

## СТУПЕНЧАТЫЙ СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ДОКРИТИЧЕСКИХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

М. Н. Данчевская\*, Ю. Д. Ивакин, А. В. Маряшкин, Г. П. Муравьева

*Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

\*mardan@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 12.07.2010 г.

В настоящей статье изложен непрерывный ступенчатый метод синтеза мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната, легированного церием ( $YAG:Ce^{3+}$ ). На первой стадии синтеза стехиометрическую смесь оксида иттрия и гидроксида алюминия выдерживали определенное время в водном растворе нитрата церия при температуре 280 °С и давлении паров воды 6,3 МПа, затем температура и давление повышались до значений, соответствующих сверхкритическому состоянию воды (392 — 400 °С, 22 МПа). Концентрация ионов церия в реакционной среде изменялась от 0,012 до 0,706 % мас. относительно синтезированного легированного граната. Продукты, полученные на различных этапах синтеза, исследовались физико-химическими методами. Установлено, что на первой стадии, в гидротермальных условиях, образуются промежуточные продукты — бемит и гидроксид иттрия, а со временем и плохо сформированный  $YAG:Ce^{3+}$ . На этой стадии происходит диффузия ионов церия в промежуточные продукты. Благодаря этому на второй ступени синтеза в сверхкритических условиях получается  $YAG:Ce^{3+}$  — люминофор с высокой интенсивностью люминесценции при 528 нм. В сверхкритических условиях образуются хорошо ограненные кристаллы размером 0,5 — 3,0 микрон с габитусом ромбодекаэдра.

**Ключевые слова:** легированный церием иттрий-алюминиевый гранат, ступенчатый синтез, гидротермальная обработка, сверхкритический водный флюид, люминесценция.

### ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование в современной квантовой электронике чистого и легированного иттрий-алюминиевого граната,  $YAG (Y_3Al_5O_{12})$ , объясняется удачным сочетанием его оптических, теплофизических и механических свойств.  $YAG$  — известный люминесцентный материал, широко используемый в производстве лазеров.

Иттрий-алюминиевый гранат, легированный ионами церия  $Ce^{3+} (Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , или  $YAG:Ce^{3+}$ ), используется производителями светодиодов как желтый люминофор с интенсивной широкополосной эмиссией, централизованной приблизительно при 530 нм [1, 2]. Ранее этот люминофор получался в основном методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Синтез проводился при температуре в диапазоне 1250 ÷ 1750 °С [3, 4], что приводило к ряду технических трудностей и

большим энергетическим затратам. Этот метод был заменен другими, современными, более экономичными способами, которые, кроме того, позволяют регулировать свойства продукта. В настоящее время имеются несколько наиболее широко используемых методов синтеза  $YAG:Ce^{3+}$ . Один из наиболее широко используемых методов — «золь — гель» метод с последующим отжигом при температуре выше  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Мелкокристаллический люминофор  $YAG:Ce^{3+}$ , полученный этим методом, люминесцирует в диапазоне  $480 \div 535\text{ нм}$  с максимумом около  $520\text{ нм}$  [5].

Простой метод соосаждения был успешно применен для получения ультрадисперсных чистых кристаллов путем смешивания растворимых солей металлов при определенном pH, выпаривания растворителей и последовательного прогрева при различных температурах вплоть до  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Методика соосаждения позволила получать  $YAG:Ce^{3+}$  частицы наноразмера. Как стартовые материалы использовались нитраты металлов. После прогрева продукта соосаждения — прекурсора — при  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  был получен чистый люминофор  $YAG:Ce^{3+}$ . Интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) этих образцов увеличивается с ростом температуры отжига и уменьшается с ростом концентрации  $Ce^{3+}$  выше  $0,1\%$  мол. [6].

Гранаты  $YAG:Ce^{3+}$ , полученные методом горения в присутствии мочевины в качестве горючего, отличались неравномерностью распределения церия. Последующее прогревание при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  позволяло производить порошок люминофора с интенсивной полосой эмиссии при  $554\text{ нм}$  [7].

Порошок легированного церием иттрий-алюминиевого граната синтезировался также методом, совмещающим соосаждение и гидротермальную обработку при мягких условиях ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) из нитратов алюминия и иттрия в качестве исходных соединений. Этим методом были синтезированы сферические частицы  $YAG:Ce^{3+}$  с размером в диапазоне  $200 \div 260\text{ нм}$ . Спектр ФЛ мелкокристаллического люминофора  $YAG:Ce^{3+}$  соответствовал зелено-желтой эмиссии, обусловленной переходом  $5d \rightarrow 4f$  в  $Ce^{3+}$  [8].

Описан гидротермальный синтез  $YAG$  из оксидов иттрия и алюминия при температурах  $500 \div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлениях  $70 \div 170\text{ МПа}$  в растворах карбонатов натрия и калия  $6 \pm 1\%$  мас. [9, 10]. В этом случае процессы растворения оксидов и образование кристаллов граната происходят в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ).

Чистый и легированный редкоземельными элементами мелкокристаллический  $YAG$  был также получен в [11] с использованием СКВФ. Методика заключается в гидротермальной обработке при температурах от  $300$  до  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлениях от  $8$  до  $30\text{ МПа}$  водной суспензии предварительно полученного прекурсора. Прекурсор получался соосаждением из раствора нитратов иттрия, алюминия и редкоземельных элементов гидрокарбонатом аммония.

