

УДК 535.37:548

## ОТРИМАННЯ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ГРАНАТУ $Gd_3Ga_5O_{12}$ , ЛЕГОВАНОГО ЙОНАМИ $Tb^{3+}$

О. Цветкова, Л. Костик, А. Лучечко

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна  
tsvetkova@electronics.wups.lviv.ua*

Для отримання нанопорошків  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , як номінально чистих, так і легованих рідкісноземельними елементами ( $Tb^{3+}$ ), використано метод співосадження. Термічна обробка прекурсору за температури 850 і 950 °С дала змогу отримати нанопорошки з високим ступенем однорідності і дисперсності. Нанокераміку отримували пресуванням нанопорошків з подальшим відпалом за 950 °С. У разі рентгенівського збудження фосфору  $Gd_3Ga_5O_{12}: Tb^{3+}$  простежено характерне зелене світіння, пов'язане з  $^5D_4-^7F_{6,5,4,3}$  переходами в іонах  $Tb^{3+}$ . Виконано порівняльний аналіз спектрів рентгенолюмінесценції номінально чистих і легованих іонами  $Tb^{3+}$   $Gd_3Ga_5O_{12}$  зразків, отриманих методами співосадження та твердофазового синтезу.

*Ключові слова:* гранат  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , метод співосадження, нанокристаліти, полікристалічна кераміка, люмінесценція, іони  $Tb^{3+}$ .

Останнім часом велику увагу приділяють нанокристалічним матеріалам, оскільки зменшення розмірів кристалітів значно поліпшує активність твердотільних реакцій, що дає змогу отримати високоякісні кераміки за нижчих температур та прозорі кераміки, які розглядають як матеріали, альтернативні монокристалічним. Крім того, речовина в нанокристалічному стані виявляє особливі властивості (оптичні, електричні, магнітні, тощо), відмінні від властивостей об'ємних монокристалів, що зумовлено проявом квантово-розмірних ефектів.

Особливий інтерес становлять сполуки зі структурою граната, активовані іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), які широко застосовують для створення люмінофорів, дозиметрів, детекторів, сцинтиляторів, лазерних матеріалів тощо. Наша мета – визначити взаємозв'язок між умовами отримання, дефектною структурою та особливостями спектрально-люмінесцентних і кінетичних властивостей у наноб'єктах на основі оксидів галатів, що дасть змогу обґрунтувати можливість практичного використання сполук цього класу в люмінофорах, сенсорах, дозиметрах тощо.

Нанокристалічні зразки синтезували декількома способами для визначення оптимального методу отримання цього матеріалу у вигляді нанопорошків [1,2]. Виконано порівняльний аналіз результатів синтезів за певними параметрами, а саме: рентгеноструктурний аналіз, визначення розміру кристалітів, ступінь дисперсності й однорідності та вплив зазначених вище чинників на спектрально-люмінесцентні властивості. Дослі-

дження проводили на зразках, отриманих методом співосадження, за якого компоненти продукту спільно осаджуються з розчину у вигляді нерозчинних солей або гідроксидів. Як вихідні речовини використовували оксиди  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (марки ОСЧ), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (марки ОСЧ) та оксид легувальної домішки Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (марки ОСЧ) в кількості 0,1 та 1 мол.%. Вихідні речовини наважували у стехіометричному молярному розрахунку. Суміш оксидів розчиняли у 15 % азотній кислоті (HNO<sub>3</sub>) марки ОСЧ за нагрівання до 100 °С. Після повного розчинення вихідних оксидів, за умов неперервного перемішування, до розчину, охолодженого до  $T = 0 \pm 2$  °С, дуже повільно додавали осаджувач – 8 % розчин аміаку (NH<sub>4</sub>OH). Для забезпечення дрібнодисперсності, однорідності осаду осаджувач додавали під час безперервного довготривалого перемішування на магнітній мішалці до усталення рН розчину 10–11. Утворений осад багаторазово промивали дистильованою водою до зникнення лужного середовища (рН = 7). Далі – завершальна сепарація на фільтрі Шотта і сушіння у вакуумному ексікаторі (до постійної маси) над вологопоглинальним реагентом (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Наступне сушіння за температури  $T = 40$  °С протягом 12 год на повітрі.

