

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546-1+546.8

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
(1-x)ZrO<sub>2</sub>-xEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.015–0.5)

© 2020 г. В. О. Веселова<sup>а, \*</sup>, И. А. Юрлов<sup>б</sup>, П. А. Рябочкина<sup>б</sup>, О. В. Белова<sup>с</sup>,  
Т. Д. Дудкина<sup>д</sup>, А. В. Егорышева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет,  
ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

<sup>с</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, образовательная программа “Химия”,  
ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия

<sup>д</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

\*e-mail: [ibvarvara@yandex.ru](mailto:ibvarvara@yandex.ru)

Поступила в редакцию 07.04.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Разработан эффективный метод направленного синтеза люминесцентного материала ZrO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нанокристаллическом состоянии. Синтезированы монодисперсные образцы кубической модификации, у которых в зависимости от условий синтеза размеры частиц изменяются от 5 до 71 нм. Зарегистрированы спектры люминесценции, обусловленные переходами <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> и <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup>, при их возбуждении излучением с длиной волны 532 нм. При возбуждении на уровень <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup> излучением с длиной волны 1550 нм зарегистрированы спектры апконверсионной люминесценции в видимой области спектра, обусловленные переходами <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>.

*Ключевые слова:* люминесценция, наноматериалы, гидротермальный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X20090214

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе диоксида циркония находят широкое практическое применение благодаря высокой химической стабильности и биоинертности, высокому показателю преломления, а также возможности образования твердых растворов с оксидами иттрия и редкоземельных элементов. Среди различных материалов на основе диоксида циркония интерес исследователей вызывают соединения ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Их использование в качестве люминесцентных материалов обеспечивается наличием у них полос поглощения и люминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра. Спектрально-люминесцентные свойства объемных и наноразмерных материалов ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучались в работах [1–6].

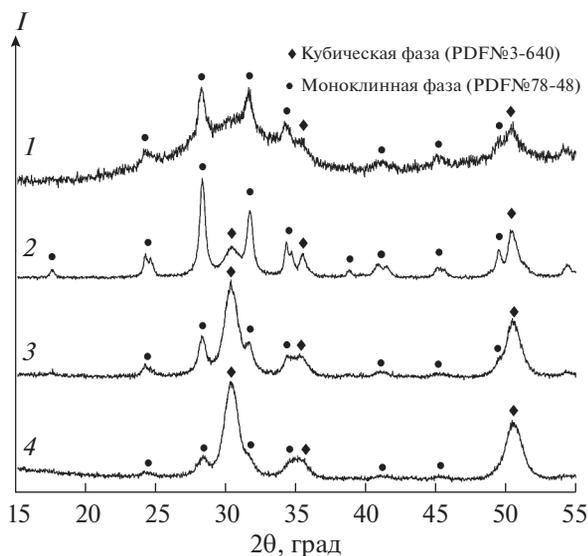
Наименее изученными в настоящее время остаются наноразмерные материалы ZrO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для получения высокодисперсного ZrO<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup> разные авторы использовали различные методы: соосаждение [7–9], золь-гель синтез [10, 11], сольвотермальный метод [12–14]. Однако получить ZrO<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup> с размером частиц <30 нм до сих

пор не удалось. Сложность получения частиц ZrO<sub>2</sub> : Er<sup>3+</sup> заключается в полиморфизме диоксида циркония и зависимости фазового состава продукта от концентрации допанта [15–17].

Цель настоящей работы – разработка метода синтеза наноразмерных однофазных неагрегированных частиц твердого раствора (1-x)ZrO<sub>2</sub>-xEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.075–0.5) в гидротермальных условиях и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нанокристаллического оксида циркония, легированного эрбием, в качестве исходных реагентов использовали ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (Рехим, ч.), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 99.99%) и Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O (Acros organic, 99.9%). Для приготовления растворов точной концентрации и соблюдения рассчитанного содержания допанта в продукте предварительно определяли количество гидратных молекул воды в исходных соединениях. В случае оксихлорида циркония



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов, синтезированных в течение суток при температуре 110 (1), 170 (3) и 200°C (4), а также в течение 7 сут при температуре 110°C (2). Содержание допанта 1.5 мол. %.