В последнее время в печати появилось большое число статей, посвященных гидротермальному синтезу порошков простых и смешанных оксидов различного функционального назначения как в докритических условиях, так и в сверхкритическом водном флюиде [12 — 15].

В настоящей статье представлены результаты исследований механизма непрерывного двухступенчатого метода синтеза мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната, легированного церием и являющегося люминофором. На первой стадии синтеза смесь исходных продуктов подвергалась гидротермальной обработке в докритических условиях; на второй стадии полученный полупродукт прогревался в среде СКВФ.

Целью работы была разработка метода синтеза мелкокристаллического  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ , который позволил бы более эффективно проводить легирование граната и получать кристаллы с улучшенными свойствами. Понимание механизма синтеза легированного граната описанным методом позволяет обоснованно выбрать оптимальные условия получения люминофора с зелено-желтым свечением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

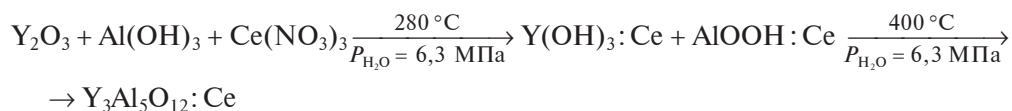
Для синтеза использовались порошковые материалы: оксид иттрия  $Y_2O_3$  (основного вещества 99,999 %), гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$  марки «ГД-00» производства Пикалевского глиноземного завода (основного вещества 99,6 %) и гексагидрат нитрата церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (основного вещества 99,99 %).

Стехиометрическую смесь оксидов иттрия и гидроксида алюминия помещали в контейнер из нержавеющей стали, куда заливался водный раствор нитрата церия с добавками  $NH_4COOCH_3$  и  $(NH_2)_2CO$ . Контейнер помещался в автоклав объемом 14—18 см<sup>3</sup>. Необходимое количество воды для создания определенного давления водного флюида при синтезе в сверхкритической области помещалось в пространство между стенками контейнера и автоклава. Герметизированный автоклав помещали в предварительно нагретую печь и выдерживали определенное время при заданной температуре — сначала ниже, а затем выше критической точки воды. Продолжительность изотермической выдержки отсчитывали от момента достижения заданной температуры автоклава. Реакционная смесь обрабатывалась сначала при температуре 280 °С и равновесном давлении пара воды 6,3 МПа, а затем температура и давление повышались до 392—400 °С и 19—27 МПа соответственно. Охлаждение автоклава проводилось таким образом, что вода конденсировалась вне контейнера и синтезированный продукт выгружался практически сухим. Для характеристики количества ионов церия, введенных в реакционную среду при синтезе граната  $Y_3Al_5O_{12}$ , легированного церием, мы рассчитывали % мас. из отношения количества церия (г), внесенного в автоклав в виде раствора нитрата церия, к количеству образовавшегося легированного граната (г). Атомная доля ионов церия, изоморфно заместивших ионы иттрия в сумме редкоземельных элементов, в синтезированном гранате (величина  $x$  в формуле  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ) рассчитывалась на основании предположения, что практически весь церий, содержащийся в реакционной среде, входит в его структуру. Синтезированные продукты исследовались физико-химическими методами. Фазовый состав определялся с использованием дифрактометра STOE STADI P (излучение  $CuK\alpha$ ). Габитус и размер кристаллов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи микроскопа JEOL — JSM-6390LA. Спектры диффузного отражения (ДО) в интервале 220 ÷ 850 нм фиксировались с помощью спектрофотометра Spexord M40 с использованием сульфата бария в качестве эталона. Фотолюминесценция образцов продуктов синтеза изучалась на спектрометре SDL-2M при комнатной температуре. Спектры люминесценции регистрировались в диапазоне длин волн 480 ÷ 800 нм при длине волны возбуждающего света 458 нм. Спектр возбуждения люминесценции снимался при регистрации интенсивности эмиссии на длине волны 528 нм и сканировании длин волн возбуждающего света в диапазоне 210 ÷ 520 нм. Затем в тех же условиях записывался спектр отраженного света от оксида магния. Отношение спектра образца и спектра оксида магния дает спектр возбуждения люминесценции исследуемого образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [16—18], что синтез кристаллов YAG из смеси оксидов в водной среде как в докритических, так и в сверхкритических условиях (выше 374 °С) протекает через образование гидроксида иттрия и бемита. При длительном выдерживании реакционной смеси в докритических условиях (270—300 °С) возможно получение обводненного иттрий-алюминиевого граната с плохо выраженным габитусом. При синтезе в сверхкритических условиях (400 °С, 26 МПа) образуются мелкие кристаллы ромбододекаэдрической формы с меньшим содержанием остаточных гидроксидов [18].

В настоящей работе методика синтеза включает обработку смеси исходных веществ — оксида иттрия, гидроксида алюминия и нитрата церия (легирующий агент) — в водной среде как в докритических, так и в сверхкритических условиях. Схематичное изображение процессов, протекающих при синтезе граната, легированного церием, приведено ниже.



