

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Df, 64.60.qj, 65.80.+n, 68.37.Lp, 81.07.Wx, 81.10.Jt

Кристаллизация нанопорошков $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ со сферической морфологией в условиях ограниченной размерности

А. С. Безкровный, Ю. В. Ермолаева, Н. А. Матвеевская,
Н. А. Дулина, О. М. Вовк, Н. И. Даниленко*, А. В. Толмачев

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

**Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Низкотемпературным термолизом и кристаллизацией аморфного прекурсора ($T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$) получены кристаллические нанопорошки твёрдых растворов замещения $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($x = 0\text{--}0,09$) со сферической геометрией частиц. Определены основные структурно-морфологические параметры индивидуальных сфер — поликристаллическая (блочная) организация, мезопористость, контролируемый диаметр в диапазоне 100–300 нм с дисперсией не более 15% для каждого типоразмера. Показано влияние на конечный диаметр активации сфер оксида иттрия катионами Eu^{3+} с формированием твёрдого раствора замещения $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$. Установлены оптимальные температурные маршруты кристаллизации сфер с выходом на равновесный диаметр и структурное качество, характеризующееся размером кристаллических блоков в 40–45 нм.

Низкотемпературним термолізом і кристалізацією аморфного прекурсору ($T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$) одержано кристалічні нанопорошки твердих розчинів заміщення $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($x = 0\text{--}0,09$) зі сферичною геометрією частинок. Визначено основні структурно-морфологічні параметри індивідуальних сфер — полікристалічна (блокова) організація, мезопористість, контрольованість діаметра в межах 100–300 нм з дисперсією не більше 15% для кожного типорозміру. Показано вплив на кінцевий діаметер сфер активації оксиду ітрію катіонами Eu^{3+} з формуванням твердого розчину заміщення $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$. Встановлено оптимальні температурні маршрути кристалізації сфер з виходом на рівноважний діаметер і структурну якість, що характеризується розміром кристалічних блоків у 40–47 нм.

Polycrystalline spherical-shape particles of substitutional solid solutions $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($x = 0\text{--}0.09$) are obtained by low-temperature thermolysis and

crystallization of amorphous precursor ($T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$). The main structural and morphological parameters, such as polycrystalline structure, mesoporosity, controllability of their diameters in 100–300 nm range with dispersion lower than 15%, are determined. As shown, the Eu^{3+} activator doping influences on the final diameters of the spheres with formation of $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ solid solution. Optimal temperature conditions of spheres' crystallization with resulting equilibrium diameter and with crystallites' size of 40–47 nm are determined.

Ключевые слова: твёрдый раствор $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$, термолиз, кристаллизация, сферическая морфология.

(Получено 19 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из практических задач современного материаловедения является поиск и разработка технологии получения новых низкоразмерных форм кристаллических оксидных материалов с возможностью управления функциональным откликом. Среди них нанопорошки на основе монодисперсных кристаллических сфер твёрдых растворов оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ) $(R1_{1-x}R2_x)_2\text{O}_3$, $R1 = \text{Y, Gd, Lu}$, $R2 = \text{Eu, Yb, Nd}$ [1–5] являются перспективными кристаллофосфорами для использования в качестве люминесцентных метчиков биологических объектов [6], создания светоконвертирующих сред, в том числе с использованием эффекта апконверсии [7], получения высокоэффективной порошковой лазерной генерации [8].

Для ряда практических применений нанопорошки ОРЗЭ должны обладать определённым набором структурно-морфологических признаков, таких как стабильность сферической морфологии, заданный диаметр и высокая однородность сфер по размерам, низкая агломерация, высокая степень кристалличности и устойчивость фазового состава. В настоящее время используют ряд методов получения нанопорошков ОРЗЭ из частиц сферической морфологии (или близкой к ней): механосинтез [9], газофазные методы (плазмохимический синтез [10], пиролиз [1–4]), методы химического осаждения из растворов и из расплавов с последующим термолизом [11–15], гидротермальный [16, 17] и др. Метод низкотемпературного термолиза из аморфного прекурсора [11–15] успешно решает задачу дизайна структуры и морфологии на уровне отдельно взятой частицы (строгий контроль формы, размеров, состава и степени дисперсности). Эффект наследования формы аморфного прекурсора кристаллическим продуктом даёт возможность управляемого получения сферической морфологии кристаллических частиц в широком размерном диапазоне. К достоинствам метода следует отне-

сти низкие температуры кристаллизации тугоплавких оксидов $T = 600\text{--}900^\circ\text{C}$.

