

KATARINA R. MARINKOVIĆ<sup>1</sup>  
LJILJANA M. VESELINOVIĆ<sup>1</sup>  
LUZ S. GOMEZ<sup>2</sup>  
MARIA E. RABANAL<sup>2</sup>  
LIDIJA T. MANČIĆ<sup>1</sup>  
OLIVERA B. MILOŠEVIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut tehničkih nauka Srpske  
akademije nauka i umetnosti,  
Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Univerzitet Karlos III, Avda.  
Universidad 30, Leganes,  
Madrid, Španija

NAUČNI RAD

541.182.2/.3+542.913:539.24:543.4

## AEROSOL SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOSTRUKTURNIH ČESTICA NA BAZI $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ i $Y_2O_3:Eu^{3+}$ \*

*Aerosol sintezom dobijene su nanostrukturalne čestice na bazi  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , odnosno,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . Proces uključuje ultrazvučno formiranje aerosola (1.3 MHz) na bazi prekursorskih nitratah rastvora i kontrolu njegovog razlaganja u protočnom cevnom reaktoru na temperaturi 320, odnosno 900 °C. Tokom razlaganja, na nivou kapi dešavaju se sukcesivni procesi isparavanja/sušenja, precipitacije i termolize. Kao rezultat, dobijaju se sferične, neaglomerisane, submikronske nanostrukturalne čestice. Fazni sastav i morfologija čestica su analizirani difrakcijom X-zraka (XRD) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom u kombinaciji sa kvalitativnom elementarnom analizom (SEM/EDS). Parametri kristalne rešetke i veličina kristalita izračunati su Ritveldovom metodom, programom Fullprof. Dobijeni rezultati su prikazani u funkciji parametara sinteze.*

Luminescentni materijali predstavljaju neorganske kristalne strukture sposobne da, nakon eksitacije spoljašnjim izvorom energije koji može biti snop elektrona ili fotona, emituju određenu količinu zračenja u vidljivoj i/ili ultraljubičastoj oblasti spektra [1,2]. Ovakva svojstva su posledica interakcije atomskih stanja vezanih za luminescentni centar, sa jedne strane, odnosno, kristalnu rešetku osnovnog materijala-domaćina. Kao luminescentni centri mogu se koristiti joni retkih zemalja ( $Eu^{2+,3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) i prelaznih metala ( $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) [3,4]. Zbog izuzetnih karakteristika, luminescentni materijali se koriste za izradu katodnih cevi, TV ekrana, a njihova primena je naročito aktuelna poslednjih godina za izradu savremenih uređaja za emitovanje slike, kao što su ravni ekrani, plazma i elektroluminescentni ekrani itd.

Najznačajnije karakteristike koje treba da poseduju luminescentni materijali su sjajnost koju emituju, raspodela spektralne energije i vreme raspada [5]. Takođe, zavisno od primene, veoma je značajna i termička stabilnost ovih materijala. Imajući sve ovo u vidu, razvoj savremenih luminescentnih materijala je u velikoj meri povezan sa razvojem pogodnih i pouzdanih metoda sinteze [6,7]. U tom smislu, postavljaju se visoki zahtevi za dobijanje luminescentnih čestica određenih strukturalnih, odnosno, morfoloških karakteristika, kao što su uniformna raspodela luminescentnog centra u rešetki domaćina, visoka kristaliničnost faza, mala veličina čestica sa uskom raspodelom veli-

čina, velika specifična površina, sferična morfologija i odsustvo aglomerata [8,11].

U poređenju sa drugim metodama sinteze, sinteza praha reakcijama u aerosolu (sprej piroliza) polazeći od različitih prekursorskih rastvora, omogućava dobijanje veoma finih submikronskih, tj. nanostrukturalnih čestica, koje mogu biti jedno- ili višekomponentni oksidni materijali [12–18]. Proces podrazumeva formiranje diskretnih kapi aerosola i kontrolu njegovog termičkog razlaganja u visoko temperaturnom protočnom cevnom reaktoru. Pri tome, aerosol se obično formira dejstvom ultrazvuka visoke frekvencije (100 kHz – 10 MHz) [19], pri čemu srednja veličina kapi aerosola zavisi od parametara rastvora, kao što su viskozitet, površinski napon, koncentracija, gustina, itd., kao i frekvencija ultrazvuka.

Itrijum oksid predstavlja dobar luminescentni materijal sa različitim fluorescentnim spektrom, zavisno od tipa luminescentnog centra kojim se aktivira (npr. Eu, Tb, Dy, Tm ili Nd). Dopiran europijumom emituje crvenu svetlost, i kao takav predstavlja značajan luminescentni materijal za različite aplikacije [20]. Posebno, pokazano je da, u nanostrukturalnoj formi ovaj materijal poseduje poboljšanu kvantnu efikasnost [21], a mešani oksid itrijuma sa jonima retkih zemalja (Re), tipa ( $Re_x Y_{2-x} O_3$ ) predstavlja novu grupu superprovodnih materijala [22].  $Y_2O_3$  predstavlja jedan od najboljih materijala-domaćina jonima retkih zemalja jer su njegov jonski radijus i kristalna struktura veoma slični jonima retkih zemalja [9]. Itrijum oksid se javlja u nekoliko kristalnih struktura: kubni, tipa  $Mn_2O_3$ , koji predstavlja stabilnu ravnotežnu strukturu pod stacionarnim uslovima, ali je takođe, kao i kod oksida gadolinijuma, u ekstremnim uslovima sinteze moguće formiranje visokotemperaturne monoklinske strukture sa prostornom grupom  $C2/m$  [23,24].