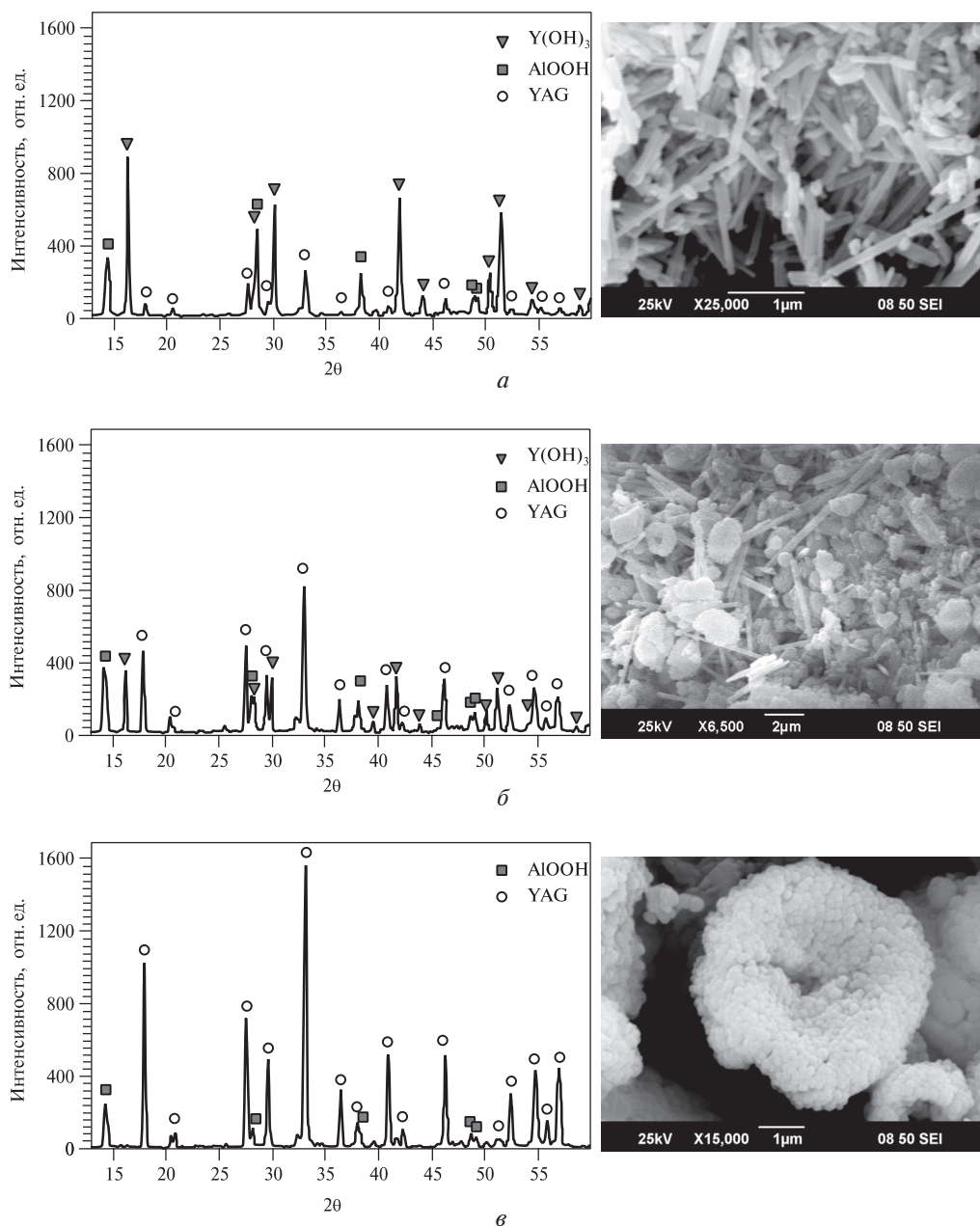
В ходе синтеза граната на первой ступени при 280 °С с помощью рентгенофазового анализа были обнаружены (рис. 1) сначала преимущественно гидроксид иттрия и следы бемита и образующегося граната, затем — при большем времени синтеза — гранат YAG : Ce<sup>3+</sup> со следами гидроксида иттрия и бемита. Фотографии, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа, показывают, что частицы гидроксида иттрия имеют форму удлинённых гексагональных призм, а бемит находится в высокодисперсном состоянии (рис. 1 а). Образование целевого продукта проходит через стадию возникновения сферических агрегатов наноразмерных частиц (рис. 1 б, в) со структурой граната.

На рис. 2 приведены данные об изменении состава реакционных продуктов со временем реакции при 280 °С, полученные методом рентгенофазового анализа. Для построения зависимости состава от времени использовались дифракционные пики с наибольшей интенсивностью на рентгенограмме данного соединения.

В начале первой ступени синтеза (1—2 часа) образуются промежуточные продукты, гидроксид иттрия Y(OH)<sub>3</sub> и бемит AlOOH и небольшие количества граната (рис. 1 а). В продуктах реакции не обнаружено следов присутствия каких-либо индивидуальных соединений церия. К шестидесяти часам протекания процесса основным продуктом становится агрегированный нанометрический гранат, не имеющий выраженной огранки, с небольшими примесями бемита и гидроксида иттрия (рис. 1 в). Таким образом, даже при большом времени выдержки реакционной смеси при температуре 280 °С и давлении пара воды 6,3 МПа не удается получить хорошо ограненный гранат Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce со 100 % выходом.

На первой ступени синтеза в докритическом гидротермальном режиме при образовании промежуточных продуктов происходит включение в их структуру ионов церия.