применяли аргентометрическое титрование по методу Мора, а для нитратов – термогравиметрический анализ свежих осадков, полученных прибавлением к растворам солей избытка аммиака.

Для синтеза в гидротермальных условиях 27 мл 0.1 мол. % водного раствора смеси солей циркония и нитрата эрбия (содержание нитрата эрбия варьировалось в пределах 1.5–50 мол. %) прикапывали при перемешивании к 23 мл 28 мас. % раствора аммиака. Полученный осадок старели в течение различного времени (5 мин–24 ч) и помещали в тefлоновый автоклав объемом 100 мл для гидротермальной обработки. Степень заполнения автоклава 50–65%. Продолжительность синтеза при температуре 110–200°C составляла 1–7 сут. Полученный продукт центрифугировали и высушивали в сушильном шкафу при 50°C.

Фазовый состав продукта определяли методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и Лунхеуе детектор). Данные дифракции были собраны в диапазоне  $2\theta$  от 15° до 65° с шагом 0.02°, временем накопления 0.1 с/шаг. Идентификацию дифракционных максимумов осуществляли путем сравнения с базой данных JCPDS. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Шеррера. Морфологию полученных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40 и просвечивающего электронного микроскопа Carl Zeiss Libra 200 MC. Удельную площадь поверхности оценивали методом БЭТ с помощью анализато-

ра АТХ-06 (Katakon, Россия) с газом-носителем – гелием марки А.

Спектры люминесценции регистрировали с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23. В качестве источников возбуждения использовали твердотельный лазер MGL-F-532nm-2W-11110021 на кристалле  $\text{YVO}_4:\text{Nd}$  с  $\lambda_{\text{изл}} = 532$  нм и волоконный лазер Er-6.0 с  $\lambda_{\text{изл}} = 1550$  нм. В качестве приемников излучения применяли фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 и германиевый фотодиод ФД-7Г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления оптимальных условий синтеза было изучено влияние на фазовый состав и морфологию продукта различных условий пробоподготовки: состава прекурсоров (оксинитрат или оксихлорид циркония) и способа приготовления исходной суспензии (прямое или обратное соосаждение, время старения осадка). Оказалось, что выбор прекурсора и порядок осаждения не влияют на конечный продукт в отличие от данных [18]. Увеличение времени выдержки осадка до 24 ч также не оказало влияния на фазовый состав образцов [19]. Поэтому в дальнейшем во всех экспериментах использовали оксихлорид циркония и прикапывание раствора солей металлов к аммиаку, гидротермальной обработке подвергали свежесоздаваемые осадки (после 1 ч перемешивания на магнитной мешалке).

Продолжительность синтеза нанокристаллического образца  $\text{ZrO}_2$ , содержащего 1.5 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , в гидротермальных условиях при температуре 110°C составила 7 сут. При меньшем времени обработки образцы содержали рентгеноаморфную фазу (рис. 1). Кристаллический образец представлял собой смесь моноклинной и кубической фаз, что соответствует фазовой диаграмме  $\text{ZrO}_2\text{--Er}_2\text{O}_3$  [15]. Образец состоял из неагрегированных частиц размером ~20 нм (рис. 2а), что хорошо совпало с оценкой по формуле Шеррера (19 нм).

Повышение температуры синтеза до 200°C позволило снизить его продолжительность до 24 ч. В этих условиях были получены образцы с преобладающей долей кубической фазы. Причем доля этой фазы увеличивалась симбатно повышению температуры синтеза (рис. 1). Технические характеристики автоклава не позволили провести синтез при температуре выше 200°C. Полученный результат свидетельствует о вероятной возможности получения кубической фазы при низком содержании допанта.

