

А.О. Шийчук<sup>1</sup>, С. Ліс<sup>2</sup>

## Оптимізація параметрів методу золь-гель Пекіні для синтезу нанолюмінофора $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка 57, 76025, м. Івано-Франківськ, Україна

<sup>2</sup>Університет Адама Міцкевича вул. Грюндвальдська, 6, 60-780, м. Познань, Польща

Мішаний ортоборат стронцію та ітрію  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$  легований іонами  $\text{Eu}^{3+}$  отримано методом золь-гель Пекіні. Підбрано кількості лимонної та борної кислот, оптимальні для отримання даного мішаного ортоборату. За даними електронної мікроскопії утворені наночастинки схильні до спікання при 1173 К.

**Ключові слова:** нанолюмінофор, нанотехнологія,  $\text{Eu}^{3+}$ , ортоборати.

Стаття поступила до редакції 29.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

### Вступ

Сучасні плазмові панелі та люмінесцентні лампи потребують спеціальних люмінофорів, які здійснюють конверсію ультрафіолетового випромінювання у видиме світло. Відомо багато різних люмінофорів на основі лантанідів – оксиди, силікати, алюмінати (гарнети), фосфати і борати [1]. Остання група - борати рідкоземельних металів – привернула увагу дослідників відносно недавно і виглядає досить перспективною. Ці матеріали бути домішковані  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  та іншими йонами лантанодів [2]. Одним із популярних методів синтезу неорганічних наноматеріалів є золь-гельний метод Пекіні (ital. Pechini) [3], який полягає у додаванні до "стандартної" реакційної суміші йонів металів та кислот деякої кількості комплексотвірних та полімеризуючих агентів. Структура і хімічний склад кінцевого продукту залежать від співвідношень та кількостей цих речовин. У даній статті йдеться про підбір оптимальних кількостей борної та лимонної кислот для отримання перспективного люмінофора  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ . Досліджень на тему цього ортоборату практично обмаль [4-9], а у нанокристалічній формі він ще не був отриманий та досліджений.

### I. Експериментальна частина

#### 1.1. Синтез

Синтез мішаного борату стронцію та ітрію  $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$  за методом золь-гель Пекіні виконано за наступною схемою. Розраховані об'єми водних

розчинів нітратів  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  і борної кислоти (всі з концентрацією 0,25 моль/л) а також етиленгліколь (0,0038 моль) були послідовно додані до попередньо відваженої сухої лимонної кислоти (0,012 моль) і перемішані. Розрахунок робився на 0,0004 моль отриманого борату. Послідовність додавання реагентів була такою самою в усіх випадках, а саме:  $\text{HOOC}(\text{C}-\text{OH})(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$  (тв.),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . До отриманих розчинів додавали 10 мл дистильованої води і повільно нагрівали до 353 К із випаровуванням води до утворення гелів. Гелі витримувались при 353 К до утворення твердої білої піни (ксерогелю), після чого зразки нагрівали до 1173 К із швидкістю 10 К/хв і витримували за цією температурою протягом трьох годин з наступним охолодженням до 293 К протягом 3-4 годин.

Загальна формула зразків  $\text{Sr}_3\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_4$ . Значення  $x$  змінювали від 0,01 до 0,4, що відповідало вмісту домішки від 0,5 до 20 мол. %.

#### 1.2. Властивості

X-променеві дифрактограми були записані на дифрактометрі BRUKER D8 Advance, оснащеному монохроматором Johansson та стрічковим детектором LynxEye на хвилі  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  довжиною  $\lambda=0,15406$  нм. Електронні мікросвітліни тримані за допомогою електронного трансмісійного мікроскопа JEM 1200 EXII JEOL при 80 кВ.

### II. Результати та обговорення

#### 2.1. Структура та морфологія зразків

X-променеві дифрактограми отриманих зразків відповідають базі даних JCPDS (картка 00-54-1120) [10], що підтверджує їхню хімічну будову -  $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ . Кристалічна ґратка характеризується просторовою групою симетрії  $Pc2_1n$  [9]. Йони ітрію займають дві різні кристалографічні позиції, кожна з яких має координаційне число 8. Йони стронцію, натомість, займають три різні кристалографічні позиції з координаційними числами 8, 9 та 10 [9]. Як показали дослідження, така структура залишається незмінною навіть при 20 % домішки  $Eu^{3+}$ .