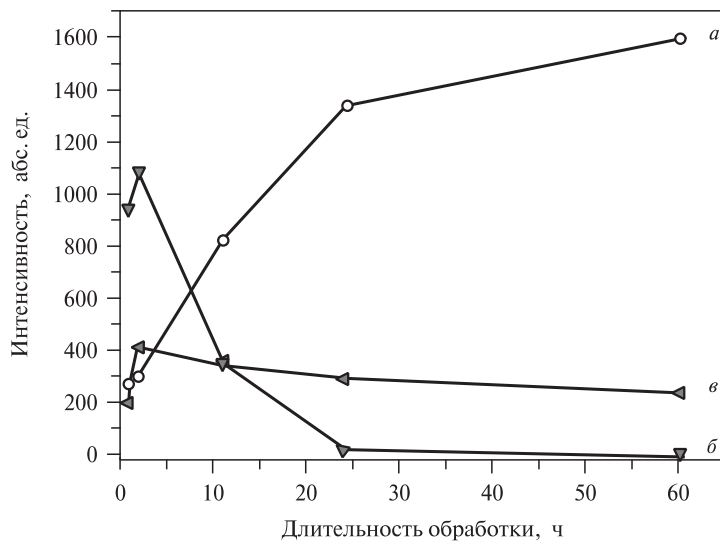
Включение ионов церия в структуру синтезируемых веществ можно оценить, согласно П. Кубелке [19, 20], при сравнении интенсивностей полос поглощения, характерных для ионов церия, используя для этого спектры диффузного отражения. В спектрах оптического поглощения YAG:Ce широкая полоса при 400—500 нм с максимумом около 460 нм и менее интенсивная полоса при 330 нм обычно



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы и СЭМ фотографии продуктов синтеза  $Y_{2,99}Ce_{0,01}Al_5O_{12}$  при 280 °С и 6,3 МПа; время синтеза:  
 (а) — 1 час; (б) — 11 часов; (в) — 60 часов

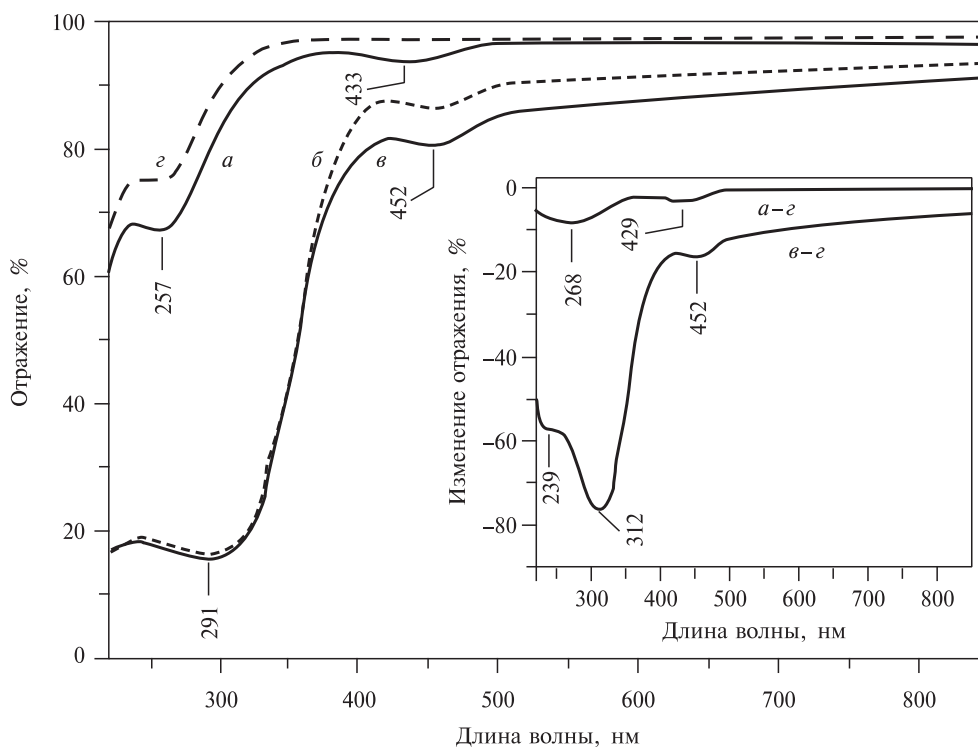
соотносятся с поглощением ионами  $Ce^{3+}$ , замещающими ионы иттрия в решетке граната [21–25]. На рис. 3 представлены спектры ДО продуктов синтеза на первой ступени (280 °С). Видно, что уже при выдержке 1 час при 280 °С церий включается в структуру образующихся продуктов (вставка на рис. 3). Интенсивность полос поглощения при 450 и 312 нм, характерных для ионов  $Ce^{3+}$ , возрастает с увеличением времени выдержки при 280 °С.

**Ступенчатый синтез легированного церием мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в водной среде в докритических и сверхкритических условиях**



**Рис. 2.** Изменение интенсивности рентгеновских дифракционных пиков, соответствующих продуктам синтеза  $Y_{2,99}Ce_{0,01}Al_5O_{12}$  при температуре  $280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{H_2O} = 6,3\text{ МПа}$  и концентрации Се в реакционной среде  $0,24\text{ \% мас.}$ :

(a) —  $2\theta = 33,297^\circ$ , фаза  $Y_3Al_5O_{12}$ ; (б) —  $2\theta = 16,335^\circ$ , фаза  $Y(OH)_3$ ; (в) —  $2\theta = 14,462^\circ$ , фаза  $AlOOH$



**Рис. 3.** Спектры ДО продуктов на первой ступени синтеза  $Y_{2,99}Ce_{0,01}Al_5O_{12}$  ( $280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{H_2O} = 6,3\text{ МПа}$ ) при времени реакции:

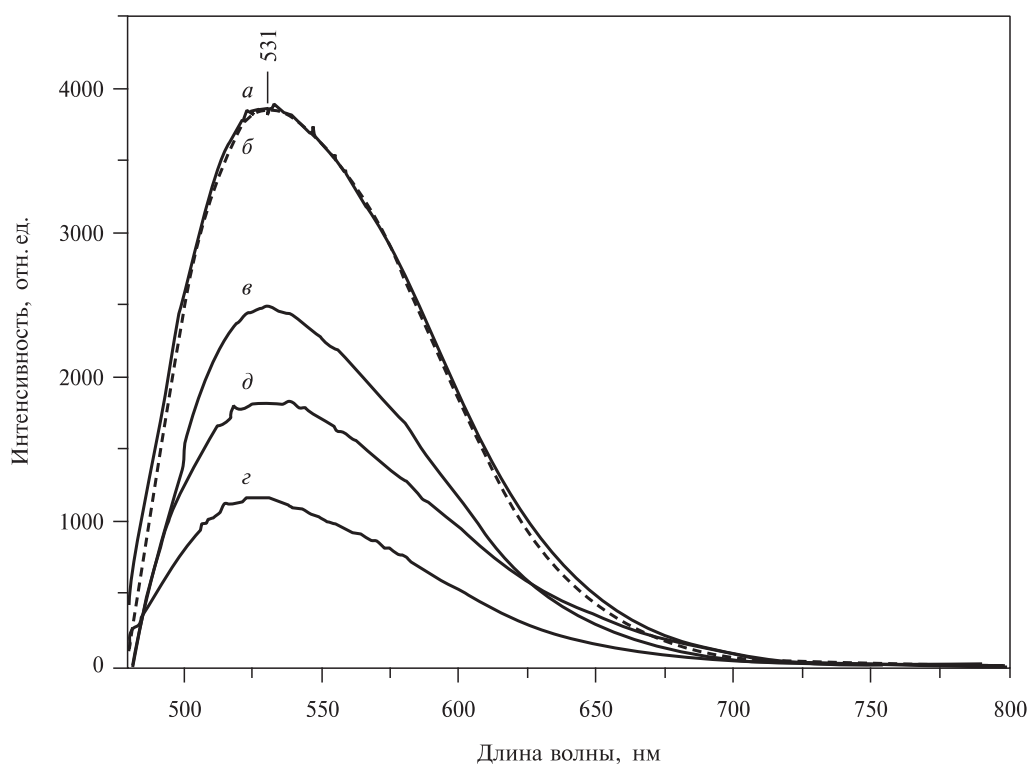
(a) — 1 час; (б) — 2 часа; (в) — 11 часов; (z) — нелегированный YAG; на вставке: разница спектров (a-z) (1 час синтеза и нелегированный YAG) и (в-z) (11 часов синтеза и нелегированный YAG)

Люминесценция продуктов синтеза при 280 °С при возбуждении светом в полосе поглощения ( $\lambda_{\text{возб}} = 458 \text{ нм}$ ) характеризует состояние ионов церия в синтезируемых продуктах. При облучении светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 458 \text{ нм}$  продуктов реакции уже на первой ступени синтеза граната фиксируется зелено-желтая люминесценция (480 — 650 нм) с максимумом при 530 нм, типичная для  $4f \rightarrow 5d$  перехода электронов в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  [21].

На рис. 4 приведены спектры люминесценции продуктов синтеза при 280 °С с одинаковым содержанием церия в реакционной среде (0,24 % мас.) и различным временем реакции. В начальном периоде первой стадии синтеза, когда основными продуктами являются промежуточные вещества — гидроксид иттрия и бемит, интенсивность люминесценции максимальна. Снижение и затем повышение интенсивности полосы при 530 нм со временем синтеза может быть объяснено тем, что сначала происходит превращение промежуточных соединений в слабоструктурированный гранат, а затем идет совершенствование его структуры.