При увеличении концентрации допанта смесь моноклинной фазы исчезает (рис. 2б), при содержании допанта  $\geq 7.5\%$  образуется кубическая фаза (рис. 3) [20]. При 200°C (время гидротермальной обработки 24 ч) синтезирован кон-

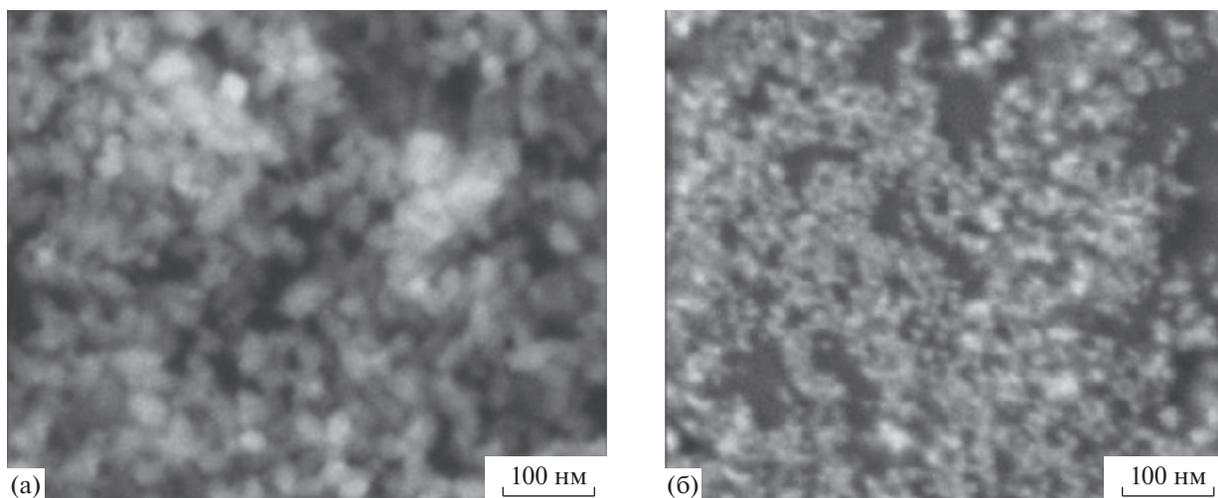


Рис. 2. Микрофотографии образцов, синтезированных в гидротермальных условиях при 110°C, 7 сут,  $x = 0.015$  (а) и 200°C, 24 ч,  $x = 0.05$  (б).

центрационный ряд твердых растворов  $(1 - x)\text{ZrO}_2 - x\text{Er}_2\text{O}_3$  кубической модификации в диапазоне  $x = 0.075 - 0.5$  (рис. 4).

ОКР образцов, полученных в этих условиях, слабо зависит от содержания эрбия и монотонно уменьшается от 9 до 6 нм при увеличении содержания  $\text{Er}^{3+}$  от 5 до 35% (табл. 1). Эти данные согласуются с результатами измерения величины удельной поверхности, которая составила  $90 \text{ м}^2/\text{г}$  для 7.5%  $\text{Er}^{3+}$  и  $130 \text{ м}^2/\text{г}$  для 35%  $\text{Er}^{3+}$ . Изменения формы частиц при повышении концентрации ионов РЗЭ не выявлено (рис. 5). На основании данных ПЭМ построены кривые распределения

по размеру для образцов с различным содержанием допанта (рис. 6)

Для исследования зависимости спектрально-люминесцентных свойств от размерного фактора необходимо синтезировать образцы с различным размером частиц [21]. Поэтому были проведены эксперименты, направленные на разработку способа контролируемого увеличения размера кристаллитов. На примере системы с 5 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  был проведен опыт с увеличением концентрации исходного раствора в пять раз. В результате получены образцы с размером 9 нм, который не отличается от размера частиц, полученных при стандартной концентрации исходного раствора. Уве-

