

06;07;12

Люминесценция нанопорошков термолегированного диоксида циркония

© Ю.Ю. Бачериков,¹ С.В. Оптасюк,¹ Т.Е. Константинова,² И.А. Даниленко²¹ Институт физики полупроводников НАН Украины,
03028 Киев, Украина² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина
e-mail: Yuyu@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 12 июля 2006 г.)

Исследована люминесценция нанопорошков тетрагонального диоксида циркония ($ZrO_2-4.4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$) со средним размером частиц 15 nm, полученного совместным осаждением гидроокиси азотнокислых солей.

Установлено, что термообработка $ZrO_2-4.4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$ при температуре 800°C приводит к появлению фотолюминесценции (ФЛ) во всем видимом диапазоне. Термолегирование MnS и $CuCl_2$ материала, как и последующая его пассивация в атмосфере воздуха, приводит к перераспределению интенсивностей индивидуальных полос в спектре ФЛ $ZrO_2-4.4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$, что, вероятно, связано с изменениями дефектности в его подрешетке кислорода. Результаты показывают возможность использования $4.4Y_2ZrO-2:1\%MnS$ для создания наноразмерного люминофора белого излучения.

PACS: 78.67.Bf

Введение

Все возрастающая потребность в производстве люминесцентных источников белого свечения ставит перед технологами и исследователями новые требования к материалам, используемым при создании такого рода источников. Одной из наиболее актуальных задач является создание люминесцентного источника света на базе одного материала, спектр люминесценции которого содержит полосы, соответствующие трем основным цветам, суммарное излучение которых дает белое свечение [1]. Особенно остро эта проблема стоит в отношении материалов, используемых в полиграфии, в том числе и из-за технических трудностей и дороговизны создания такого рода материалов в виде мелкодисперсных порошков. Все это привело к тому, что эти материалы так и не стали широко используемыми в полиграфической продукции.

Диоксид циркония обладает достаточной прозрачностью для ультрафиолетового и видимого излучения [2] в сочетании с химической инертностью, что позволяет использовать его в виде люминофорной добавки в красители, используемые полиграфией.

Особый интерес в этом отношении представляют высокодисперсные нанокристаллические порошки, обеспечивающие высокую плотность покрытия и гомогенность распределения при печати.

Цель настоящей работы — исследовать люминесценцию нанопорошков диоксида циркония, легированного иттрием для стабилизации высокотемпературной тетрагональной фазы после дополнительной термообработки и термолегирования MnS и $CuCl_2$.

Методика исследований

Получение порошков состава $ZrO_2-4.4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$ ($4.4Y_2ZrO_2$) осуществлялось методом обратного совместного осаждения гидроксидов из азотнокислых растворов солей, взятых в стехиометрическом соотношении, водным раствором аммиака при $pH > 9$. Осадок многократно промывался дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции.

Сушка гидрогеля производилась в СВЧ-печи с магнетронным генератором мощностью 600 W, работающим на частоте 2450 MHz, до прекращения изменения веса образца. Прокаливание осадков, обеспечивающее кристаллизацию, проводилось при температуре 700°C (2 h).

Изменение удельной поверхности сухих гидроксидов и полученных из них оксидов проводилось по методу БЭТ (Брунауэр–Эмметт–Теллер). Исследование фазового состава и областей когерентного рассеяния (ОКР) порошков проводилось рентгенографически на установке ДРОН-3, структура порошков изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-200 A (рис. 1).

Используемая технология позволяет получать неагломерированные частицы с очень низким распределением частиц по размеру и малой степенью агрегации.

Установлено, что удельная поверхность полученного порошка составляет $50 \text{ m}^2/\text{g}$, при этом средний размер частиц (ОКР) составлял 15 nm по данным ПЭМ и рентгено-фазового анализа.