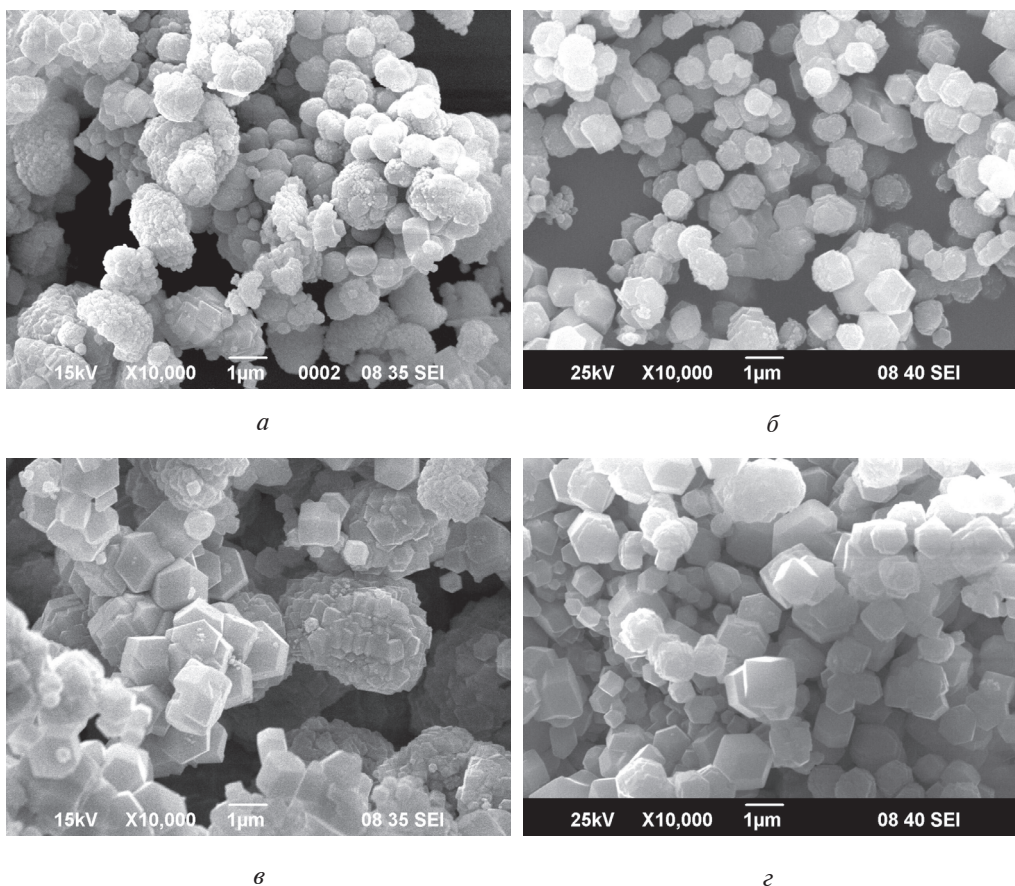
Легированный церием гранат, синтезированный при 280 °С в водной среде, при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 458 \text{ нм}$  проявляет люминесценцию при 530 нм низкой интенсивности.

На второй ступени синтеза граната при температуре 392 — 400 °С в изотермических условиях, в среде сверхкритического водного флюида ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 27 \text{ МПа}$ ),



**Рис. 4.** Спектры люминесценции продуктов синтеза  $\text{Y}_{2,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при 280 °С и времени реакции: (а) — 1 час; (б) — 2 часа; (в) — 11 часов; (г) — 24 часа; (д) — 60 часов. Возбуждение светом  $\lambda_{\text{возб}} = 458 \text{ нм}$

**Ступенчатый синтез легированного церием мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в водной среде в докритических и сверхкритических условиях**



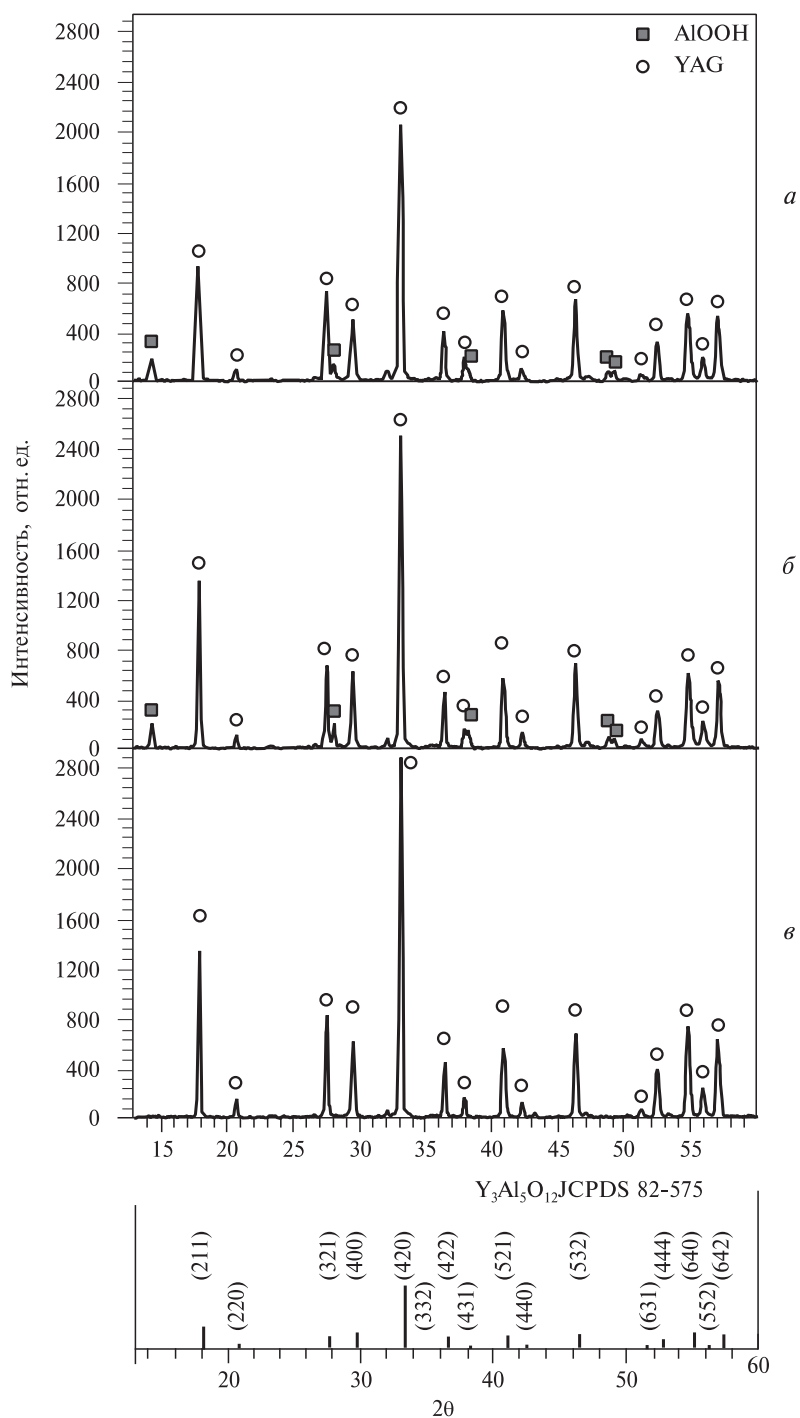
**Рис. 5.** СЭМ фотографии продуктов синтеза  $Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_5O_{12}$  двухступенчатым методом; 1-я ступень — 24 часа при 280 °С и 6,3 МПа; 2-я ступень — в СКВФ при 392 °С и 25,4 МПа в течение времени:

(а) — 1 час; (б) — 4,5 часа; (в) — 24 часа; (г) — 71 час

протекает процесс полного превращения интермедиатов в термодинамически стабильный в этих условиях продукт ( $YAG:Ce^{3+}$ ), совершенствования его структуры и огранки кристаллов. В сверхкритических условиях происходит ориентированная сокристаллизация наночастиц граната в агрегатах, образующихся при 280 °С, с образованием более крупных, в среднем около 1 микрона, хорошо ограненных кристаллов граната (рис. 5). Из рис. 5 видно, что с увеличением времени обработки сверхкритическим водным флюидом морфология кристаллов граната изменяется. Похожие на малину сростки нанокристаллов граната, образующиеся в докритических условиях, превращаются в СКВФ в плотные, сферической формы микронные частицы, которые с увеличением времени обработки приобретают огранку ромбододекаэдра (рис. 5).

В первые часы обработки сверхкритическим водным флюидом рентгенофазовый анализ еще регистрирует в продуктах синтеза, кроме основного продукта — граната, небольшую примесь бемита и гидроксида иттрия (рис. 6 а), к 24 часам примесные продукты исчезают и полученная дифрактограмма полностью соответствует гранату (рис. б).

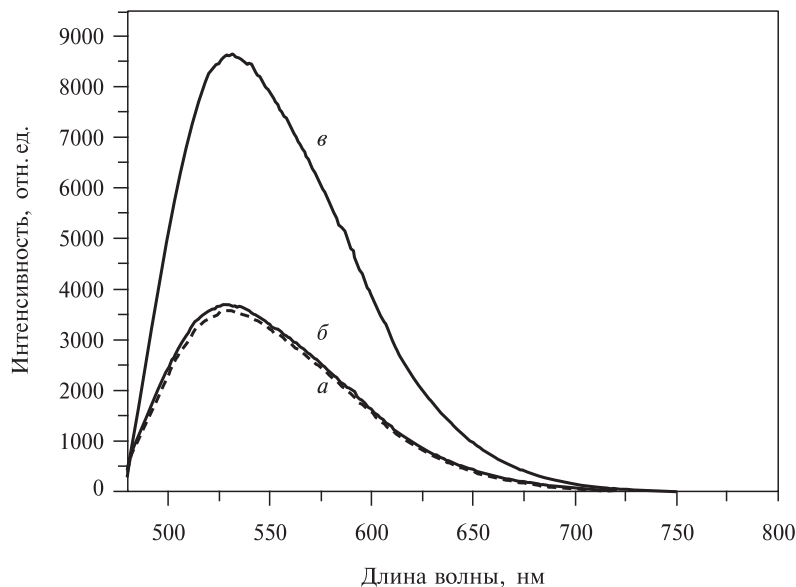




**Рис. 6.** Дифрактограммы продуктов синтеза  $Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_5O_{12}$  двухступенчатым методом; 1-я ступень — 24 часа при 280 °С и 6,3 МПа; 2-я ступень — при 392 °С и 25,4 МПа в течение времени:

(а) — 1 час; (б) — 2 часа; (в) — 24 часа

**Ступенчатый синтез легированного церием мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в водной среде в докритических и сверхкритических условиях**



**Рис. 7.** Спектры люминесценции продуктов синтеза образцов  $Y_{2,99}Ce_{0,01}Al_5O_{12}$  двухступенчатым методом; 1-я ступень — 24 часа при 280 °С и 6,3 МПа; 2-я ступень — при 392 °С и 25,4 МПа в течение времени:

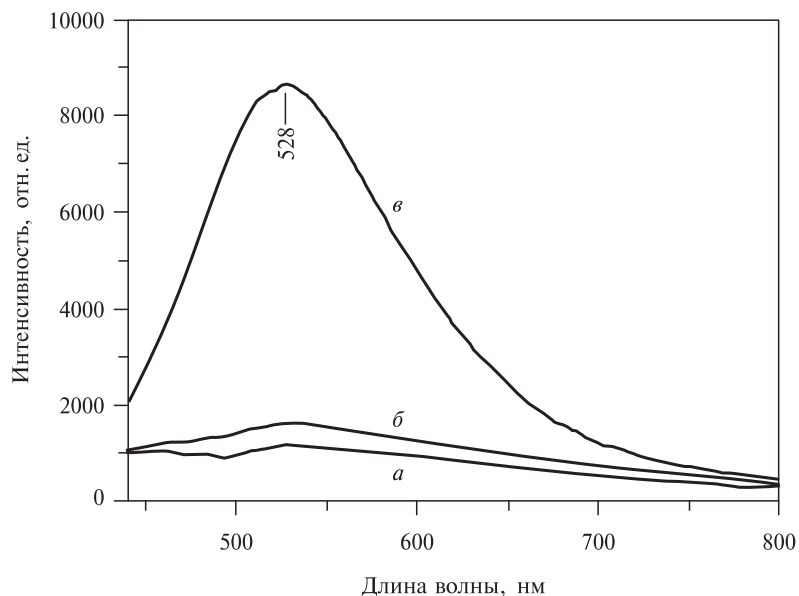
(а) — 1 час; (б) — 2 часа; (в) — 24 часа. Возбуждение светом  $\lambda_{\text{возб}} = 458$  нм

