

07

**Синтез и некоторые особенности
структуры и люминесценции
монодисперсных гетерочастиц
„ядро—оболочка“ $\text{SiO}_2/(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$
($x = 0.07$)**

© Ю.В. Ермолаева, В.М. Масалов, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов,
И.И. Зверькова, С. Barthou, А.В. Толмачев, Г.А. Емельченко

Институт монокристаллов, НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины,
Харьков, Украина

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

Институт проблем технологии микроэлектроники РАН,

Черноголовка, Россия

Institut des NanoSciences de Paris, UPMC Univ Paris 06, CNRS,

UMR 7588, France

E-mail: emelch@issp.ac.ru

Поступило в Редакцию 11 марта 2010 г.

На основе разработанной методики синтеза сферических коллоидных частиц диоксида кремния с дисперсией размеров в интервале 2–2.5% и способа формирования нанопокровов на поверхности сфер путем осаждения синтезированы монодисперсные гетерочастицы „ядро—оболочка“ состава $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Изучена структура, проведен анализ спектров фото- и катодолюминесценции гетерочастиц. Показано почти двукратное увеличение времени затухания свечения гетерочастиц в сравнении с порошковым люминофором $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$, приготовленным и обработанным в аналогичных температурных условиях, что и гетерочастицы $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$.

Как известно, оксид лутеция является эффективной матрицей для ряда редкоземельных активаторов, а благодаря высокой плотности (9.4 g/cm^3), большому атомному номеру ($Z = 71$), химической и физической стабильности можно говорить о перспективности использования наноразмерного оксида лутеция для создания новых типов наносцинтилляторов и люминофоров. Существующие на сегодняшний день трудности получения наночастиц редкоземельных оксидов, в частности

оксида лютеция заданной формы, размера, с малой дисперсией по размерам, не позволяют получить наноструктурированные сцинтилляционные материалы на их основе с необходимыми параметрами, к тому же высокая стоимость ограничивает возможности практического применения таких материалов.

Формирование тонких нанослоев $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ на монодисперсных сферах SiO_2 калиброванного размера, т.е. получение гетерочастиц „ядро–оболочка“, открывает возможности получения на их основе активных фотонных кристаллов с эффектом оптического (дифракционного) усиления люминесценции. Ранее были получены гетерочастицы с ядром из сфер SiO_2 и внешней оболочкой $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [1–3], показана перспективность применения подобных наноструктур как эффективных нанолюминофоров.

В настоящей работе впервые получены сферические монодисперсные гетерочастицы типа „ядро–оболочка“ составов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$, показана их структура и морфология, исследованы фото- и катодолуминесцентные свойства.

Гетерочастицы „ядро–оболочка“ $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ были получены посредством золь–гель технологии со-осаждения из растворов с использованием предварительно синтезированных SiO_2 сферических частиц в качестве ядер. Частицы диоксида кремния („ядра“) синтезировали многоступенчатым методом, последовательно сочетающим две известные методики гидролиза тетраэтоксисилана: гетерогенный метод в присутствии аминокислот [4,5] и традиционный метод Штобера [6].

На первом этапе методом гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии аминокислот получали частицы диоксида кремния размером 40–50 nm, которые в дальнейшем использовали в качестве заготовок для дорастивания. Типичная методика синтеза состояла в следующем. В 200 ml деионизованной воды ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) растворяли 0.26 g *L*-аргинина. В водяном термостате температуру раствора доводили до $333 \pm 0.2 \text{ K}$. Отдельно готовили 90 ml раствора циклогексан/тетраэтоксисилан в соотношении компонентов 0.8 : 1.0, который также нагревали до указанной температуры, после чего соединяли оба раствора. Реакционную смесь непрерывно перемешивали при помощи магнитной мешалки с такой интенсивностью, чтобы не разрушалась граница между двумя несмешивающимися жидкими фазами: водный раствор *L*-аргинина в нижней части колбы и раствор циклогексан/тетраэтоксисилан — в верхней. Температуру реакционной смеси

поддерживали постоянной (333 ± 0.2 К) на протяжении всего синтеза (около 8 суток). В результате были получены частицы диоксида кремния размером 44 ± 1.3 nm с концентрацией их в суспензии 4.03 wt.%.