Отриманий прекурсор (рис. 1) подрібнювали в агатовій ступці і відпалювали в силітовій пічці КО-14 за різних температур – 700, 800 та 900 °С протягом 4 год на повітрі. Після відпалів одержані нанопорошки ще раз подрібнювали в агатовій ступці, після чого проводили подальші дослідження.

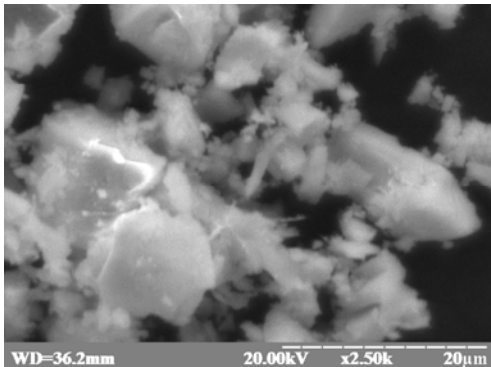


Рис. 1. РЕМ зображення прекурсору GGG, отриманого методом співосадження.

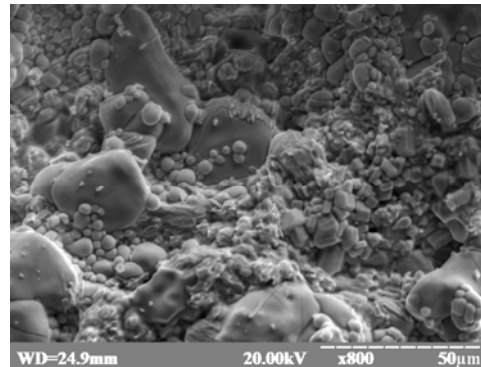


Рис.2. РЕМ зображення поверхні полікристалічного зразка GGG.

Полікристалічні зразки Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GGG) – номінально чисті та леговані йонами тербію виготовлено за стандартною технологією високотемпературного твердофазового синтезу [3]. Оксиди Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (марки ОСЧ) наважували у стехіометричному співвідношенні. Домішку тербію (Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> марки ОСЧ) вводили у розрахунку 0,1 та 1 мол. %. Оксиди ретельно перемішували і перетирали в агатовій ступці з додаванням поліпропанолу. Просушений прекурсор відпалювали за 1 100 °С 24 год на повітрі, після чого з нього в сталевій прес-формі пресували таблетки діаметром 8 мм і товщиною 1,5 мм за тиску 150 кг/см<sup>2</sup>. Таблетки, розміщені на платиновій підкладці, спікали за 1 200 °С 12 год на повітрі в силітовій пічці КО-14.

Морфологію поверхні нанокерамік гадоліній-галієвого гранату досліджували на атомно-силовому мікроскопі Solver P47-PRO. Радіус заокруглення зонду  $R = 10$  нм. Роздільна здатність у площині  $xy$  – 12 нм, по висоті  $z$  – близько 1 нм. Дослідження проводили контактним методом.

Рентгеноструктурні дослідження (масив експериментальних інтенсивностей та ку-

тів відбиття від полікристалічного зразка  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) отримано на дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-чутливим детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінґе, мод Дебая-Шеррера ( $CuK\alpha_1$ -випромінювання,  $\lambda = 1,5406$  нм; зігнутий Гемонхроматор типу Іоганна). Аналіз дифрактограм виконували з використанням пакета програм STOE WinXPOW.

Для дослідження рентгенолюмінесценції (РЛ) використовували установку на основі кварцового монохроматора СФ-4А та рентгенівську трубку з мідним атикатодом (45 кВ, 0,3 мА). На рис. 3 показано дифрактограми нанопорошків, отриманих методом співосадження за температур відпалу 700, 800, 900 °С та еталонний зразок (JCPDS Card No. 13-0493). Розмір зерна оцінювали за формулою Шеррера ( $CuK\alpha$ -випромінювання,  $\lambda = 1,5406$  нм). Аналіз дифрактограм засвідчив, що за температур  $T \geq 800$  °С кристалізується лише гранатова фаза, яка в разі порівняння з еталоном (JCPDS Card No. 13-0493) доводить, що зразки однофазові.