Дополнительный отжиг и термолегирование порошкообразного $4.4Y_2ZrO_2$ после его прокаливания при температуре 700°C (2 h) производились в лабораторной печи при температуре 800°C в течение 120 min (охлаждение с печью). При легировании $4.4Y_2ZrO_2$ от-

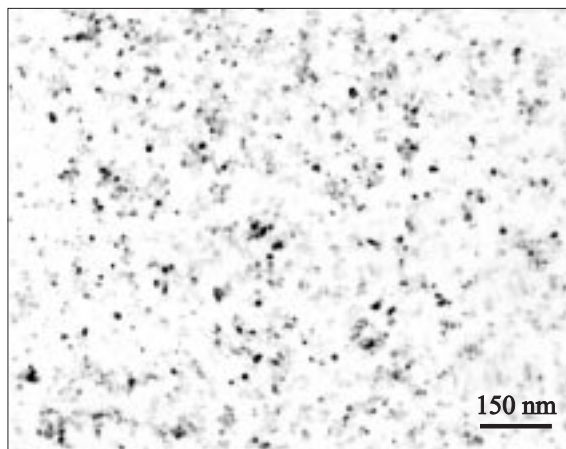


Рис. 1. Фотография порошка $4.4Y_2ZrO_2$.

жиг материала проводился совместно с порошкообразными $CuCl$ или MnS (1 mass.%). Для материала $4.4Y_2ZrO_2 : CuCl(1\text{ mass.}\%)$ был проведен повторный отжиг с увеличением концентрации $CuCl$ до 3 mass.%.

Спектры ФЛ регистрировались на установке КСВУ-23, возбуждение ФЛ производилось излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337.1\text{ nm}$).

Экспериментальные результаты

На рис. 2 (кривая 1) приведен спектр ФЛ порошкообразного $4.4Y_2ZrO_2$ после его отжига при $T = 800^\circ\text{C}$. Как видно из рисунка, спектр представляет собой сложную широкую полосу, перекрывающую практически весь ви-

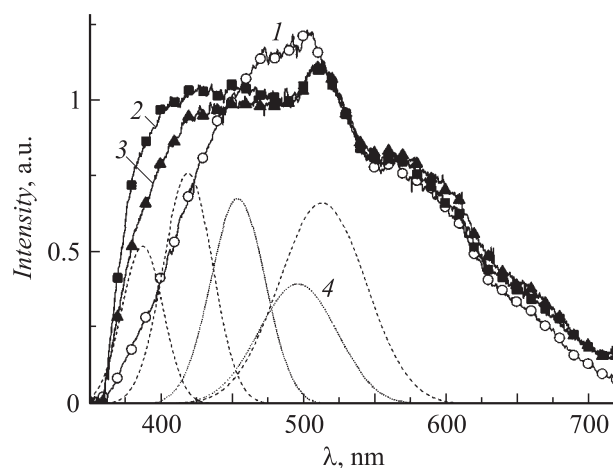


Рис. 2. Спектры ФЛ порошков $4.4Y_2ZrO_2$ после термической обработки в течение 120 min. $T = 800^\circ\text{C}$: 1 — $4.4Y_2ZrO_2$, отожженный без присутствия в шихте легирующей добавки; 2 — совместно с MnS (1%); 3 — совместно с MnS (1%) через 14 дней после термообработки при свободном доступе атмосферы; 4 — индивидуальные полосы ФЛ, полученные после разложения спектра в области 360–520 nm порошка $4.4Y_2ZrO_2$, совместно отожженного с MnS (кривая 2).

димый диапазон, с $\lambda_{\text{max}} \sim 507\text{ nm}$. На длинноволновом крыле спектра ФЛ имеются перегибы, свидетельствующие о наличии в этом диапазоне нескольких сильно перекрывающихся полос ФЛ. Последующее нахождение в условиях свободного доступа атмосферы в течение 14 дней никак не отразилось на виде спектра ФЛ, отожженного $4.4Y_2ZrO_2$. Отметим, что возбуждение лазерным излучением ($\lambda = 337.1\text{ nm}$) исходного порошка $4.4Y_2ZrO_2$, т.е. полученного прокаливанием при 700°C , не приводит к появлению ФЛ в диапазоне от 370 до 850 nm.