На второй стадии получения частиц диоксида кремния нужного диаметра был использован многоступенчатый метод Штобера. Частицы, полученные на первой стадии, использовались при этом в качестве затравок. 50 ml суспензии с частицами диаметром 44 nm разбавляли в 250 ml спирто-водно-аммиачной смеси (60% объемных этилового спирта, 0.9 М аммиака) и порциями добавляли к полученной суспензии тетраэтоксисилан. Температуру реакционной смеси поддерживали комнатной, непрерывное перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. После достижения частицами размеров ~ 110 nm процедуру разбавления полученной суспензии повторяли и продолжали процесс ступенчатого доращивания до заданного размера.

Формирование кристаллических нанопокровов $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ на поверхности сфер SiO_2 осуществляли по следующей схеме: на первом этапе со-осаждением из водных растворов солей $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ($0.4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) в присутствии сфер SiO_2 (0.1 g) при температуре 358 К были получены аморфные покрытия состава $[\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}(\text{OH})\text{CO}_3]$ на SiO_2 сферах (прекурсор). Затем гетерочастицы прекурсора отделяли центрифугированием, промывали несколько раз водой и этанолом, сушили и подвергали термическому отжигу при 1173 К на воздухе в течение 2 h для кристаллизации нанопокровов в фазу $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Содержание европия составляло 7 at.% по отношению к лютецию, что обеспечивает максимальную интенсивность люминесценции по нашим данным [7]. Порошки $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ синтезировали со-осаждением при добавлении гидроксида аммония в раствор нитратов лютеция и европия с последующим отделением осадка, сушкой и отжигом при 1173 К.

На рис. 1 представлено изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) гетерочастиц прекурсора $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}(\text{OH})\text{CO}_3$. Из снимка следует, что частицы имеют близкую к идеальной сферическую форму и узкое распределение по размерам. Средний размер исходных частиц SiO_2 составлял 228 ± 5 nm, после формирования слоя $\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}(\text{OH})\text{CO}_3$ на их поверхности средний размер гетерочастиц составил 241 ± 5 nm. На снимке гетерочастиц (рис. 1) четко определяется тонкий однородный слой более плотной фазы на поверхности частиц SiO_2 толщиной около 6 nm.

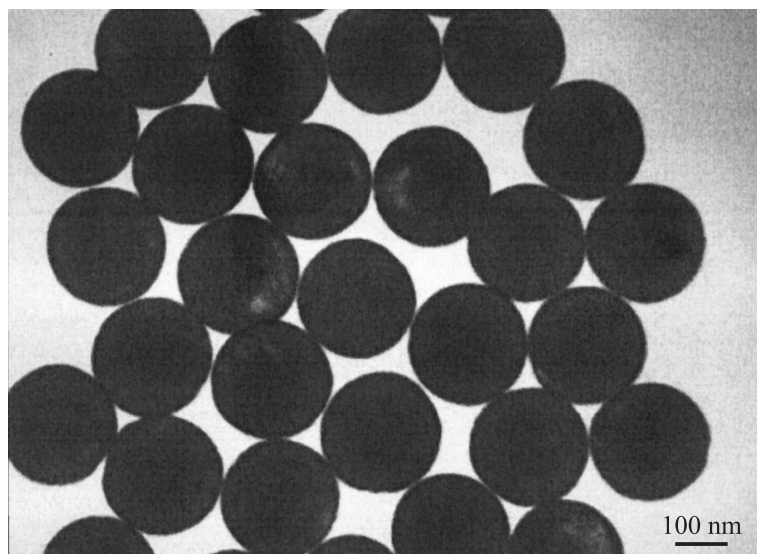


Рис. 1. Изображение коллоидных частиц состава $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}(\text{OH})\text{CO}_3$ ($241 \pm 5 \text{ nm}$), полученных методом ПЭМ.

В результате отжига гетерочастиц прекурсора при 1173 K на воздухе на сферах SiO_2 формируются поликристаллические нанопокртия $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ с кубической симметрией кристаллической решетки, при этом сферичность и размеры гетерочастиц сохраняются [7]. Рентгенофазовый анализ порошков $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ показал кубическую модификацию оксида лутеция. Размер кристаллитов, оцененный из ширины дифракционных пиков, составил $\sim 60 \text{ nm}$. На рентгенограмме гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ наблюдаются широкие полосы при углах дифракции, соответствующих рефлексам кубической фазы оксида лутеция. По ширине линий (несколько градусов) можно предположить, что полученная фаза в оболочке гетерочастиц находится в нанокристаллическом состоянии. Элементный состав гетерочастиц был исследован с использованием системы микроанализа с волнодисперсионным (EDX) и энергодисперсионным (WDX) спектрометрами. Концентрация оксида лутеция составила $\sim 40 \text{ wt.}\%$, что согласуется с расчетной величиной, оцененной из экспериментальной толщины слоя оболочки. Содержание