Granatna kristalna struktura (YAG) u kompleksnom sistemu  $Y_2O_3-Al_2O_3$  predstavlja veoma pogo-

\*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: K. Marinković, Institut tehničkih nauka SANU, Knez Mihailova 35/IV, Beograd, Srbija  
E-mail: katarinam@itn.sanu.ac.yu  
Rad primljen: Decembar 25, 2006.  
Rad prihvaćen: Februar 06, 2007.

dnu rešetku za supstituciju jonima retkih zemalja i kao takva za dobijanje velikog broja luminescentnih materijala sa širokom primenom u savremenoj optoelektronici [4,25]. YAG pripada prostornoj grupi  $Ia3d$  sa opštom formulom  $Y_3Al_5O_{12}$  u kojoj joni itrijuma mogu biti delimično substituisani jonima retkih zemalja.

Fazni dijagram  $Y_2O_3-Al_2O_3$  karakterišu sledeće tri faze: kubna  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), perovskitna  $YAlO_3$  (YAP) i monoklinična  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) [25,26], koje nastaju sukcesivno pri sledećim temperaturnim uslovima:



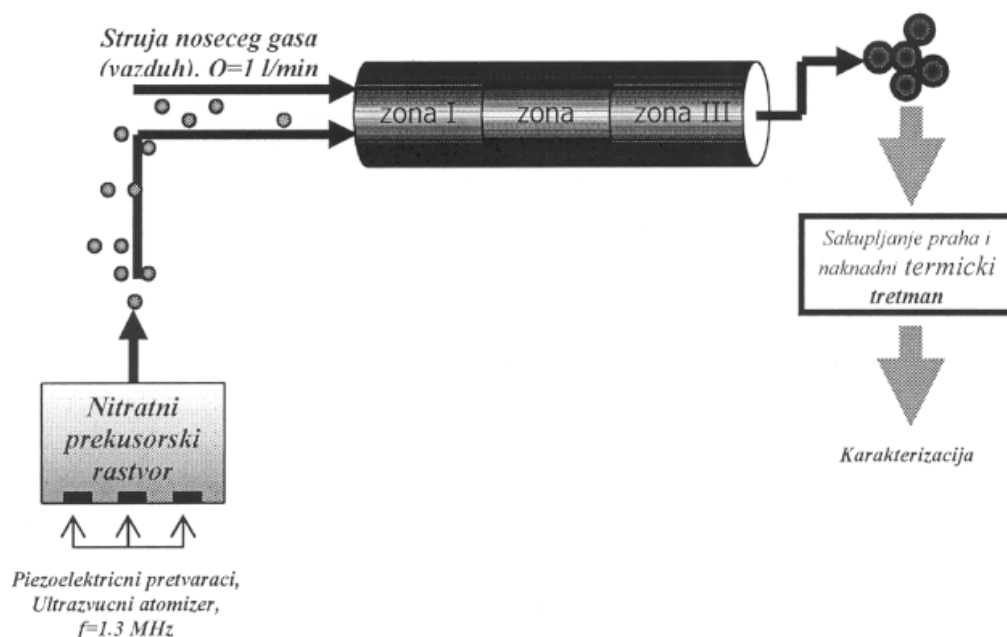
Dosadašnja ispitivanja pokazala su da ekstremni uslovi sinteze tokom sprej pirolize (velike brzine hlađenja i kratko vreme zadržavanja) ne pogoduju in situ formiranju granatne strukture usled zadržavanja amorfno, neproreagovanog  $Al_2O_3$ , kao i formiranja  $Y_2O_3$  i ortorombične  $Y_4Al_2O_9$  faze [11,17]. Čak i naknadni termički tretman nije doveo do kompletnog formiranja granatne strukture i inkorporiranja Ce jona u rešetku YAG-a, koji se delimično izdvaja u obliku  $CeO_2$  [11]. Imajući ovo u vidu, u okviru ovog rada je primenjen koncept niskotemperaturne aerosol sinteze (NTAS). U tom cilju, sinteza je izvođena na temperaturi od  $320 \text{ } ^\circ\text{C}$ , na kojoj se dešava samo delimično razlaganje prekursora, u odsustvu kristalizacije faza. Osnovni cilj ovog koncepta je zadržavanje odre-

đenih prednosti vezanih za metodu sprej pirolize, tj. ostvarivanje velike kompozicione homogenosti i površinske reakcije, s obzirom da se sinteza izvodi u disperznom sistemu gas/tečno, i to na bazi pravih rastvora prekursora. Sa druge strane,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  je sintetizovan visokotemperaturnom aerosol sintezom (VTAS) na  $900 \text{ } ^\circ\text{C}$  sa ciljem dobijanja kubne kristalne strukture.

Polazeći od naših dosadašnjih rezultata vezanih za sintezu luminescentnih materijala sprej pirolizom [11,15,17,18,24], kao jedan od ciljeva ovog rada ističe se primena dva pomenuta koncepta aerosol sinteze u cilju postizanja željenog kristalografskog sastava: kubne granatne strukture, za dobijanje  $YAG:Ce^{3+}$  luminescentnog sistema, odnosno, kubnog itrijum oksida, za dobijanje  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . Takođe, ispitivanje njihovih morfoloških karakteristika i uspostavljanje korelacije sa parametrima sinteze predstavlja jedan od ciljeva ovog rada.