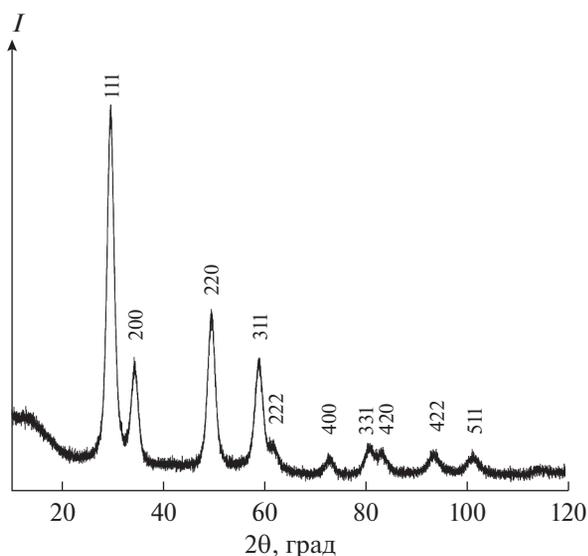


Рис. 3. Рентгенограмма образца с содержанием допанта 7.5%, синтезированного при 200°C в течение суток.

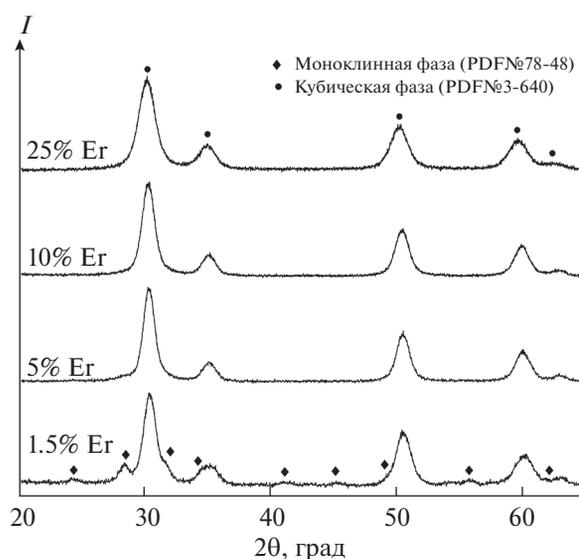


Рис. 4. Рентгенограммы образцов с различным содержанием  $\text{Er}^{3+}$ , полученные при 200°C в течение суток.

**Таблица 1.** ОКР частиц образцов с различным содержанием  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , отожженных при разной температуре

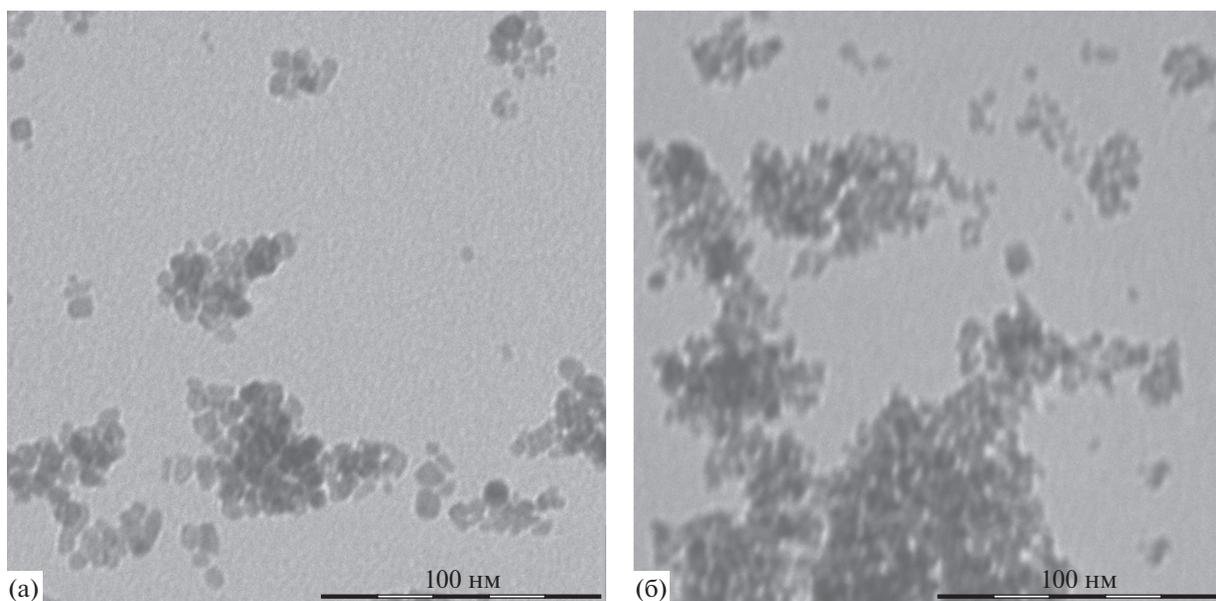
Содержание $\text{Er}_2\text{O}_3$ , мол. %	ОКР, нм				Модификация
	до отжига	после отжига при $t$ , °С			
		500	900	1200	
5	9	9	13	25	Смесь моноклинной и кубической
7.5	8	—	13	51	Кубическая
15	7	—	14	71	»
25	6	—	12	36	»
35	6	—	11	44	»
45	5	—	—	—	»
50	5	—	—	—	»