При обсуждении проблемы получения сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ низкотемпературным термолизом аморфного прекурсора, принципиальными являются вопросы обеспечения постоянства фазового состава, высокой степени кристалличности нано- и субмикросфер (100–300 нм), выбор оптимальных условий их активации как основных параметров, ответственных за формирование функционального отклика материала.

Следует отметить, что кристаллизация сфер из аморфной фазы проходит в термодинамически неравновесных условиях под влиянием избытка поверхностной энергии, вследствие высокой удельной площади поверхности и её кривизны. Малый радиус кривизны сферической нано- и субмикрочастицы вызывает внешние сжимающие напряжения, что является подавляющим фактором роста кристаллитов в размерноограниченном объёме сферы. Поэтому, в первую очередь, следует ожидать формирования поликристаллической (блочной) структуры частиц с малым размером зерна и большой площадью межзёренных границ, насыщенных дефектами различной природы — основными источниками формирования каналов безизлучательной релаксации ионов активаторов в кристаллической матрице [18]. Этот фактор может существенно снизить эффективность люминесцентного отклика сфер.

Очевидно, основным путём снижения дефектности структуры сфер является рекристаллизационный рост блоков (кристаллитов) в процессе термического отжига. Однако на определённом этапе рекристаллизация начинает конкурировать с устойчивостью сферической морфологии, возрастающие напряжения в сфере приводят к фрагментации её поверхности.

Поэтому вопросы выбора компромиссных временных и температурных технологических режимов получения с сохранением устойчивости морфологии являются ключевыми при определении маршрутов оптимизации структурно-фазового состояния кристаллических сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$.

Целью нашей работы было определение оптимальных температурных режимов кристаллизации сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ нескольких типоразмеров (100, 200, 300 нм) в поликристаллическую структуру с выходом на равновесный диаметр и размер кристаллических блоков сферы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллические сферы $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($x = 0\text{--}0,09$) были получены в процессе гомогенного осаждения карбамидом $(NH_2)_2CO$ аморфного полупродукта с последующим его термическим отжигом. В каче-

стве исходных реагентов использовали особо чистые порошки оксида иттрия (Y_2O_3 , 99,999%) и оксида европия (Eu_2O_3 , 99,999%), которые растворяли в азотной кислоте рассчитанной концентрации для получения исходных растворов $Y(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$. Для синтеза сфер к раствору карбамида $(NH_2)_2CO$ (осч) добавляли раствор $Y(NO_3)_3/Eu(NO_3)_3$ по каплям при постоянном перемешивании. Смесь нагревали до $90^\circ C$ для разложения карбамида и перемешивали в течение 2 часов. Полученный аморфный полупродукт выделяли трёхкратным центрифугированием из бидистиллированной воды и однократным из этилового спирта, после чего высушивали на воздухе при температуре $T = 50^\circ C$. Полученный порошок отжигали в заданных температурных режимах ($T = 400-1000^\circ C$) на воздухе в течение 2 часов для кристаллизации продукта. Конечный продукт представляет собой нанопорошок из изолированных сферических монодисперсных частиц заданного диаметра.

Морфологию и средний диаметр сфер определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа EM-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ и высоко-разрешающего просвечивающего микроскопа JEM 2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ (JEOL, Japan).

Структуру сфер исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре SIEMENS D-500 X-ray (излучение CuK_α , графитовый монохроматор) в геометрии Брэгга–Брентано. Определение средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли методом аппроксимации в предположении, что результирующие и экспериментальные кривые описываются функцией Гаусса. Средний размер ОКР оценивался по уравнению Селякова–Шеррера:

$$L \approx \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

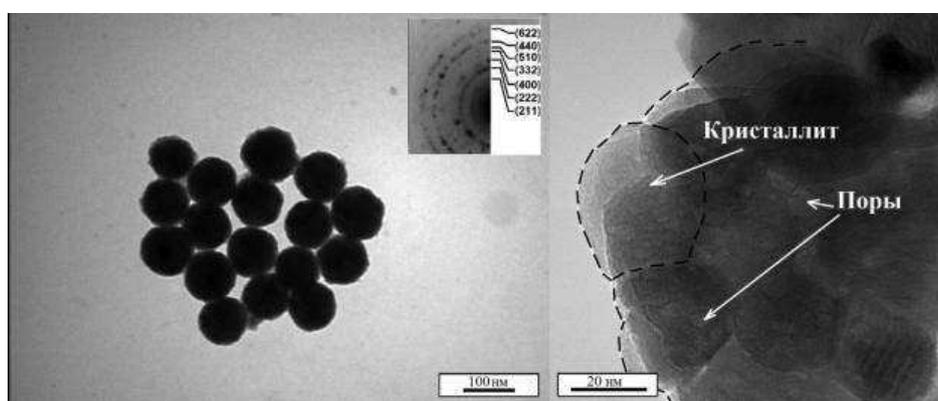
где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол отражения; B — ширина пика на половине высоты.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

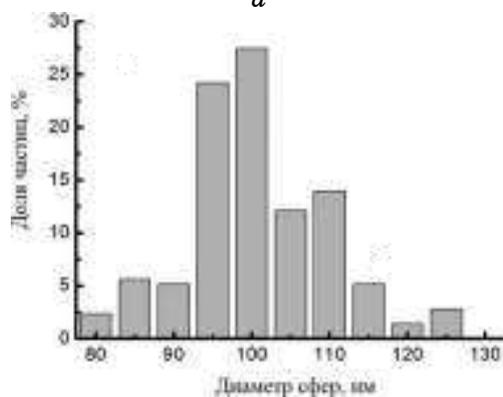
Суть метода получения кристаллических сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($x = 0-0,09$) заключается в гомогенном осаждении карбамидом из водных растворов аморфного полупродукта-предшественника (прекурсора), его последующим термолизом и кристаллизацией термическим отжигом на воздухе ($T = 600-900^\circ C$). Полученные после отжига кристаллические сферы по данным просвечивающей электронной микроскопии характеризуются блочной (поликристаллической) организацией, пористостью с остаточными размерами пор в мезо-

диапазоне и заданным диаметром в диапазоне от 100 до 300 нм с дисперсией по размерам не более 15% для каждого типоразмера (рис. 1). Диапазон диаметров лимитирован следующими факторами. Сферы менее 70 нм имеют тенденцию к агломерации в результате высокой поверхностной энергии, что вызывает необходимость использования дополнительных приёмов пассивации поверхности, а условия получения сфер свыше 300 нм являются неравновесными, где сложно сохранить сферичность как основной морфологический признак материала [11].

Начальная стадия формирования частиц аморфного полупродукта является ключевой, поскольку основные морфологические признаки (форма, дисперсный состав и степень агломерации) определяются условиями осаждения и наследуются кристаллическим продуктом. Решающим фактором, обеспечивающим регулирование



a



б

Рис. 1. *a* — Электронно-микроскопические изображения сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ диаметром 100 нм (на вставке — их электронная микродифракция). *б* — Гистограмма распределения сфер по размерам.

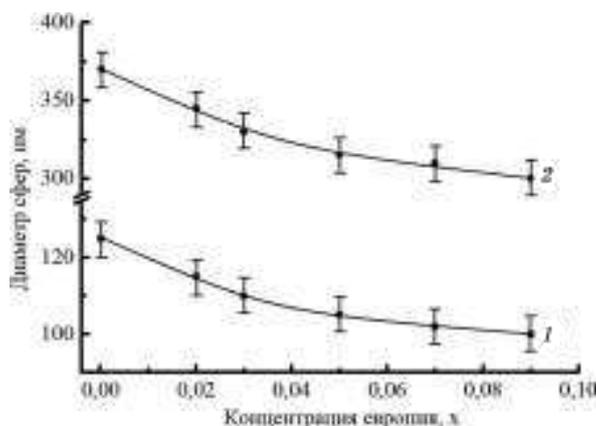


Рис. 2. Зависимость средних диаметров сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ от содержания европия для двух типоразмеров: 1 — 100 нм; 2 — 300 нм.

мость диаметров сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, является степень пересыщения ростового раствора (здесь не анализируется, поскольку описана в наших предыдущих работах [11, 19, 20]).