Кроме того, на рис. 2 (кривые 2 и 3) представлены спектры ФЛ порошков $4.4Y_2ZrO_2$, совместно отожженных с MnS (1%), измеренные непосредственно после термолегирования и через 14 дней хранения в условиях свободного доступа атмосферы соответственно. Анализ спектров, приведенных на рисунке, показывает, что введение в порошкообразный $4.4Y_2ZrO_2$ сульфида марганца, как и последующая его пассивация в атмосфере, привели к изменениям только в коротковолновой части спектра ФЛ, в оставшейся части спектра, начиная с $\lambda \sim 520\text{ nm}$, вид спектра остался практически без изменений. Как видно из рис. 2, произошло разгорание полос ФЛ, формирующих коротковолновый край спектра ФЛ, и гашение полос, формирующих максимум спектра образца, прошедшего только термообработку при 800°C (кривая 1) относительно полос ФЛ, расположенных в области, превышающей $\lambda \sim 520\text{ nm}$. Последующая атмосферная пассивация материала привела только к частичному гашению полосы или полос, расположенных в самом начале спектра. Основываясь на этих данных, мы посчитали возможным использовать процедуру разложения спектров на индивидуальные полосы, предложенную в методе Аленцева—Фока [3,4].

Метод Аленцева—Фока [3] основан на том, что при изменении условий возбуждения спектр люминесценции деформируется из-за изменений относительной интенсивности полос, принадлежащих разным центрам люминесценции. Сравнительный анализ несколько различающихся между собой спектров люминесценции, снятых в разных условиях, позволяет расчетным путем найти каждую индивидуальную полосу. По аналогии с методом Аленцева—Фока [4,5] нами при анализе использовались спектры ФЛ, имеющие одинаковый набор индивидуальных полос, но полученные для образцов, прошедших разные технологические обработки.

Кривые, представленные на рис. 2 пунктиром, дают представление о составляющих полосах спектров ФЛ в области $\lambda \sim 360\text{--}520\text{ nm}$. Это пять полос ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 388, 420, 455, 497$ и 514 nm . Анализ спектров, представленных на рис. 2, с учетом результатов разложения позволил выяснить, что введение MnS привело к изменению интенсивности полос ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 388, 420$ и 514 nm . Интенсивность полосы ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 388\text{ nm}$ возросла практически в 5 раз, 420 nm — в ~ 1.5 раза, а полоса с $\lambda_{\text{max}} \sim 514\text{ nm}$ упала почти в 2 раза относительно других полос, составляющих спектр ФЛ.

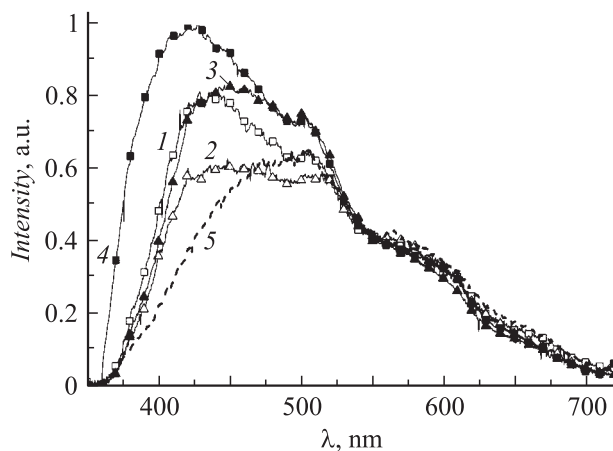


Рис. 3. Спектры ФЛ порошка $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, отжиг которого производился в присутствии 1% CuCl : 1 — после отжига; 2 — через 14 дней после отжига при свободном доступе атмосферы; 3 — после повторного отжига с увеличением концентрации CuCl до 3%; 4 — через 14 дней после повторного отжига при свободном доступе атмосферы; 5 — $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, отожженный при 800°C в отсутствие в шихте легирующей добавки.