## EKSPERIMENTALNI RAD

Šematski prikaz aparature i osnovni princip sinteze  $YAG:Ce^{3+}$ , odnosno  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  luminescentnih sistema dat je na slici 1. Ultrazvučni generator aerosola (RBI, Francuska), radne frekvencije  $1,3 \text{ MHz}$  korišćen je za atomizaciju prethodno pripremljenih prekursorskih rastvora. Ovako dobijen aerosol je zatim strujom nosećeg gasa (vazduha) uveden u cevni reaktor od kvarca dužine  $1,5 \text{ m}$ , koji se sastoji od tri temperaturne zone. Zavisno od zadatih temperatura, unutar reaktora je kontrolisan temperaturni režim, a time i sukcesivni procesi isparavanja, precipitacije,



Slika 1. Šematski prikaz aparature za aerosol sintezu  
Figure 1. Schematic diagram of the aerosol set-up

sušenja i razlaganja koji se odigravaju na nivou kapi aerosola [12,15]. Izdvojeni prah je dodatno termički tretiran u cilju postizanja zahtevane kristalne strukture.

Za sintezu  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  korišćena je metoda niskotemperaturne aerosol sinteze (NTAS). Prekusorski rastvor je pripremljen mešanjem itrijum i aluminijum nitrata u stehiometrijskom odnosu itrijuma prema aluminijumu 3:5 koji odgovara YAG sistemu. Dodata količina cerijum nitrata odgovara koncentraciji potrebnoj za dopiranje od 2 at.%. Prekusorski rastvor je zatim raspršen ultrazvučnim atomizerom i strujom nosećeg gasa (vazduha) protoka 1 l/min, uveden u protočni cevni reaktor sa sledećim temperaturnim profilom: 200 °C (I zona); 320 °C (II zona); 320 °C (III zona). Delimično razložen, amorfni prah je sakupljen i dodatno žaren u vazduhu na temperaturama od 900 i 1000 °C u trajanju od 2 ili 6 h. Uzorci koji su žareni 6 h su sporo hlađeni (zajedno sa peći), dok je drugi set uzoraka nakon žarenja u trajanju od 2 h naglo izvađen iz peći i kaljen u vazduhu. Sinteza  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  je izvedena iz 0,1 M prekusorskog rastvora itrijum nitrata u destilovanoj vodi, pri čemu je količina dodatog europijum nitrata odgovarala dopiranju od 5 at.%. Atomiziran prekusorski rastvor je doveden u reaktor strujom nosećeg gasa protoka od 1 l/min. Temperaturne zone cevnog reaktora su programirane na: 200 °C (I zona), 700 °C (II zona), 900 °C (III zona). Dobijeni prahovi su zatim dodatno žareni u komornoj peći u vazduhu, na temperaturama od 1000, 1100 i 1200 °C u trajanju od 12 h. Temperaturni profil peći je podešen tako da režim zagrevanja bude 1 °C/min, a uzorci su nakon žarenja ostavljeni da se postepeno ohlade zajedno sa peći (4 °C/min).

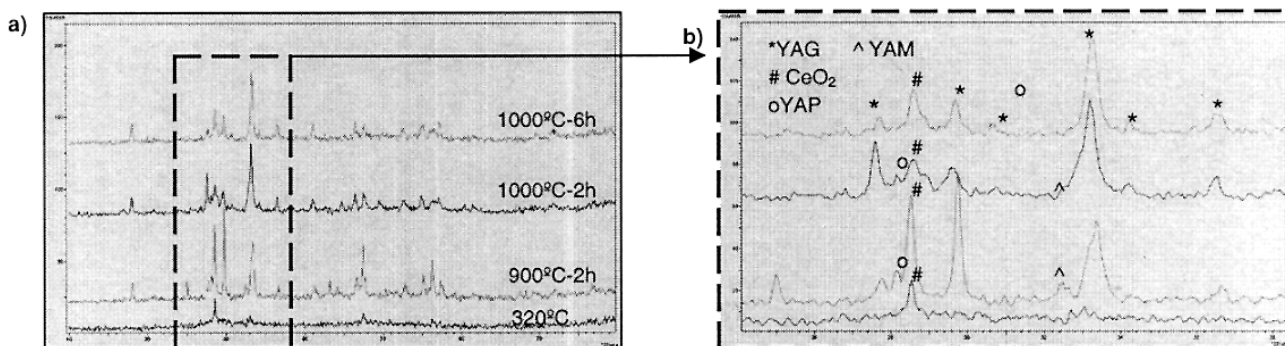
Fazni sastav praha je određen rendgenskom strukturnom analizom na difraktometru za prah sa  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem ( $\lambda = 1,54178\text{Å}$ ) i sa tri različita režima snimanja. Difraktometrom Philips X'Pert Pro

snimljeni su uzorci režimom  $R$  ( $2\theta$ : 10–90°, korak snimanja 0,04°/2 s; 45 kV i 40 mA). Na Philips PW1050 difraktometru snimano je režimom  $N_1$  ( $2\theta$ : 5–90°, korak snimanja 0,02°/15 s; 40 kV i 20 mA). Difraktometrom Philips X'Pert MPD snimljeni su uzorci režimom  $N_2$  ( $2\theta$ : 10–100°, korak snimanja 0,02°/15 s; 40 kV i 40 mA). Strukturnim utačnjavanjem Ritveldovom metodom programima Fullprof [28] (za uzorke snimljene režimom  $N_1$  i  $N_2$ ) i Koalariet [29] (za uzorke snimljene režimom  $R$ ) određeni su mikrostrukturni parametri (mikronaprezanje, parametri jedinične ćelije i veličina kristalita). Pri izračunavanju prosečne veličine kristalita za sistem  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  korišćena je Scherrer-ova jednačina u okviru programa Profit [30]. Morfologija čestica je analizirana skenirajućom elektronskom mikroskopijom u kombinaciji sa kvalitativnom elementarnom analizom (energetskom disperzionom analizom X-zraka), SEM/EDS (Philips ESEM XL30 i Philips SEM XL30).