личение времени гидротермальной обработки до 7 сут ( $t = 200^\circ\text{C}$ ) привело лишь к незначительному росту кристаллических зерен до 11 нм. При этом форма частиц не изменилась. Поэтому нами предложено проводить дополнительные отжиги синтезированных образцов в печи резистивного нагрева. Была проведена серия изотермических отжигов длительностью 6 ч при различной температуре. Отжиги проводили в Pt-тиглях. Зависимость размера частиц от температуры отжига для образцов с различным содержанием эрбия приведена в табл. 1. Видно, что отжиг при температуре  $< 500^\circ\text{C}$  не влияет на размер частиц. В то же время выдержка при температуре  $900^\circ\text{C}$  ведет к увеличению размера частиц приблизительно в два раза, а при  $1200^\circ\text{C}$  – в 3–7 раз. Таким образом, использование изотермических отжигов при различных температурах позволяет эффективно контроли-

ровать размер наночастиц, полученных гидротермальным способом.

Спектры люминесценции образцов  $\text{ZrO}_2$ –5 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  с различными размерами частиц показаны на рис. 7а, 7б. При возбуждении излучением с длиной волны 532 нм в спектре появляются полосы, обусловленные переходами  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . Сравнение формы контуров спектров люминесценции для обоих переходов в образцах  $\text{ZrO}_2$ –5 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  с размерами частиц от 5 до 71 нм не выявило существенных изменений.

При возбуждении излучением с  $\lambda = 1550$  нм в нанокристаллических образцах  $\text{ZrO}_2$ –5 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  наблюдалась апконверсионная люминесценция в видимом диапазоне спектра, обусловленная переходами  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,



**Рис. 5.** Микрофотографии частиц, полученных при  $200^\circ\text{C}$  в течение суток, с содержанием ионов  $\text{Er}^{3+}$  7.5 (а) и 35% (б).

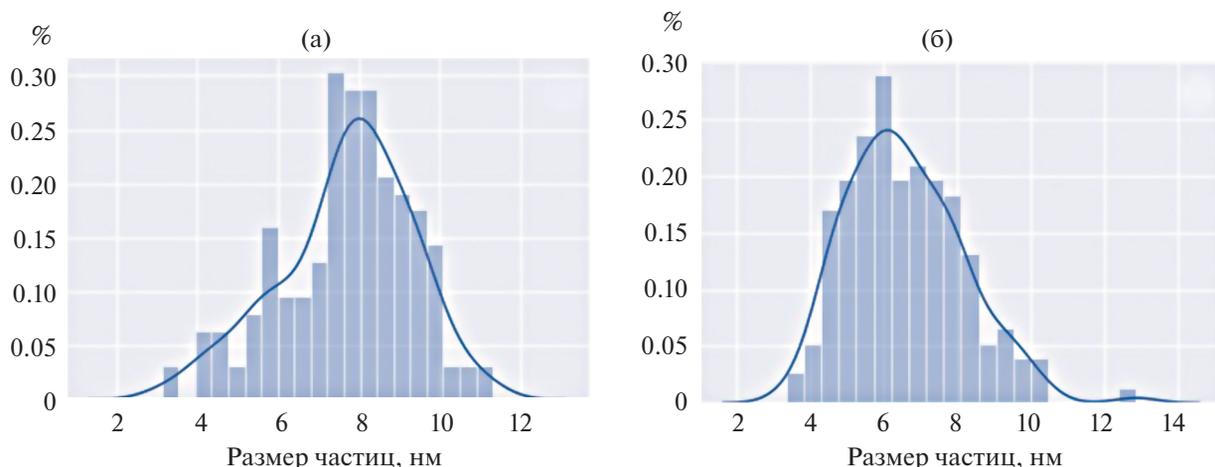


Рис. 6. Кривые распределения частиц по размеру для образцов с содержанием допанта 7.5 (а) и 35% (б), синтезированных в стандартных условиях (сутки, 200°C).