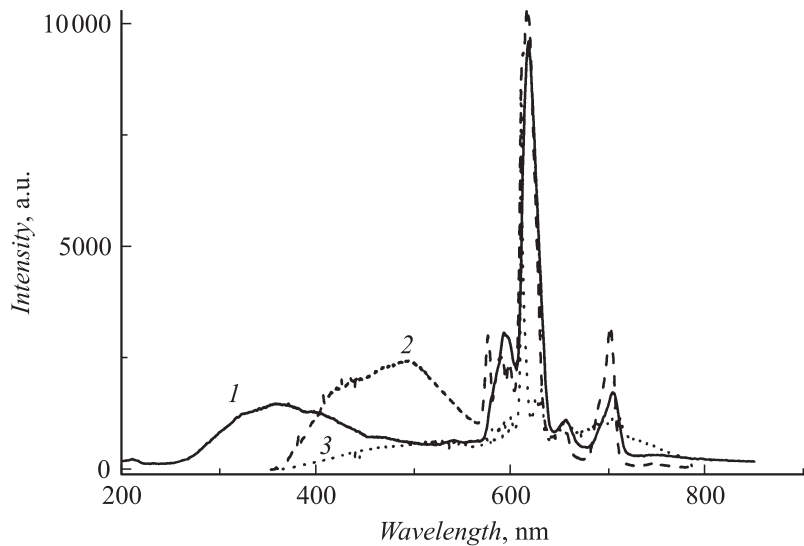


Рис. 2. Спектры КЛ (1) и ФЛ (2) образцов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ в сравнении со спектром ФЛ порошка люминофора $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ (3).

активатора Eu_2O_3 (6.3 wt.%) относительно оксида лутеция также согласуется с его исходным значением.

Интересно исследование люминесцентных свойств полученных сферических гетероструктур „ядро–оболочка“ $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ и сравнение их с порошковым люминофором $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$. Для регистрации всех полос свечения мы использовали возбуждение электронным пучком (катодолуминесценция — КЛ) или ультрафиолетовым азотным лазером (фотолюминесценция — ФЛ) с длиной волны 337.1 nm (рис. 2). Отметим наличие на спектрах ФЛ гетероструктур (кривая 2) кроме характерных линий европия в красной области довольно широких полос люминесценции в синей (с максимумами 450 и 490 nm) области спектра. Эти особенности могут быть связаны с собственной люминесценцией сфер SiO_2 [8] и отсутствуют на порошках люминофора (кривая 3). В спектре КЛ гетероструктур (рис. 2, кривая 1) широкая полоса сдвинута в более коротковолновую ультрафиолетовую область (350 nm). Еще одним отличием свечения гетерочастиц является большая полуширина красных линий европия, обусловленных

переходами электронов с возбужденного 5D_0 состояния на различные уровни основного состояния 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 и 7F_4 ионов Eu^{3+} . Максимальную интенсивность имеет линия с максимумом 612 nm, соответствующая внутрицентровым переходам электронов ${}^5D_0-{}^7F_2$. Большая полуширина полос европия в гетероструктурах может быть связана с неоднородным уширением на кристаллических дефектах люминофорной наноболочки сфер. В работе [7] была подробно изучена структура гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ и показано, что оболочка $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ представляет собой поликристаллическую структуру, постоянная решетки нанослоев была несколько выше, чем у порошковых люминофоров вследствие деформаций, обусловленных кривизной ядер и разных теплофизических параметров ядра и оболочки. К тому же в работе [7] на основании экспериментальных данных было предположено образование неоднородной по составу фазы твердого раствора замещения $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ с градиентом концентрации Eu^{3+} в нанослое. Данные структурные особенности гетерочастиц и обуславливают обнаруженное выше (рис. 2) неоднородное уширение люминесценции ионов Eu^{3+} в слоях толщиной порядка 6 nm.