Однако, если говорить о высокой точности регулировки диаметров сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, что необходимо для целого ряда практических приложений, в том числе формирования фотонных кристаллов оптического качества, следует иметь в виду известную размерную зависимость сфер твёрдых растворов от массового соотношения фазообразующих редкоземельных катионов [4, 21]. На рисунке 2 приведена экспериментальная зависимость конечных диаметров кристаллических сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ от концентрации вводимого фазообразующего катиона Eu^{3+} . Снижение среднего диаметра сфер в среднем на 20–22% для двух типоразмеров объясняется снижением энергетического барьера нуклеации в растворе при введении катионов Eu^{3+} с более низкой энергией образования связи $Eu-O$ (560,61 кДж/моль) по сравнению с $Y-O$ (717,2 кДж/моль) [22].

Заключительной стадией получения кристаллических сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ является кристаллизация аморфного полупродукта в процессе термического отжига. Ранее установлено, что при получении сфер монофазных оксидов R_2O_3 ($R = Y, Lu$) интервалом разложения промежуточных продуктов термолиты и кристаллизации является $T = 400-800^\circ C$ [23]. На рисунке 3 приведены дифрактограммы порошков сфер чистого Y_2O_3 после отжига в интервале $T = 400-1000^\circ C$, которые свидетельствуют о формировании при $T = 600^\circ C$ кристаллической фазы Y_2O_3 с кубической структурой (JCPDS №89-5592) и параметром решётки, близким к теоретическому ($a = 10,6097 \text{ \AA}$). Ниже $T = 500^\circ C$ прекурсор и продукты его прокаливания рентгеноаморфны. С увеличением температуры отжига име-

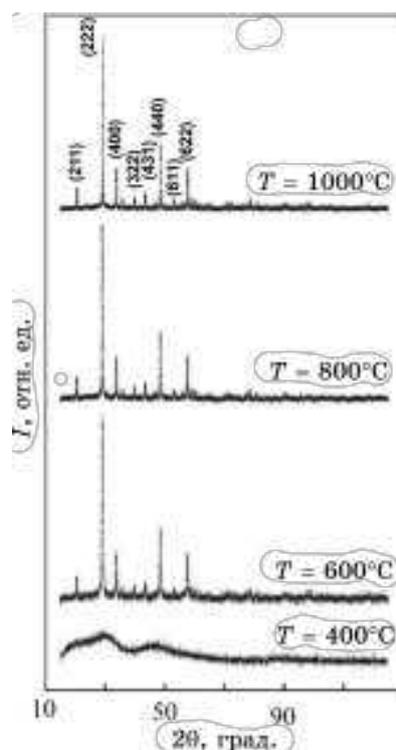


Рис. 3. Дифрактограммы порошков из сфер Y_2O_3 ($D = 100$ нм), прокалённых при $T = 400, 600, 800, 1000^\circ C$ в течение 2 часов.

ет место сужение дифракционных рефлексов, что свидетельствует об увеличении степени кристаллического совершенства материала, о чем подробнее остановимся ниже.

Для твёрдых растворов $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ во всем интервале концентраций Eu^{3+} температурные интервалы разложения аморфного полупродукта и кристаллизации идентичны, однако имеет место линейное увеличение периода кубической кристаллической решётки от $10,6097 \text{ \AA}$ ($x = 0$) до $10,6260 \text{ \AA}$ ($x = 0,09$), что согласуется с правилом Вегарда для твёрдых растворов замещения изоструктурных оксидов.

Наряду с фазовыми превращениями в процессе термического отжига сферы $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ претерпевают морфологические изменения. Важным является установление этапов выхода на конечный диаметр сфер и пределов термической устойчивости равновесной сферической формы частиц. В процессе термического разложения и кристаллизации размер сфер уменьшается в среднем на 25% от исходного диаметра аморфного прекурсора (рис. 4). Зависимость среднего диаметра сфер для каждого типоразмера от температуры

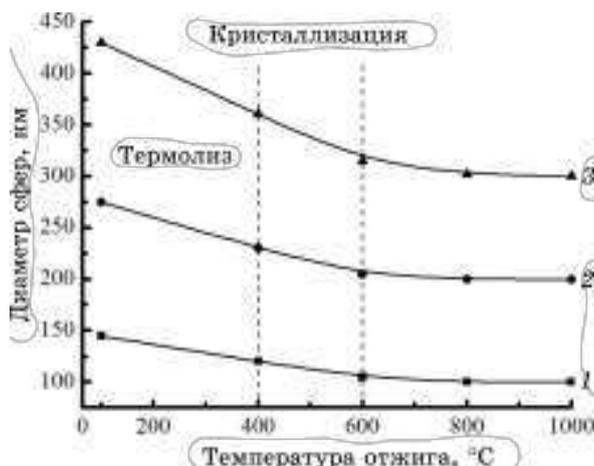


Рис. 4. Зависимость средних диаметров сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ от температуры отжига для трёх типоразмеров: 1 — 100 нм; 2 — 200 нм; 3 — 300 нм.