## REZULTATI I DISKUSIJA

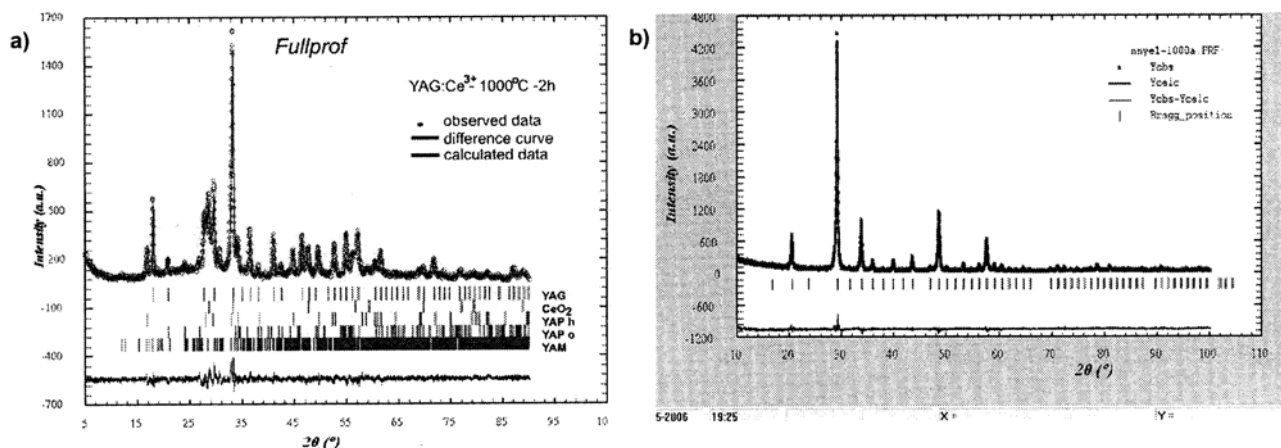
### YAG:Ce<sup>3+</sup>

Fazni razvoj sistema  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  sintetizovanog i termički tretiranog praha je praćen XRD analizom režimom  $R$ . Na slici 2a dat je uporedni prikaz dobijenih difrakcionih spektara u uslovima različitog termičkog tretmana. Na dijagramu se vidi da je sintetizovani uzorak na 320 °C amorfne strukture i da postoji samo jedan pik niskog intenziteta koji bi mogao da se objasni prisustvom male količine iskristalinalog  $\text{CeO}_2$  [31] ili  $\text{YO}(\text{NO}_3)$  koji može da se formira prilikom dekompozicije prekursora [32]. Na slici 2b data je logaritamska skala XRD difraktograma radi boljeg uočavanja različitih intermedijarnih faza binarnog sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  koje su formirane prilikom termičkog tretmana sintetizovanog uzorka. Sa slike 2b može se videti da na 900 °C/2h počinje formiranje



Slika 2. (a) XRPD difraktogram sintetizovanih čestica  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  na 320 °C kao i termički tretiranih uzoraka na temperaturama 900 °C/2 h, 1000 °C/2 h i 1000 °C/6 h; (b) logaritamska skala XRPD difraktograma u oblasti  $2\theta$  od 24 do 38°

Figure 2. (a) XRPD patterns of the as-prepared  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  particles at 320 °C and thermally treated at 900 °C/2 h, 1000 °C/2 h and 1000 °C/6 h; (b) logarithmic scale of the XRPD diffractogram in the  $2\theta$  range 24–38°



Slika 3. Fazni sastav uzorka sa detaljima utajnjavanja strukture dobijenih programom Fullprof [28]: (a)  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  žarenog na  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ ; (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , žarenog na  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$

Figure 3. Phase content of the sample with details of the structural refinement using the program Fullprof [28]: (a)  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  annealed at  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ ; (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , annealed at  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$

perovskitne  $\text{YAlO}_3$  (YAP) i monoklinične  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM) faze. Nastanak željene granatne YAG faze prilikom svih uslova termičkog tretmana uočava se na osnovu karakterističnog pika niskog intenziteta pri maloj vrednosti  $2\theta$  od  $18,07^{\circ}$ . Intenzitet pikova granatne strukture raste sa porastom temperature i vremena žarenja i dostiže najveći težinski udeo od 89 mas.% prilikom termičkog tretmana od 6 h na temperaturi od  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [33]. Uzorak žaren 2 h na  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  sadrži granatnu fazu YAG, monokliničnu YAM fazu, haksagonalnu i ortorombičnu perovskitnu YAP fazu i  $\text{CeO}_2$ . S obzirom na kompleksnost i višefaznost ovog sistema urađena je njegova detaljnija XRD analiza režimom  $N_1$  i na osnovu nje je utajnjena struktura u programu Fullprof [28]. Dijagram utajnjavanja je prikazan na slici 3, dok su rezultati dati u tabeli 1. Ako se

rezultati sinteze granatne strukture metodom NTAS uporede sa prethodno dobijenim metodom VTAS [33], u smislu homogene raspodele konstituenata i razvoja YAG faze, uočava se značajno smanjenje segregacije, a granatna faza se pojavljuje već na  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ . Detaljna analiza razvoja granatne faze data je u ranijim radovima [33,35].