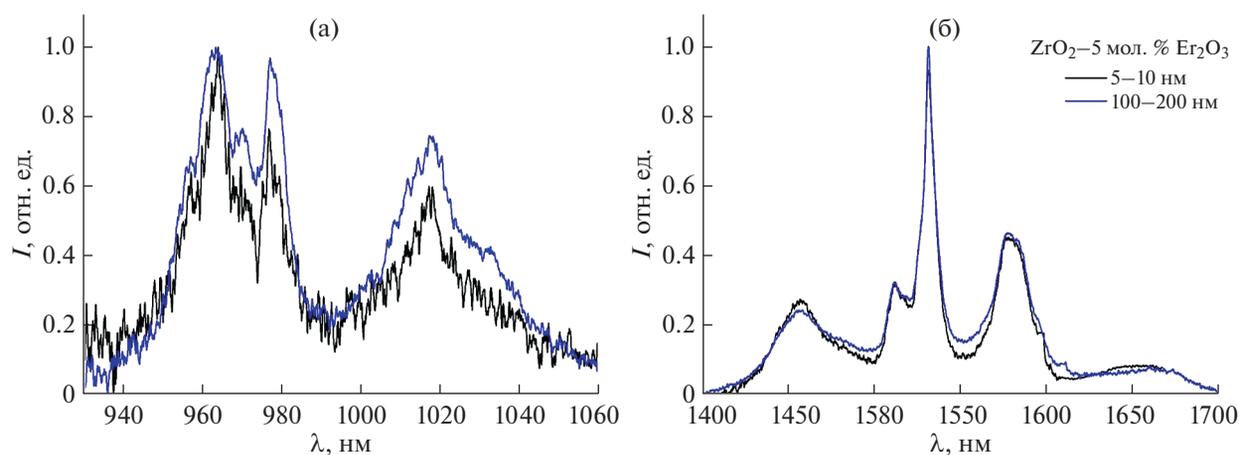


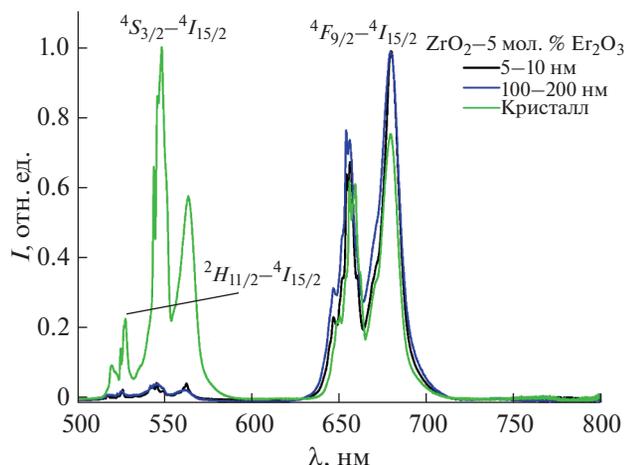
Рис. 7. Спектры люминесценции образцов  $ZrO_2-5$  мол. %  $Er_2O_3$  с различным средним размером частиц: переход  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (а), переход  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (б).