отжига можно разделить на два характерных этапа: 1) до $T = 600^\circ\text{C}$ — интенсивное уменьшение диаметра частиц в результате разложения аморфного полупродукта и кристаллизации; 2) $T = 650\text{--}1000^\circ\text{C}$ выход на равновесный диаметр (рис. 4).

Кристаллизация сфер в поликристаллическую структуру с малым размером зерна и большой площадью межзёренных границ проходит под влиянием избытка поверхностной энергии, вследствие высокой удельной площади поверхности и её кривизны. Поэтому основной задачей есть установление факторов, влияющих на интенсификацию процессов роста кристаллитов без потери морфологической устойчивости сферической геометрии. В рамках данного маршрута получения такими факторами являются рекристаллизационный отжиг и кривизна поверхности (диаметр сфер), рис. 5, а. Здесь нужно учитывать, что на определённом этапе рекристаллизация начинает конкурировать с устойчивостью сферической морфологии, возрастающие напряжения в сфере приводят к фрагментации её поверхности и, в конечном счёте, к разрушению, рис. 5, б. Ранее, на примере сфер $(Lu_{1-x}Eu_x)_2O_3$ было установлено, что необратимые деформации сфер начинаются при температуре отжига выше 1000°C с полным механическим разрушением при $T = 1200^\circ\text{C}$ на отдельные кристаллиты и их спеканием в жёсткие агломераты [23].

На рисунке 5, а приведена диаграмма, иллюстрирующая влияние диаметра сфер и температуры отжига на размеры кристаллитов сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$. Размеры кристаллитов определяли из уравнения (1) как средние размеры областей когерентного рассеяния. Верхний температурный предел лимитируется указанной причиной потери частицами устойчивости своей сферической геометрии, хотя рост

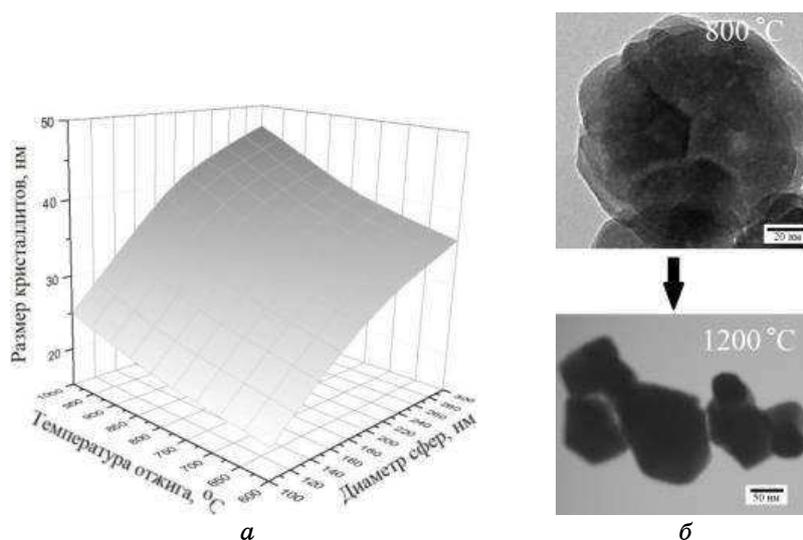


Рис. 5. *а* — Диаграмма, иллюстрирующая влияние диаметра сфер и температуры отжига на размеры кристаллитов сфер $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$. *б* — Микроснимки, иллюстрирующие фрагментацию сферы.

кристаллических блоков продолжается и после фрагментации сферы. Таким образом, температурная область $T = 600\text{--}900^\circ\text{C}$ должна быть включена в маршрут получения материала заданного морфологического качества (сфер) как область рекристаллизационного роста размеров блоков, которые достигают максимального равновесного значения 47 нм для диаметра сфер 300 нм и при этом сохраняют сферическую геометрию индивидуальной частицы.