Очевидно, что нанокристаллическое состояние $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ должно приводить к уменьшению эффективности свечения нанослоев люминофора на SiO_2 сферах, что также было обнаружено в предыдущей работе [7]. На рис. 3 приведены кривые затухания линии свечения 612 nm ионов европия с максимальной интенсивностью для гетерочастиц и порошков люминофора при возбуждении импульсами азотного лазера. Неожиданным является более длительное послесвечение поликристаллических нанослоев $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ (постоянная времени затухания 2 ms) по сравнению с порошками (постоянная времени затухания 1.2 ms). Наличие дефектов в нанослое должно приводить к росту безызлучательной рекомбинации и уменьшению времени жизни t возбужденного состояния 5D_0 ионов европия, которое определяется следующим выражением:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_{rad}} + \frac{1}{t_{nonrad}}, \quad (1)$$

где t_{rad} и t_{nonrad} — постоянные времени излучательной и безызлучательной рекомбинации. Остается предположить, что наличие сферы существенным образом влияет на времена излучательной рекомбинации люминофора. Действительно, квантовая эффективность красной

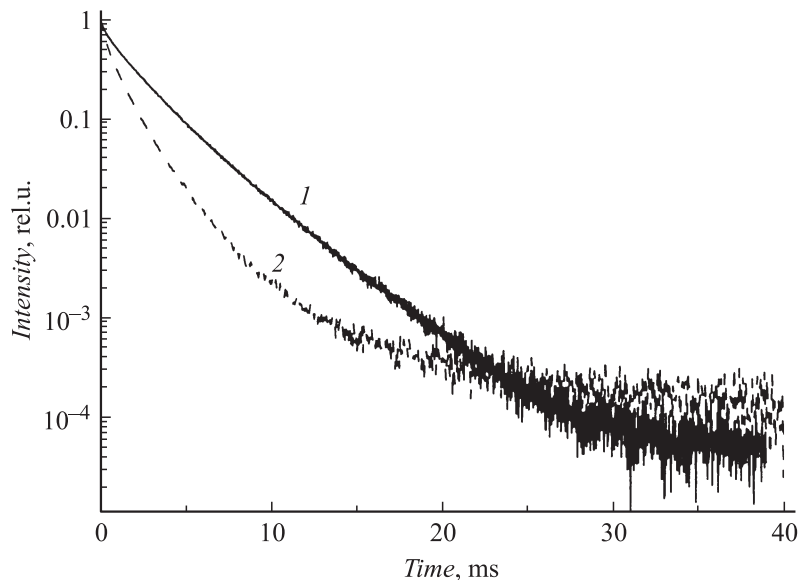


Рис. 3. Кривые затухания интенсивности люминесценции с максимумом 612 нм образцов $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ (1) и порошка люминофора $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ (2).

люминесценции во всех наших образцах превышала 50%. Поэтому в сумме (1) определяющим является именно первое слагаемое как для порошков, так и для гетероструктур. Но для сферических частиц с размером порядка длины волны света происходит изменение локальной плотности фотонных состояний [9] и времени излучательной рекомбинации. В нашем случае происходит его увеличение почти в два раза. Этот чисто квантовый эффект обуславливает преимущества гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$ для получения лазерной генерации, так как они по своей геометрии являются оптическими резонаторами с высокой добротностью.

Структуры типа фотонного кристалла на основе сфер с люминофором также могут сильно изменять излучательные характеристики последнего, что планируется исследовать в будущем на опалах с внедренным соединением $\text{Lu}_{1.86}\text{Eu}_{0.14}\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 09-02-90475 и ДФФД Украины, проект № Ф28.7/063.

Список литературы

- [1] *Lin K.-M., Lin C.-C., Li Y.-Y.* // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 1745.
- [2] *Feng H.-J., Chen Y., Tang F.-Q., Ren J.* // *Materials Letters*. 2006. V. 60. P. 737.
- [3] *Lin C., Wang H., Kong D., Yu M.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 18. P. 3667.
- [4] *Yokoi T., Sakamoto Y., Terasaki O., Kubota Y., Okubo T., Tatsumi T.* // *J. American Chemical Society*. 2006. V. 128. P. 13 664.
- [5] *Hartlen K.D., Athanasopoulos A.P.T., Kitaev V.* // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 1714.
- [6] *Stober W., Fink A., Bohn E.J.* // *Colloidal Interface Science*. 1968. V. 26. P. 62.
- [7] *Yermolayeva Yu.V., Tolmachev A.V., Korshikova T.I., Yavetskiy R.P., Dobrotvorskaya M.V., Danylenko N.I., Sofronov D.S.* // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 325 601.
- [8] *Грузищев А.Н., Емельченко Г.А., Масалов В.М., Романелли М., Бартоу К., Беналул П., Мэтр А.* // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 2. С. 203.
- [9] *Dood M.J.F., Stoff L.H., Polman A., Moroz A., Blaaderen A.* // *Phys. Rev. A*. 2001. V. 64. P. 033 807.