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  с возбужденного уровня  ${}^4I_{13/2}$  (рис. 8). Аналогичные спектры также зарегистрированы для объемного кристалла  $ZrO_2-13.4$  мол. %  $Y_2O_3-0.6$  мол. %  $Er_2O_3$ . Обнаружено совпадение формы контура спектров апконверсионной люминесценции наночастиц и объемного образца. Отличия наблюдались только в соотношении интенсивностей люминесценции в зеленой и красной областях спектра. Этот эффект может быть обусловлен различным механизмом заселения уровней  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  ионов  $Er^{3+}$  при их возбуждении на уровень  ${}^4I_{15/2}$  для монокристалла  $ZrO_2-13.4$  мол. %  $Y_2O_3-0.6$  мол. %  $Er_2O_3$  и наночастиц  $ZrO_2-5$  мол. %  $Er_2O_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования разработана методика гидротермального синтеза неагрегированных нанокристаллических твердых растворов  $(1-x)ZrO_2-xEr_2O_3$  ( $x=0.015-0.5$ ) кубической модификации с размером частиц 5–9 нм. Показана эффективность дополнительного изотермического отжига для получения частиц большего размера.

Установлено, что форма спектров люминесценции, зарегистрированных для переходов  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм, а также спектров апконверсионной люминесценции с уровней  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  на основной уровень



**Рис. 8.** Спектры апконверсионной люминесценции наночастиц  $ZrO_2-5$  мол. %  $Er_2O_3$  с различным средним размером частиц и монокристалла  $ZrO_2-13.4$  мол. %  $Y_2O_3-0.6$  мол. %  $Er_2O_3$ .

$^4I_{15/2}$  при возбуждении излучением с длиной волны 1550 нм не зависит от размера частиц.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-32-90135.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Ushakov S.N., Lomonova E.E. // *Quantum Electronics*. 2014. V. 44. P. 135. <https://doi.org/10.1070/QE2014v044n02ABEH015276>
- Wang X.V., Tan X.Y., Xu S.L. et al. // *J. Lumin.* 2020. V. 219. P. 116896. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116896>
- Jasso G.T., Montesab E., Guzmán J.C. et al. // *Ceram. Intern.* 2018. V. 44. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.152>
- Hyppänen I., Hölsä J., Kankare J. et al. // *J. Lumin.* 2009. V. 129. P. 1739. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.076>
- Patra A., Friend C.S., Kapoor R. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 1909. <https://doi.org/10.1021/jp013576z>
- Guskov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 10. P. 1265. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100048>
- Gagarin P.G., Tyurin A.V., Guskov V.N. et al. // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. P. 944. <https://doi.org/10.1134/s0020168517090084>
- Maschio S., Linda B., Brückner S., Pezzotti G. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2000. V. 108. P. 593. [https://doi.org/10.2109/jcersj.108.1258\\_593](https://doi.org/10.2109/jcersj.108.1258_593)
- Li X., Lu S., Liu J. // *Chin. J. Lumin.* 2007. V. 28. № 3. P. 378.
- Lu G., Huang Y. // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 616–618. P. 1882. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.616-618.1882>
- Durán P., Paloma Recio, José R. Jurado et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 72. № 11. P. 2088. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06036.x>
- Angeles-Chavez C., Salas P., Lopez-Luke T., de la Rosa E. // *Vacuum*. 2010. V. 84. № 10. P. 1226. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.10.030>
- Julián-López B., de la Luz V., Gonell F. et al. // *J. Alloys. Compd.* 2012. V. 519. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.099>
- Gionco C., Paganini M.C., Giamello E. et al. // *J. Energy Chem.* 2017. V. 26. P. 270. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.07.006>
- Duran P. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1977. V. 60. P. 510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14095.x>
- Jourdan J., Toffolon-Masclat C., Joubert J.M. // *J. Nucl. Mater.* 2010. V. 402. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.05.002>
- Glushkova V. B., Sazonova L.V. // *Chem. High-Temperature Mater.* 1969. P. 90. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-4824-3\\_17](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-4824-3_17)
- Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2004. Т. 49. № 8. P. 1237.
- Murase Y., Kato E. // *Nippon Kagaku Kaishi*. 1978. V. 1978. № 3. P. 367.
- Glushkova V.B., Hanic F., Sazonova L.V. // *Ceram. Intern.* 1978. V. 4. P. 176.
- Ashraf S., Irfan M., Kim D. et al. // *Ceram. Intern.* 2014. V. 40. P. 8513. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.063>