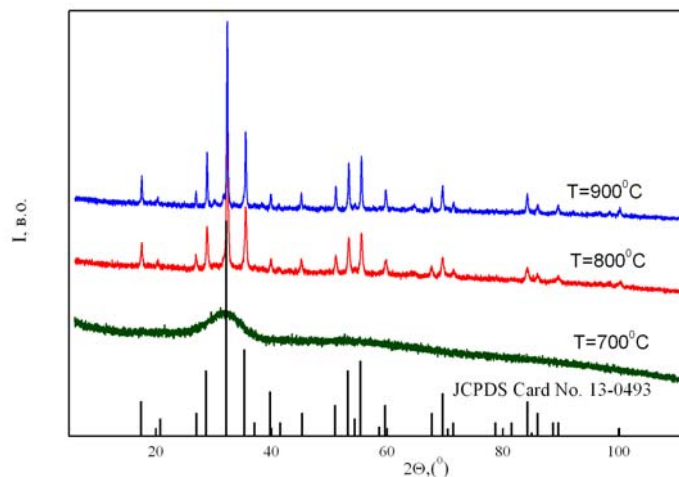


Рис. 3. Дифрактограми нанопорошків  $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$ , отриманих методом співосадження за температур відпалу 700, 800 та 900 °С та еталонний зразок (JCPDS Card ).

Середній розмір частинок, який визначали за формулою Шеррера для найінтенсивнішого максимуму гранатової фази, при  $2\theta = 32,32^\circ$ , становить 24–37 нм за температур 800–900 °С, відповідно.

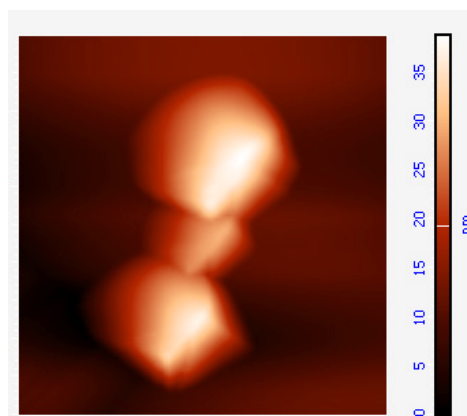


Рис.4. АСМ зображення нанокристалітів GGG.

АСМ зображення наночастинок, які мають чітко ограничену форму, що свідчить про високу якість синтезу і нанорозміри кристалітів, показано на рис. 4. На рис. 5 зображено спектри рентгенолюмінесценції номінально чистих nano- та полікерамічних зразків GGG за кімнатної температури. У спектрі полікераміки простежується широка смуга світіння з максимумом у ділянці 720 нм, пов'язана з наявністю іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , які містяться в сировині як неконтрольована домішка [4]. Світіння в інтервалі 350–600 нм можна приписати структурним дефектам у GGG. Відсутність люмінесценції в червоній ділянці спектра та зниження інтенсивності світіння в інтервалі коротших довжин хвиль у разі рентгеновського збудження свідчить про те, що наноматеріали мають меншу концентрацію власних та домішкових дефектів порівняно з полікристалами.

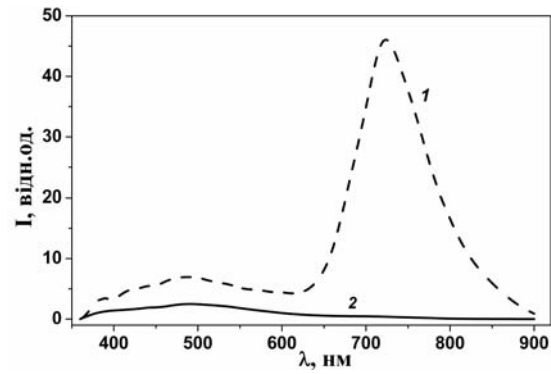


Рис. 5 Спектри рентгенолюмінесценції номінально чистих полі- (1) та нанокристалічних (2) зразків  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .

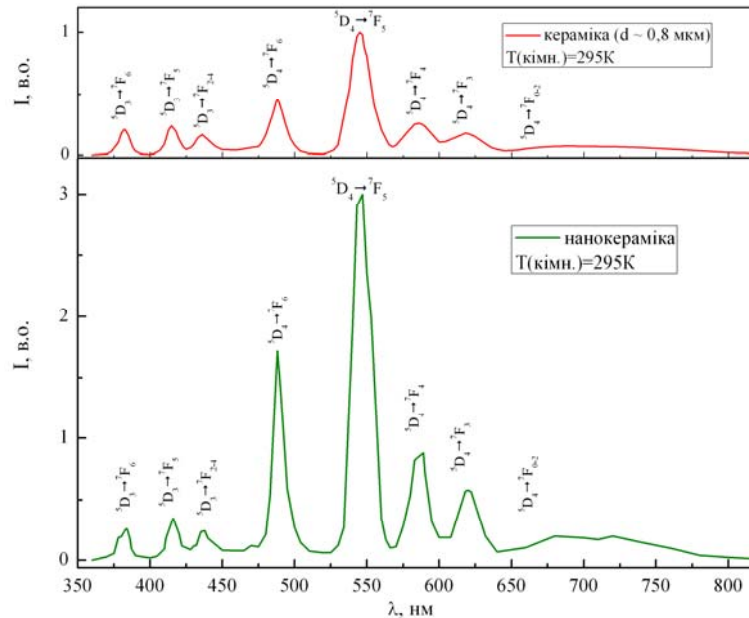


Рис. 6. Спектри рентгенолюмінесценції nano- та полікераміки GGG, активованої йонами  $\text{Tb}^{3+}$  (1 мол. %).

На рис.6 зображено спектри рентгенолюмінесценції нано- та полікераміки GGG, активованої йонами Tb<sup>3+</sup> з концентрацією 1 мол. % за кімнатної температури [5].

Спектри світіння нано- та полікерамік GGG, активованих йонами Tb<sup>3+</sup> (1 мол. %), складаються з двох характерних груп ліній у синій та зеленій ділянках спектра і зумовлені  $f \rightarrow f$  переходами в домішкових йонах Tb<sup>3+</sup>. Ідентифікацію відповідних переходів показано на рис. 6. Інтенсивність випромінювання у зеленій ділянці спектра (переходи  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ) переважає над випромінюванням у фіолетово-синій (переходи  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ).

Зі зниженням температури вимірювання до 80 К інтенсивність активаторного світіння зростає без перерозподілу інтенсивностей між групами ліній фіолетово-синьої та зеленої ділянок.

Зазначимо, що інтенсивність рентгенолюмінесценції нанокерамічних зразків гадо-ліній-галієвого гранату, активованого йонами Tb<sup>3+</sup> (1 мол. %), приблизно втричі перевищує інтенсивність полікерамічних.

Застосування методу співосадження дає змогу отримати однорідні, дрібнодисперсні нанопорошки гадоліній-галієвого гранату, як номінально чистого, так і з домішками РЗЕ. З'ясовано, що гранатова фаза кристалізується при  $T \geq 800$  °С. Синтезовані нанопорошки є однофазовими з середнім розміром зерна 20–37 нм. Нанокристаліти мають чітко огранену форму, яка повторює форму монокристала. З підвищенням температури відпалу прекурсору розміри нанокристалітів зростають. Інтенсивність світіння нанокерамік зростає втричі відносно інтенсивності активаторного світіння керамік, що можна пояснити меншою концентрацією власних та домішкових дефектів у нанокристалічних зразках.