Na osnovu SEM fotografija (slika 4a) može se uočiti da su sintetizovane čestice sferične, neaglomerisane sa relativno uniformnom raspodelom veličina čestica. Uzorak termički tretiran na  $900\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$  (slika 4b) i kaljen u vazduhu, ukazuje na značajnije morfološke promene čestica. Delimično se gubi sferičan oblik i čestice su aglomerisane. Mogući razlog tome je nepotpuna razgradnja intermedijarnih nitratskih jedinjenja tokom aerosol sinteze, odnosno njihovo da-

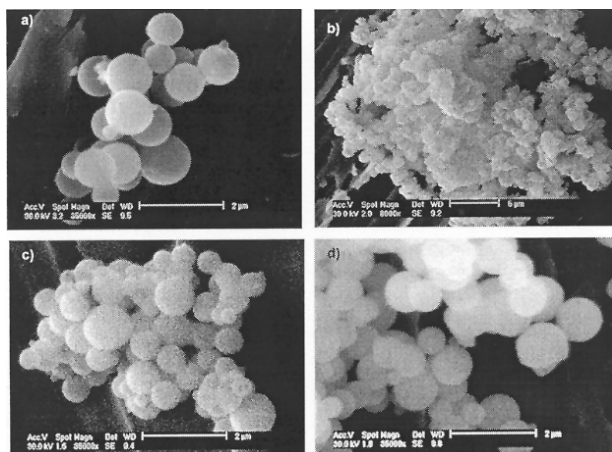
Tabela 1. Rezultati utajnjavanja strukture (programom Fullprof [28]) i vrednosti srednje veličine kristalita (program Profit [28]) za sistem  $\text{YAG:Ce}^{3+}$   $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$

Table 1. The results of structural refinement (program Fullprof [28]) and the average crystallite size (program Profit [30]) for the  $\text{YAG:Ce}^{3+}$   $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$  system

Faza (JCPDS)	S.G.*	a, Å	b, Å	c, Å	tež. %	CS*, Å	Naprezanje, %
<b>YAG</b> 33-0040	<i>Ia-3d</i>	12,0454(7)	12,0454(7)	12,0454(7)	57,8(7)	373,6(1)	26,5226(7)
<b>CeO<sub>2</sub></b> 34-0394	<i>Fm-3m</i>	5,3955(3)	5,3955(3)	5,3955(3)	12,3(2)	95,48(4)	25,3791(7)
<b>YAP o</b> 33-0041	<i>P63/mmc</i>	3,6742(3)	3,6742(3)	10,4883(9)	20,6(3)	236,43(5)	11,2298(7)
<b>YAP h</b> 16-0219	<i>P121/c 1</i>	5,188(2)	5,188(2)	7,372(2)	3,6(2)		29,1034(7)
<b>YAM</b> 34-0368	<i>Pbnm</i>	7,335(3)	10,496(7)	11,037(6)	5,5(2)	259,89(1)	46,2348(8)

$$R=5,86, R_{exp}=17,61, R_{wp}=15,3, X^2=0,803$$

\*S.G – prostorna grupa, CS – veličina kristalita



Slika 4. SEM fotografije sistema  $YAG:Ce^{3+}$ : (a) sintetizovanog uzorka ( $320\text{ }^{\circ}C$ ); (b) žarenog na  $900\text{ }^{\circ}C/2\text{ h}$ ; (c) žarenog na  $1000\text{ }^{\circ}C/2\text{ h}$ ; i (d) žarenog na  $1000\text{ }^{\circ}C/6\text{ h}$

Figure 4. SEM photographs of the  $YAG:Ce^{3+}$  system (a) as-prepared sample ( $320\text{ }^{\circ}C$ ); (b) annealed at  $900\text{ }^{\circ}C/2\text{ h}$ ; (c) annealed at  $1000\text{ }^{\circ}C/2\text{ h}$ ; and (d) annealed at  $1000\text{ }^{\circ}C/6\text{ h}$

lje naglo otparavanje tokom termičkog tretmana. Čestice uzorka termički tretiranih na višim temperaturama ( $1000\text{ }^{\circ}C/2\text{ h}$ , odnosno,  $1000\text{ }^{\circ}C/6\text{ h}$ ), jesu nepromenjene morfologije u odnosu na sintetizovane, što je evidentno sa slika 4c i d. EDS analizom je potvrđeno prisustvo Al, Y, Ce i O. U nekim uzorcima uočeno je prisustvo Si u veoma maloj koncentraciji kao posledica zaprljanja nastalog prilikom sakupljanja uzorka praha.

### $Y_2O_3:Eu^{3+}$

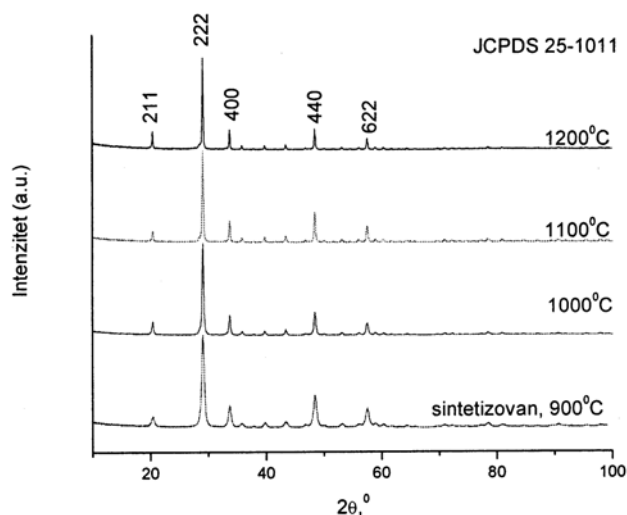
Fazni razvoj sintetizovanog i termički tretiranog  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  je snimljen XRD analizom, režimom  $N_2$ . Uporedni prikaz dobijenih difraktograma dat je na slici 5, sa koje se može uočiti da sintetizovani prah poseduje kubnu kristalnu strukturu, i da pikovi odgovaraju sistemu  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$  (JCPDS 25-1011,  $Ia3$ ,  $a = 10,604\text{ }\text{Å}$ ). Daljim termičkim tretmanom, sistem zadržava istu kubnu kristalnu strukturu s tim što se sa povećanjem temperature povećava i kristaliničnost sistema, tj. pi-