Морфологія матеріалу є скоріше мікрокристалічною, ніж нанокристалічною. Електронні мікросвітлина (рис.1) вказують на присутність частинок розміром 20-50 нм об'єднаних у агрегати розміром 100-300 нм. Характер цих агрегатів вказує на ймовірну причину агломерації вихідних наночастинок – високотемпературне спікання.

## 2.2. Оптимізація умов синтезу

Кількість лимонної та борної кислот у початковій суміші реагентів впливає на кристалічну структуру продукту. Як відомо, борати рідкісноземельних первнів отримують у присутності надлишку борної кислоти [11]. В даній роботі отримано зразки із надлишками 0, 25, 50 і 100 мольних відсотків борної кислоти у початковій суміші. X-променеві дифрактограми зразків представлено на рис. 2 разом

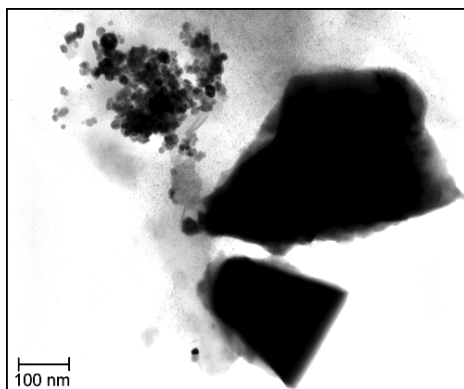


Рис. 1. Трансмісійна електронна мікросвітлина зразка  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:5\% Eu^{3+}$ .

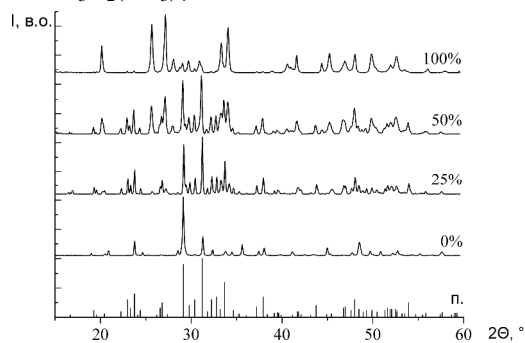


Рис. 2. X-променеві дифрактограми зразків, отриманих із різним надлишком борної кислоти (надлишок у % вказаний над кривими, порівняльну картку з бази даних позначено «п.»).

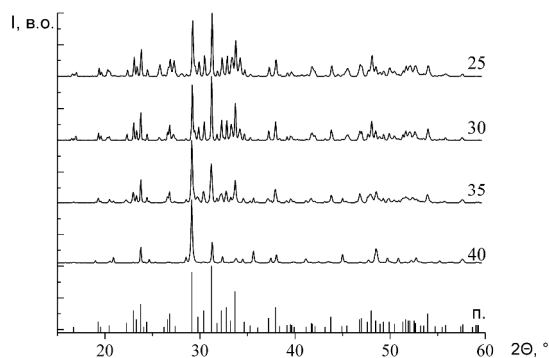


Рис. 3. X-променеві дифрактограми зразків, отриманих із різною кількістю лимонної кислоти (кількості у молях на 1 моль  $Sr_3Y_2(BO_3)_4$  вказані над кривими, порівняльну картку з бази даних позначено «п.»)

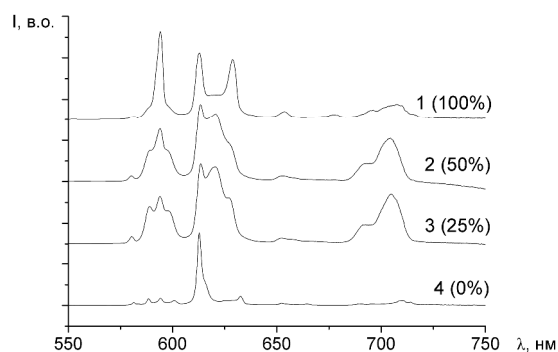


Рис. 4. Спектри емісії зразків отриманих із різним надлишком борної кислоти. (надлишок у % вказаний над кривими).