4. ВЫВОДЫ

Низкотемпературным термолизом и кристаллизацией аморфного прекурсора ($T = 600\text{--}1000^\circ\text{C}$) получены кристаллические нанопорошки твёрдых растворов замещения $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ ($x = 0\text{--}0,09$) со сферической геометрией частиц. Индивидуальные сферы $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ характеризуются поликристаллической (блочной) организацией, мезопористостью, контролируемым диаметром в диапазоне 100–300 нм с дисперсией не более 15% для каждого типоразмера. Показано, что введение фазо- и структурообразующих катионов активатора Eu^{3+} на стадии получения сфер аморфного прекурсора приводит к ускорению кинетики нуклеации, что способствует снижению конечного диаметра растущих частиц в среднем на 20–22%. Установлены оптимальные температурные маршруты кристаллизации сфер с выходом на равновесный диаметр

($T = 600^\circ\text{C}$) и последующим рекристаллизационным отжигом $T = 600\text{--}900^\circ\text{C}$, обеспечивающим структурное совершенствование сфер с выходом на равновесный размер кристаллических блоков 47 нм в рамках сохранения их сферической геометрии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. W. N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi et al., *Chem. Mater.*, **19**: 1723 (2007).
2. Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, and K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**: 1855 (1999).
3. Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, *J. Mater. Res.*, **14**: 2611 (1999).
4. J. G. Li, X. Li, X. Sun et al., *Chem. Mater.*, **20**: 2274 (2008).
5. Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**: 379 (1999).
6. M. Nichkova, D. Dosev, S. J. Gee, B. D. Hammock et al., *Analyt. Chem.*, **77**: 6864 (2005).
7. F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli, *J. Phys. Chem.*, **106**: 5622 (2002).
8. L. E. Lee, L. N. Dem'yanets, S. V. Nikitin, and A. S. Lavrikov, *Kvantovaya Elektronika*, **36**: 233 (2006) (in Russian).
9. A. F. Cabrera, M. Navarro, A. M. Rodriguez et al., *Physica B*, **398**, No. 2: 215 (2007).
10. X. L. Sun, A. I. Y. Tok, R. Huebner, and F. Y. C. Boey, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, **27**: 125 (2007).
11. N. A. Dulina, Yu. V. Yermolayeva, A. V. Tolmachev, Z. P. Sergienko, O. M. Vovk, E. A. Vovk, N. A. Matveevskaya, and P. V. Mateychenko, *J. of the Europ. Ceram. Soc.*, **30**: 1717 (2010).
12. J.-G. Li, X. Li, X. Sun, T. Ikegami, and T. Ishigaki, *Chem. Mater.*, **20**: 2274 (2008).
13. E. Matijevic and W. P. Hsu, *J. of Colloid and Interf. Sci.*, **118**, No. 2: 506 (1987).
14. B. Aiken, W. P. Hsu, and E. Matijevic, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**: 845 (1988).
15. W. P. Hsu, L. Ronnquist, and E. Matijevic, *Langmuir*, **4**, No. 1: 31 (1988).
16. S. Q. Deng, Z. P. Xue, Y. H. Yang, Q. Yang, and Y. L. Liu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28**, No. 7: 666 (2012).
17. M. K. Devaraju, S. Yin, and T. Sato, *J. of Cryst. Growth*, **311**: 580 (2009).
18. B. L. Abrams and P. H. Holloway, *Chem. Rev.*, **104**: 5783 (2004).
19. Yu. V. Yermolayeva, A. V. Tolmachev, M. V. Dobrotvorskaya, and O. M. Vovk, *J. Alloys and Compd.*, **509**: 5320 (2011).
20. Yu. I. Pazura, V. N. Baumer, O. M. Vovk, T. G. Deyneka, and R. P. Yavetskiy, *Functional Materials*, **17**: 107 (2010).
21. A. M. Pires, M. F. Santos, M. R. Davolos, and E. B. Stucchi, *J. Alloys and Compd.*, **344**: 276 (2002).
22. S. P. Gordienko, B. F. Fenchka, and V. V. Fesenko, *Rare Earths and Their Refractory Compounds* (Kiev: Naukova Dumka: 1971) (in Russian).
23. Yu. Yermolayeva, A. Tolmachev, V. Tkachenko, N. Danylenko, and R. Fedaruk, *J. of Cryst. Growth*, **317**: 87 (2011).