Tabela 2. Rezultati utajnjavanja strukture (programom Fullprof [28]) i vrednosti srednje veličine kristalita (program Profit [28]) za sistem  $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Table 2. The results of structural refinement (program Fullprof [28]) and the average crystallite size (program Profit [30]) for the  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  system

Temperatura $T$ , $^{\circ}C$	JCPDS	$a$ , $\text{Å}$	Naprezanje $\times 10^{-3}$ , %	Parametri utajnjavanja	CS*, $\text{Å}$
900* <sub>a,p</sub>	25-1011	10,611(1)	18,70( $\pm 1.6$ )	$R_b = 2,67$ , $R_f = 2,74$ , $R_p = 6,77$ , $R_{wp} = 9,35$ , $X^2 = 1,24$	190,42
1000	$Ia3$	10,605(1)	10,70( $\pm 1.4$ )	$R_b = 5,02$ , $R_f = 9,47$ , $R_p = 8,59$ , $R_{wp} = 12,3$ , $X^2 = 1,57$	232,916
1100	$A = 10,604\text{ }\text{Å}$	10,606(7)	5,99( $\pm 1.3$ )	$R_b = 6,73$ , $R_f = 7,58$ , $R_p = 9,53$ , $R_{wp} = 13,7$ , $X^2 = 1,69$	455,483
1200		10,608(5)	4,99( $\pm 1.3$ )	$R_b = 10,7$ , $R_f = 19,9$ , $R_p = 12,2$ , $R_{wp} = 16,7$ , $X^2 = 1,98$	741,723

\*a.p – sintetizovan uzorak na  $900\text{ }^{\circ}C$ ; CS – prosečna veličina kristalita

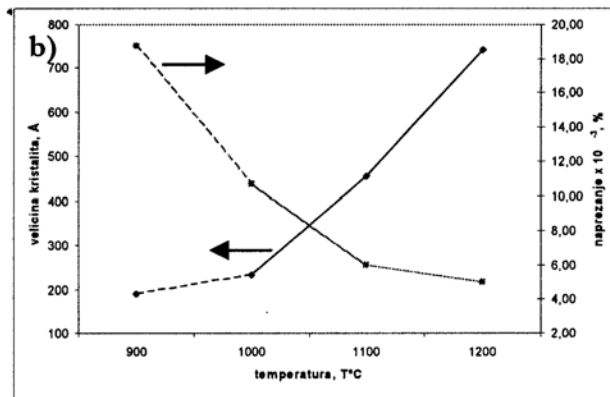
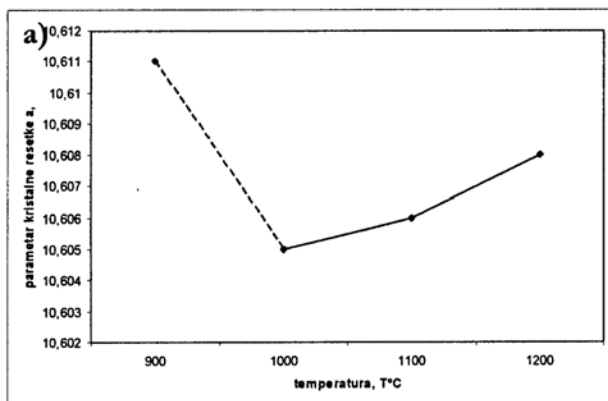


Slika 5. XRD difraktogram sintetizovanih čestica  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  na  $900\text{ }^{\circ}C$  kao i termički tretiranih uzorka 12 h na temperaturama 1000, 1100 i  $1200\text{ }^{\circ}C$

Figure 5. XRPD patterns of the as-prepared particles  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  at  $900\text{ }^{\circ}C$  and samples thermally treated for 12 h at 1000, 1100 and  $1200\text{ }^{\circ}C$

kovi koji odgovaraju strukturi  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$  jesu izraženiji i većeg intenziteta. Na osnovu vrednosti parametara kristalne rešetke dobijenih utajnjavanjem strukture programom Fullprof (tabela 2, slika 3b) vidi se da je došlo do povećanja parametara rešetke u odnosu na rešetku  $Y_2O_3$  (JCPDS 43-1036,  $Ia3$ ,  $a = 10,60\text{ }\text{Å}$ ), ali i u odnosu na rešetku  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ . Imajući u vidu razlike u jonskom prečniku između europijuma i itrijuma ( $0,90\text{ }\text{Å}$  za  $Y^{3+}$  i  $0,947\text{ }\text{Å}$  za  $Eu^{3+}$ ), povećanje parametara rešetke  $Y_2O_3$  može se objasniti supstitucijom jona  $Eu^{3+}$  na mesto  $Y^{3+}$  [34]. Slični efekti povećanja kristalne rešetke domaćina uočeni su i u sistemu  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  [24].