Последующая атмосферная пассивация привела к гашению только полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 388 \text{ nm}$ в 2 раза. Данные по перераспределению интенсивности полос ФЛ в зависимости от технологических обработок, приведенные в настоящей работе, получены для спектров ФЛ с учетом их нормировки по длинноволновому крылу.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ порошков $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, совместно отожженных с CuCl (1 и 3%). Из рисунка видно, что в этом случае имеет место ситуация, во многом подобная термолегированию $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ сульфидом марганца. Введение примеси в материал, как и последующая атмосферная пассивация, привели к изменениям вида только тех участков спектров ФЛ, для которых $\lambda < 520 \text{ nm}$. Поэтому и в этом случае была использована выше описанная процедура разложения спектров ФЛ на индивидуальные полосы. Анализ результатов разложения спектров ФЛ порошков $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, совместно отожженных с CuCl (1 и 3%), показал, что и в этом случае участок спектра в области $\lambda \sim 360\text{--}520 \text{ nm}$ у этих образцов формируется из пяти полос ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 388, 420, 455, 497$ и 514 nm . Это может свидетельствовать о том, что в материале, несмотря на разные технологические обработки, которым он подвергся, сформировались одинаковые по своей природе центры излучения.

Интерес вызывает поведение самой коротковолновой полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 388 \text{ nm}$. Термообработка порошка $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ без присутствия в шихте легирующей добавки и совместно с 1% CuCl , как и последующая пассивация, не привели к изменению ее интенсивности. Повторный отжиг с увеличением концентрации CuCl в шихте до 3%

привел к скачку ее интенсивности в ~ 8 раз, в то же время последующая пассивация вернула ее прежнее значение. Интенсивность полосы ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 420 \text{ nm}$ возросла при введении 1 и 3% CuCl в 2 и более чем в 3 раза соответственно с последующим падением на треть после пассивации. Интенсивность полос ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 455 \text{ nm}$ и 497 nm возросла при введении 1 и 3% CuCl в ~ 1.5 ; 1.7 и ~ 1.5 ; 1.5 раз соответственно с последующим падением практически к исходному значению. Интенсивность полосы ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 514 \text{ nm}$, независимо от количества CuCl в шихте, упала в 1.2 раза, никак не реагируя на атмосферную пассивацию.

Таким образом, введение веществ MnS и CuCl , как и их компонент, методом совместного отжига в порошкообразный $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ не приводит к появлению новых полос в спектрах ФЛ по сравнению со спектром ФЛ материала, прошедшего только термическую обработку. Это может свидетельствовать о собственной природе наблюдаемой нами люминесценции в $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, связанной с появлением большого количества дефектов, участвующих в излучательной рекомбинации. Кроме того, введение MnS и CuCl не коснулось в спектрах ФЛ перераспределения интенсивности полос ФЛ, расположенных в области $\lambda > 520 \text{ nm}$. Это дает возможность заключить, что центры люминесценции, ответственные за излучение в этой области, образовавшиеся вследствие термообработки, не связаны ни с атомами, находящимися с междоузлиях, ни с дефектами, обусловленными примесными атомами.

Перераспределение интенсивности полос ФЛ после термолегирования $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ произошло только в области $\lambda \sim 360\text{--}520 \text{ nm}$, причем независимо от материала лигатуры полосы во всех рассмотренных случаях обладают очень близкими спектральными характеристиками (λ_{max} , полуширина). Разгорание полос люминесценции с $\lambda_{\text{max}} \sim 388, 420, 455, 497 \text{ nm}$ после совместного отжига с MnS и CuCl , вероятно, обусловлено появлением дополнительных кислородных вакансий. Согласно [5], введение примеси, имеющей степень ионизации ниже, чем у Zr в ZrO_2 , приводит к возникновению кислородных вакансий. Подтверждением этого, возможно, служит гашение этих полос ФЛ после нахождения образца в условиях свободного доступа атмосферы, когда происходит насыщение кислородом поверхности частиц материала [6] и, как следствие, уменьшение в них концентрации V_{O} .

Для полученных спектров ФЛ термолегированного $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ были также рассчитаны значения цветовых координат. На рис. 4 (точка *a*) представлен спектр ФЛ порошка $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, легированного 1% CuCl , в цветовых координатах ($X = 0.239$; $Y = 0.298$). Как видно из рисунка, в цветовом треугольнике излучение образца находится на границе синей и белой областей треугольника. Повторный отжиг порошка $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с увеличением концентрации CuCl с 1 до 3% приводит к смещению в область, соответствующую белому излучению ($X = 0.242$; $Y = 0.252$) (точка *b*).