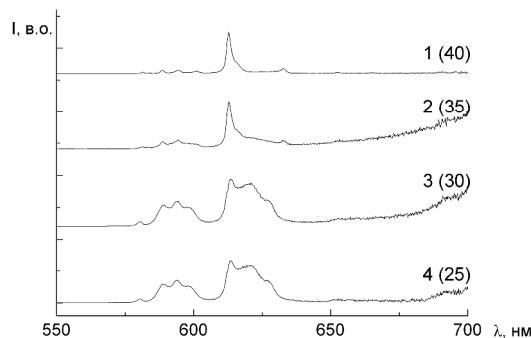


Рис. 5. Спектри емісії зразків отриманих із різною кількістю лимонної кислоти. (кількості у молях на 1 моль  $Sr_3Y_2(BO_3)_4$  вказані над кривими).

із порівняльною дифрактограмою з бази даних.

Як видно з рис. 2, зразок, отриманий при еквімолярному співвідношенні компонентів (надлишок борної кислоти 0%), може бути ідентифікований як майже чистий оксид ітрію  $Y_2O_3$ . При надлишку 25% борної кислоти кристалічна структура отриманого зразка якнайкраще відповідає бажаній. Зразок, отриманий при 50% надлишку містить багато побічних фаз, а зразок із надлишком 100% майже цілком складається з  $YBO_3$  і  $Sr(BO_2)_2$ .

Лимонна кислота, яка виступає гелеутворюючим

та комплексотвірним агентом, теж впливає на структуру продукту. На рис. 3 показано X-променеві дифрактограми зразків отриманих із різною кількістю лимонної кислоти в початковій суміші (моль на 1 моль продукту). Зменшення кількості лимонної кислоти призводить до збільшення вмісту основної фази і зменшення домішки  $Y_2O_3$ . Кількість 30 моль лимонної кислоти на 1 моль продукту є оптимальною.

Всі отримані зразки містили домішку йонів  $Eu^{3+}$ . Аналіз спектрів емісії [12] цих зразків підтверджує висновки, що зроблені за даними X-променевого структурного аналізу. Як відомо, спектри йонів  $Eu^{3+}$  чутливі до координаційного оточення та інших параметрів речовини-матриці. Тим самим спектри емісії являють собою „відбитки пальців” при аналізі кристалічної структури матриці люмінесцентійних йонів. Так, на рис. 4, лінія 1 є типовим спектром  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  [13], а лінія 4 – типовий спектр  $YBO_3:Eu^{3+}$  (кристалічна структура ватеріту) [14], тоді як лінії 2 і 3 – типові для досліджуваного мішаного борату  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ . Аналогічно, з рис. 5, бачимо, що і кількість лимонної кислоти, взята при синтезі, впливає на люмінесцентні властивості досліджених зразків посередництвом впливу на хімічну будову матриці – лінії 3 і 4 є типовими спектрами емісії йонів  $Eu^{3+}$ , домішкованих до мішаного борату  $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ , тоді як лінії 1 і 2 відповідають емісії домішки йонів

$Eu^{3+}$  в оксиді ітрію  $Y_2O_3$ .

Люмінесцентні властивості цих зразків детально обговорені в іншій нашій праці [15].

## Висновки

1. Методом золь-гель Пекіні синтезовано серію люмінофорів  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$  з різним вмістом домішки. Склад отриманих речовин підтверджено методом X-променевого дифрактометричного та фотоемісійного аналізу.
2. Оптимізовано умови синтезу методом золь-гель Пекіні з метою отримання цільової речовини. Оптимальний надлишок борної кислоти складає 25%, а рекомендована кількість лимонної кислоти – 30 моль на 1 моль  $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ .
3. Метод золь-гель Пекіні є цілком придатним для отримання нанолюмінофора  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ . Однак, з огляду на схильність досліджуваних наночастинок до спікання, слід оптимізувати температуру та час термообробки зразків.