Zavisnost mikrostrukturnih parametara u funkciji temperature sinteze, odnosno, termičkog tretmana prikazana je na slici 6. Sa slike 6a uočava se da najveću vrednost parametara kristalne rešetke poseduje sintetizovani uzorak dobijen na  $900\text{ }^{\circ}C$ , gde su



Slika 6. Zavisnost mikrostrukturnih parametara u funkciji temperature sinteze i termičkog tretmana: (a) parametar kristalne rešetke; (b) veličina kristalita i naprezanja  
 Figure 6. Microstructural parameters as a function of the synthesis and thermal treatment temperature: (a) crystal lattice parameter; (b) crystallite size and microstrain

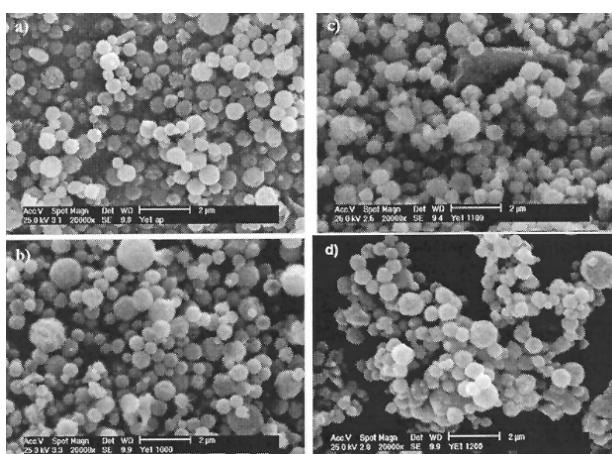
uslovi sinteze (kratko vreme zadržavanja, veliki temperaturni gradijent) takvi da imaju za rezultat generisanje defekata, odnosno, napreznja unutar same rešetke. Tome u prilog govore i vrednost napreznja sintetizovanog uzorka (slika 6b). Nagli pad vrednosti parametra kristalne rešetke prilikom termičkog tretmana (1000–1200 °C) u stacionarnim uslovima rezultat je strukturne relaksacije sistema, što se i vidi na dijagramu sa slike 6b, gde vrednosti napreznja opadaju sa porastom temperature. Porastom temperature termičkog tretmana takođe se utiče na kristaliničnost praha, što se vidi sa slike 6b, gde je prikazan rast veličine kristalita sa porastom temperature. Obzirom na zavisnost luminescentnih karakteristika od veličine kristalita, primećenu i kod sistema  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  [28], može se očekivati da će ovakav efekat zna-

čajno uticati i na promenu luminescentnih karakteristika sistema  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  što je predmet nastavka istraživanja u ovoj oblasti.

SEM fotografije sistema  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , prikazane na slici 7, ukazuju na to da su sintetizovane čestice sferične, neaglomerisane, pretežno glatkih površina, mada se takođe uočavaju i čestice sa većom hrapavošću (slika 7a). Takođe, uočavaju se dve grupe sferičnih čestica: sitnijih, veličine oko 200 nm, kao i krupnijih čija je veličina oko 1  $\mu m$ . Na slici 7 dat je i pregled SEM fotografija termički tretiranih uzoraka sa kojih se može videti da sistem i tokom termičkog tretmana zadržava morfologiju koju je stekao pri sintezi (slike 7b–d). Kvalitativnom elementarnom analizom potvrđeno je prisustvo Y, O i Eu u sistemu.

## ZAKLJUČAK

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , u koncentraciji od 89 mas.%, je dobijen termičkim tretmanom (1000 °C/6 h) amornog praha sintetizovanog niskotemperaturnom aerosol metodom (NTAS) na temperaturi 320 °C. Prilikom termičkog tretmana na istoj temperaturi (1000 °C), ali u trajanju od 2 h zapaženo je prisustvo intermedijarnih faza binarnog  $Y_2O_3-Al_2O_3$  sistema u većem procentu. Visokotemperaturnom sprej pirolizom (VTAS) na 900 °C sintetizovan je  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  i dobijena je zahtevana kubna struktura. Dodatnim termičkim tretmanom dobijenog uzorka povećana je kristaliničnost sistema. Detaljna fazna i morfološka analiza urađena je rendgenskom strukturnom analizom, skanirajućom elektronskom mikroskopijom i energetskom disperzionom analizom X-zraka. Mikrostrukturni parametri faza sintetizovanih uzoraka, dobijeni Ritveldovom metodom, programom Fulprof, ukazuju na nanostrukture, sa veličinama kristalita ispod 20 nm. Ugradnja luminescentnih centara ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) u rešetku domaćina (YAG, odnosno,  $Y_2O_3$ ) potvrđena je na



Slika 7. SEM fotografije sistema  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ : (a) sintetizovanog uzorka na 900 °C; (b) žarenog na 1000 °C; (c) žarenog na 1100 °C, i (d) žarenog na 1200 °C

Figure 7. SEM photographs of the  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  system: (a) as-prepared sample at 900 °C; (b) annealed at 1000 °C; (c) annealed at 1100 °C; and (d) annealed at 1200 °C

osnovu promena parametara kristalne rešetke. Pokazano je da su u oba sistema ostvarene dobre strukturne i morfološke karakteristike (neaglomerisane, sferične, submikronske čestice), kao uslov za dobijanje poboljšanih luminescentnih karakteristika.

#### ZAHVALNOST

Istraživanja u okviru ovog rada realizovana su kroz projekat Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (No. 142010) i COST 539. Jedan od autora, K.M., zahvaljuje za podršku u okviru COST539-STSM02469.

