3 образована неплотно упакованными анизотропными наноструктурными блоками с линейными размерами около 50 нм.

Изучена радиolumинесценция активированных наноструктур $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5 ат.%) пластинчатой морфологии.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Р. П. Явецкому за помощь в обсуждении результатов. Данный проект выполнен при частичной поддержке НАН Украины в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» по договору № 78/10-Н от 06.08.10.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lu, K. Takaichi, T. Uematsu, A. Shirakawa et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, No. 23: 4324 (2002).
2. A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski et al., *Phys. Research A*, **488**: 579 (2002).
3. G. Jia, Yu. Zheng, K. Liu et al., *J. Phys. Chem. C*, **113**, No. 1: 153: (2009).
4. J. Yang, C. Li, Z. Quan et al., *J. Phys. Chem. C*, **112**: 12777 (2008).
5. R. P. Yavetskiy, *Funct. Mater.*, **15**, No. 4: 569: (2008).
6. Z. Wang, W. Zhang, B. You et al., *Spectrochim. Acta. Part A*, **70**: 853 (2008).
7. Q. Chen, Y. Shi, L. An et al., *J. Europ. Ceram. Soc.*, **27**: 191: (2007).
8. Г. Б. Тельнова, А. А. Коновалов, Л. И. Шворнева и др., *Перспективн. материалы*, **5**: 31 (2008).
9. П. П. Федоров, Е. А. Ткаченко, С. В. Кузнецов и др., *Журн. неорган. химии*, **55**, № 6: 1 (2010).
10. П. П. Федоров, Е. А. Ткаченко, С. В. Кузнецов и др., *Неорган. материалы*, **43**, № 5: 574 (2007).
11. T. Tahara, I. Nakai, R. Miyawaki et al., *Z. Kristallogr.*, **222**: 326 (2007).
12. J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, No. 9: 1493 (2003).
13. A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, **488**: 579 (2002).