**Шийчук А.О.** – магістр, аспірант;  
**Ліс С.** – д.х.н., професор.

- [1] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties // *Mater. Sci. Eng. R*, **71** (1), pp. 1-34 (2010).
- [2] С.-Н. Kim, І.-Е. Kwon, С.-Н. Park, Y.-J. Hwang, Н.-S. Bae, В.-Y. Yu, С.-Н. Pyun, G.-Y. Hong, Phosphors for plasma display panels // *J. Alloys Comp.*, **311** (1) pp. 33-39 (2000).
- [3] M. P. Pechini. *US Patent* 3,3306,97 (1967).
- [4] Zh. Rui, W. Xiang, Preparation and luminescent characteristics of  $Sr_3RE_2(BO_3)_4:Dy^{3+}$  (RE = Y, La, Gd) phosphors for white LED // *J. Alloys Comp.*, **509** (4) pp. 1197-1200 (2011).
- [5] Y. Zhang, Zh. Lin, Z. Hu, G. Wang, Growth and spectroscopic properties of  $Nd^{3+}$ -doped  $Sr_3Y_2(BO_3)_4$  crystal // *J. Solid State Chem.*, **177**(9), pp. 3183-3186 (2004).
- [6] T.-W. Kuo, T.-M. Chen, Synthesis and luminescence properties of  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ -activated  $Sr_3La_2(BO_3)_4$  under UV excitation // *J. Lumin.*, **130**(3), pp. 483-487 (2010).
- [7] P. Li, Zh. Yang, Zh. Wang, Q. Guo, White-light-emitting diodes of UV-based  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Dy^{3+}$  and luminescent properties // *Mater. Let.*, **62** (10-11), pp. 1455-1457 (2008).
- [8] L. He, Y. Wang, Synthesis of  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$  and its photoluminescence under UV and VUV excitation // *J. Alloys Comp.*, **431** (1-2) pp. 226-229 (2007).
- [9] Y. Zhang, Y. Li, Red photoluminescence and crystal structure of  $Sr_3Y_2(BO_3)_4$  // *J. Alloys Comp.*, 384 (1-2) pp. 88-92 (2004).
- [10] Y. Xu, Y. Zhang, X. Chen. Inst. of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, P.R.China, ICDD Grant-in-Aid (2003).
- [11] B. Yan, C. Wang, Synthesis and luminescence properties of  $REAl_3(BO_3)_4:Eu^{3+}/Tb^{3+}$  (RE = Y, Gd) phosphors from sol-gel composition of hybrid precursors // *Solid State Sci.*, **10**(1) pp. 82-89 (2008).
- [12] G. Jia, P. A. Tanner, Ch.-K. Duan, J. Dexpert-Ghys.  $Eu^{3+}$  spectroscopy: A structural probe for yttrium orthoborate phosphors // *J. Phys. Chem. C*, **114** (6) pp. 2769-2775 (2010).
- [13] P.-F. Ai, Y.-L. Liu, L.-Y. Xiao, H.-J. Wang, J.-X. Meng. Synthesis of  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  hollow microspheres via homogeneous precipitation route // *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11** (3), art. no. 035002 (2010)
- [14] J. Zhang, J. Lin. Vaterite-type  $YBO_3:Eu^{3+}$  crystals: Hydrothermal synthesis, morphology and photoluminescence properties // *J. Cryst. Growth*, **271**(1-2) pp. 207-215 (2004).
- [15] A.A. Shyichuk, S. Lis. Photoluminescence properties of nanosized strontium-yttrium borate phosphor  $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$  obtained by Pechini method // *J. Rare Earth – in press* (2011).

A.A. Shyichuk<sup>1</sup>, S. Lis<sup>2</sup>

## Optimization of Parameters of Pechini Sol-Gel Method for Synthesis of Nanoluminophore $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian national university, Shevchenko str. 57, 76025, Ivano-Frankivsk, Ukraine.*

<sup>2</sup>*Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka str. 6, 60-780 Poznań, Poland*

Mixed orthoborate of composition of  $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ions was obtained via sol-gel Pechini method. Optimal quantities of citric and boric acid were found. According to TEM, obtained nanoparticles tend to agglomerate due to high-temperature furnacing.

**Key words:** nanoluminophore, nanotechnology,  $\text{Eu}^{3+}$ , borate.