#### LITERATURA

- [1] P.D. Rack, P.H. Holloway, *Mater. Sci. Eng.* **4** (1998) 171.
- [2] R.C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier Science Publishers B.V., New York, 1991.
- [3] M. Maghrabi, P.D. Townsend, G. Vazquez, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 2497.
- [4] Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park, K. Okuyama, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 789.
- [5] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, H. Lingertat, *J. Lumin.* **75** (1997) 193.
- [6] R.P. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 189.
- [7] J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Bosze, *Displays* **19** (1999) 169.
- [8] Y.C. Kang, S.B. Park, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2744.
- [9] Y.C. Kang, S.B. Park, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids* **60** (1999) 379.
- [10] Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, S.B. Park, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1990) 1227.
- [11] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, B. Yang, P.D. Townsend, *J. Electrochem. Soc.* **152** (9) (2005) G707-G713.
- [12] G.L. Messing, S.-C. Zhang, G.V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2707.
- [13] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, Y. Xiong, *Aerosol Sci. Technol.* **19** (1993) 411.
- [14] Y.C. Kang, H.S. Roh, and S.B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 447.
- [15] O. Milosevic, R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, *Ceram. Trans.* **112** (2001) 101.
- [16] E.J. Kim, Y.C. Kang, H.D. Park, S.K. Ryu, *Mater. Res. Bull.* **38** (2002) 515.
- [17] O. Milosevic, L. Mancic, S. Ohara, *Ceram. Trans.* **146** (2004) 443.
- [18] G. del Rosario, S. Ohara, L. Mancic, O. Milosevic, *Appl. Surf. Sci.* **238** (2004) 469.
- [19] M. Langlet, J.C. Joubert, in *Chemistry of Advanced Materials*, Ed. C.N.R. Rao, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1992.
- [20] B.M. Tissue, H.B. Yuan, *J. Solid State Chem.* **171** (2003) 12.
- [21] B. Allier, L.E. Depero, A. Marino, L. Sangalleti, L. Caporaso, A. Speghini, M. Bettinelli, *Mater. Chem. Phys.* **66** (2000) 164.
- [22] M. Mitric, P. Onnerud, D. Rodic, R. Tellgren, A. Szytula, M.Lj. Napijalo, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 967.
- [23] D. Dosev, B. Guo, I.M. Kennedy, *Aerosol Sci.* **37** (2006) 42.
- [24] Y. Wang, O. Milosevic, L. Gomez, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, B. Yang, P.D. Townsend, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) 9257.
- [25] Y.C. Kang, Y.S. Chung, S.B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 2056.
- [26] K.M. Kinsman and J. McKittrick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2866.
- [27] M. Nyman, J. Caruso, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 1231.
- [28] S. Rodriguez-Carvajal, FullProf Computer Program, 2005.
- [29] R.W. Cheary, A.A. Coelho, Programs XFIT and FOURYA, CCP14 Powder Diffraction Library-Daresbury Laboratory, Warrington, England, 1996.
- [30] E.J. Sonneveld, R. Dehez, Software Supply by Philips Analytical X-Ray, Version 1.0c, Philips Electronic N.V., 1996.
- [31] C. Hu, Z. Zhang, H. Liu, P. Gao, Z.L. Wang, *Nanotechnology* **17** (2006) 5983.
- [32] D. Pelloquin, M. Louer, D. Louer, *J. Solid State Chem.* **112** (1994) 182.
- [33] L. Mančić, G. del Rosario, Z.V. Marinković Stanojević, O. Milošević, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007) prihvaceno za stampu
- [34] M.V. Nazarov, J.H. Kang, D.Y. Jeon, E.-J. Popovici, L. Muresan, B.S. Tsukrblat, *Solid State Commun.* **133** (2005) 186.
- [35] Lj. Kandić, K. Marinković, L. Mančić, O. Milošević, *Mat. Sci. Forum* **555** (2007) 395.

**SUMMARY****AEROSOL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED PARTICLES OF  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  AND  $Y_2O_3:Eu^{3+}$** 

(Scientific paper)

Katarina R. Marinković<sup>1</sup>, Ljiljana M. Veselinović<sup>1</sup>, Luz S. Gomez<sup>2</sup>, Maria E. Rabanal<sup>2</sup>, Lidija T. Mančić<sup>1</sup>, Olivera B. Milošević<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute of Technical sciences of SASA, Belgrade, Serbia<sup>2</sup>University Carlos III, Madrid, Spain

Nanostructured  $YAG:Ce^{3+}$  and  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  were synthesized by low temperature (320 °C) aerosol synthesis–LTAS and high temperature (900 °C) aerosol synthesis–HTAS, respectively. The synthesis included aerosol generation from a nitrate precursor solution by an ultrasonic atomizer (1.3 MHz). The obtained aerosol was introduced into a tubular flow reactor, using air as the carrier gas, where successively, on a droplet level, evaporation/drying, precipitation and thermolysis occurred. The obtained powders were collected and thermally treated at different temperatures (900–1200 °C). The phase development and the morphology were investigated by the X–ray powder diffraction method (XRPD) and scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectrometry (SEM/EDS). Structural refinement was performed using the Rietveld method with the Fullprof and Koalariet programs. The average crystallite size for the  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  system was calculated using the Profit program. It was shown that 89 wt.% of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  was obtained by annealing (1000 °C/6 h) the as–prepared, amorphous powder, synthesized by the low temperature aerosol method (LTAS). High temperature spray pyrolysis (HTAS) at 900 °C led to the formation of the targeted cubic phase of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . The microstructural parameters of the as–prepared samples of the  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  system indicate the formation of nanostructures with crystallite size smaller than 20 nm. The substitution of luminescent centers ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) into a host lattice (YAG,  $Y_2O_3$ , respectively) was confirmed by changes in the crystal lattice parameters. Also, it was shown in both systems that good morphological characteristics (non–agglomerated, spherical, submicron particles) were obtained enabling improved luminescent characteristics.

Key words: Aerosol synthesis • Nanostructure •  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  •  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  • Phase content • SEM •

Ključne reči: Aerosol sinteza • Nanostruktura •  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  •  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  • Fazni sastav • SEM •