1. *Shufang S., Qingli Z., Jing S.* et al. Preparation and Characterization of Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Polycrystalline Material by Co-Precipitation Method // J. Rare Earths. – 2007. – Vol. 25. – P. 158–162.
2. *Daldosso M., Falcomer D., Speghini A.* et al. Synthesis, EXAFS investigation and optical spectroscopy of nanocrystalline Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> doped with Ln<sup>3+</sup> ions (Ln = Eu, Pr) // Opt. Mater. – 2008. – Vol. 30. – P. 1162–1167.
3. *Hellstrom E. E., Ray R. D., Zang C.* et al. Preparation of Gadolinium Gallium Garnet [Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>] by Solid-State Reaction of the Oxides // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72. – P. 1376–1381.
4. *Kostyk L., Luchechko A., Zakharko Ya.* et al. Cr-related centers in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> polycrystals // J. Lum. – 2009. – Vol. 129. – P. 312–316.
5. *Kostyk L.* Preparation and luminescence properties of Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanocrystalline garnet // Chem. Met. Alloys. – 2011. – Vol. 4. – P. 77–80.

**OBTAINING AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES  
OF NANOCRYSTALLINE  $Gd_3Ga_5O_{12}$  GARNET DOPED WITH  $Tb^{3+}$  IONS****O. Tsvetkova, L. Kostyk, A. Luchechko***Ivan Franko National University of Lviv,  
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine,  
[tsvetkova@electronics.wups.lviv.ua](mailto:tsvetkova@electronics.wups.lviv.ua)*

The co-precipitation method is used to obtain both the nominally pure  $Gd_3Ga_5O_{12}$  nanopowders and those doped with the rare-earth elements ( $Tb^{3+}$ ). Thermal treatment of the precursor at the temperatures of 850 and 950 °C has allowed obtaining the nanopowders with high degrees of homogeneity and dispersion. Nanoceramics are obtained using the compression of nanopowder with the following annealing at 950 °C. The characteristic “green” emission associated with the  ${}^5D_4$ - ${}^7F_{6,5,4,3}$  transitions in  $Tb^{3+}$  ions is observed under the X-ray excitation of  $Gd_3Ga_5O_{12}:Tb^{3+}$  phosphor. A comparative analysis of the X-ray emission spectra for the nominally pure  $Gd_3Ga_5O_{12}$  samples and those doped with  $Tb^{3+}$  is carried out for the samples prepared using both the co-precipitation and the solid-state reaction methods.

*Key words:*  $Ga_3Ga_5O_{12}$  garnet, co-precipitation method, nanocrystallites, polycrystalline ceramics, luminescence,  $Tb^{3+}$  ions.

**ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАНАТА  $Gd_3Ga_5O_{12}$ ,  
ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ  $Tb^{3+}$** **О. Цветкова, Л. Костык, А. Лучечко***Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. ген. Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина  
[tsvetkova@electronics.wups.lviv.ua](mailto:tsvetkova@electronics.wups.lviv.ua)*

Для получения нанопорошков  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , как номинально чистых, так и легированных редкоземельными элементами ( $Tb^{3+}$ ), использовано метод соосаждения. Термическая обработка прекурсора при температуре 850 и 950 °C позволила получить нанопорошки с высокой степенью однородности и дисперсности. Нанокерамику получали прессованием нанопорошков с последующим отжигом при 950 °C. При рентгеновском возбуждении фосфора  $Gd_3Ga_5O_{12}:0.1$  мол.%  $Tb^{3+}$  наблюдали характерное зеленое свечение, связанное с переходами  ${}^5D_4$ - ${}^7F_{6,5,4,3}$  в ионах  $Tb^{3+}$ . Проведен сравнительный анализ спектров рентгенолюминесценции номинально чистых и легированных ионами  $Tb^{3+}$  образцов  $Gd_3Ga_5O_{12}$ , полученных методами соосаждения и твердофазного синтеза.

*Ключевые слова:* гранат  $Ga_3Ga_5O_{12}$ , метод соосаждения, нанокристаллиты, поликристаллическая керамика, люминесценция, ионы  $Tb^{3+}$ .

Стаття надійшла до редколегії 03.02.2012

Прийнята до друку 17.04.2012