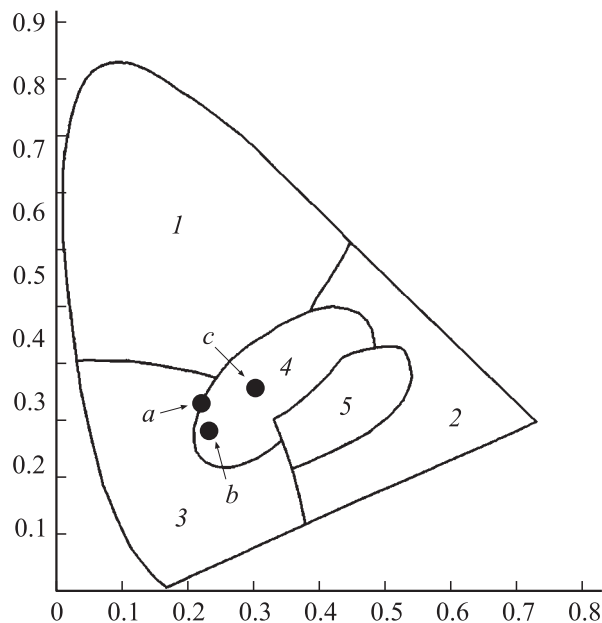


Рис. 4. Представление спектра ФЛ порошкообразного $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в цветовых координатах: 1 — зеленый, 2 — красный, 3 — синий, 4 — белый, 5 — розовый. *a* — $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:(1\%)\text{CuCl}$; *b* — $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:(3\%)\text{CuCl}$; *c* — $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:(1\%)\text{MnS}$.

Формирование „платоподобного“ вида и рост интенсивности коротковолнового участка спектра ФЛ при легировании 1% MnS порошка $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ позволяет получить излучение, представление которого в цветовых координатах ($X = 0.3$; $Y = 0.31$) соответствует „чистому“ белому излучению (рис. 4, точка *c*).

Выводы

Таким образом, термическая обработка в течение 120 min при $T = 800^\circ\text{C}$ наноразмерного порошкообразного $4.4\% \text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($d = 14\text{--}15 \text{ nm}$) приводит к появлению ФЛ практически во всем видимом диапазоне. Присутствие в шихте во время термообработки CuCl и MnS приводит к разгоранию участка спектра ФЛ в области 350–550 nm, который, вероятно, является суперпозицией индивидуальных полос ФЛ с $\lambda_{\text{max}} \sim 388, 420, 455, 497 \text{ nm}$. Появление ФЛ в наноразмерном $4.4\% \text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, возможно, обусловлено изменениями в его подрешетке кислорода, вызванными температурным воздействием, хотя полученные результаты недостаточно и необходимы дополнительные исследования для однозначных трактовок того, за счет чего сформировались центры люминесценции в $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, излучающие в таком широком диапазоне. Однако приведенные в работе результаты показывают возможность использования $4.4\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:(1\%)\text{MnS}$ для создания наноразмерного люминофора на базе одного материала, имеющего сплошной спектр излучения, цветовые координаты которого $X = 0.3$, $Y = 0.31$, т. е. излучение белого цвета.

Список литературы

- [1] Бачериков Ю.Ю., Кицюк Н.В., Оптасюк С.В., Родионов В.Е., Стадник А.А., Реутова Е.Г. // ЖПС. 2005. Т. 72. № 1. С. 90–93.
- [2] Свиридова А.И. // Опт. и спектр. 1962. Т. 13. Вып. 3. С. 425–428.
- [3] Фок М.В. // Тр. ФИАН. 1972. Т. 59 (Люминесценция и нелинейная оптика). С. 3–24.
- [4] Букке Е.Е., Вознесенская Т.И., Голубева Н.П., Горбачева Н.А., Илюхина З.П., Панасик Е.И., Фок М.В. // Тр. ФИАН. 1972. Т. 59 (Люминесценция и нелинейная оптика). С. 25–37.
- [5] Заводинский В.Г. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 3. С. 441–445.
- [6] Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгубев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.