Следует отметить, что области когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР) в этих образцах увеличиваются от 59 нм (рис. 6 а) до 65 нм (рис. 6 б) и 69 (рис. 6 в). Увеличение ОКР свидетельствует о совершенствовании структуры кристаллов образцов YAG:Ce со временем обработки в СКВФ.

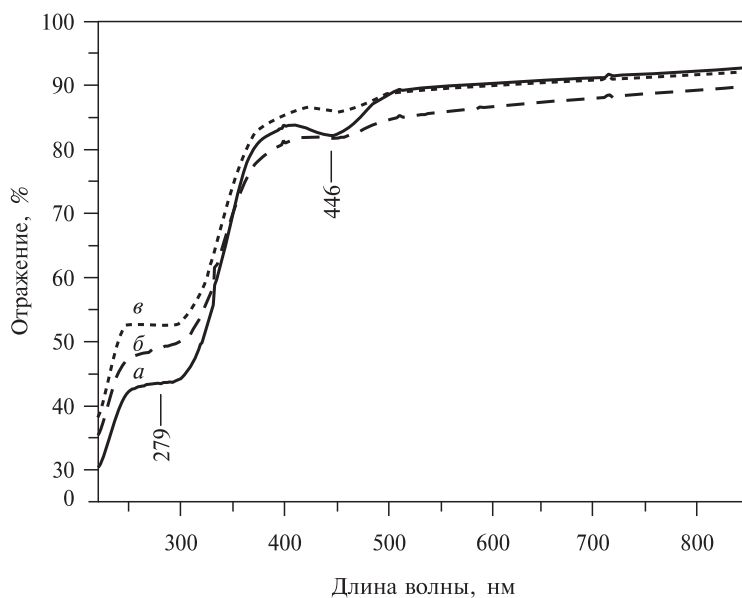
Совершенствование структуры кристаллов образцов YAG:Ce со временем обработки в СКВФ проявляется также в увеличении интенсивности люминесценции. На рис. 7 показаны спектры люминесценции, полученные при возбуждении светом 458 нм образцов легированного граната, синтезированного двухступенчатым методом с различным временем выдержки в СКВФ.

Интенсивность люминесценции при 528 нм образцов граната, синтезированных в докритических условиях, резко возрастает после дополнительной обработки сверхкритическим водным флюидом. Из рис. 8 видно, что дополнительная обработка образца граната, синтезированного при 280 °С (рис. 8, 7, спектр а) и 6,3 МПа, водным сверхкритическим флюидом при 392 °С и 25,4 МПа приводит к почти десятикратному увеличению интенсивности люминесценции (рис. 8, спектр в). Интенсивность люминесценции образца граната, полученного только в сверхкритических условиях (рис. 8, спектр б), лишь в полтора раза выше, чем у образца, синтезированного в докритических условиях (рис. 4, спектр в).

Спектры ДО образцов YAG:Ce, синтезированных в разных режимах, дают возможность оценить содержание ионов церия в структуре этих образцов. Наибольшее содержание  $Ce^{3+}$  в структуре фиксируется у образца граната, синтезированного в двухступенчатом режиме (рис. 9, спектр а). Синтезированные только в сверхкритических условиях гранаты имеют менее выраженные полосы поглощения ионов церия в их структуре (рис. 9, спектры б и в). Различие содержания в структурах гранатов ионов церия может быть одной из причин отличия интенсивности полосы при 528 нм их люминесценции.



**Рис. 8.** Спектры люминесценции продуктов синтеза  $Y_{2,99}Ce_{0,01}Al_5O_{12}$ :  
 (а) — при 280 °С, 6,3 МПа и времени реакции 24 часа; (б) — при 392 °С, 25,4 МПа и времени реакции 80 часов; (в) — последовательно 24 часа при 280 °С, 6,3 МПа и 24 часа при 392 °С, 25,4 МПа



**Рис. 9.** Спектры ДО образцов  $Y_{2,99}Ce_{0,01}Al_5O_{12}$ , синтезированных в разных режимах:  
 (а) — двухступенчатый режим, 1-я ступень: 24 часа при 280 °С и 6,3 МПа, 2-я ступень: 24 часа при 392 °С и 25,4 МПа; (б) — сверхкритические условия: 80 часов при 392 °С и 25,4 МПа; (в) — сверхкритические условия: 40 часов при 400 °С и 27 МПа

От концентрации легирующих ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в реакционной среде зависит не только их содержание в структуре синтезируемого граната и, соответственно, интенсивность люминесценции, но и полнота превращения исходных реагентов и промежуточных фаз в гранат. Как видно из рис. 10, в одном и том же двухступенчатом режиме синтеза, но с разным содержанием ионов церия в реакционной среде, образование  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  протекает на разную глубину. Полное превращение реагентов в легированный гранат в этих условиях достигается при концентрации церия в реакционной среде не более 0,3 % мас. по отношению к синтезируемому гранату.

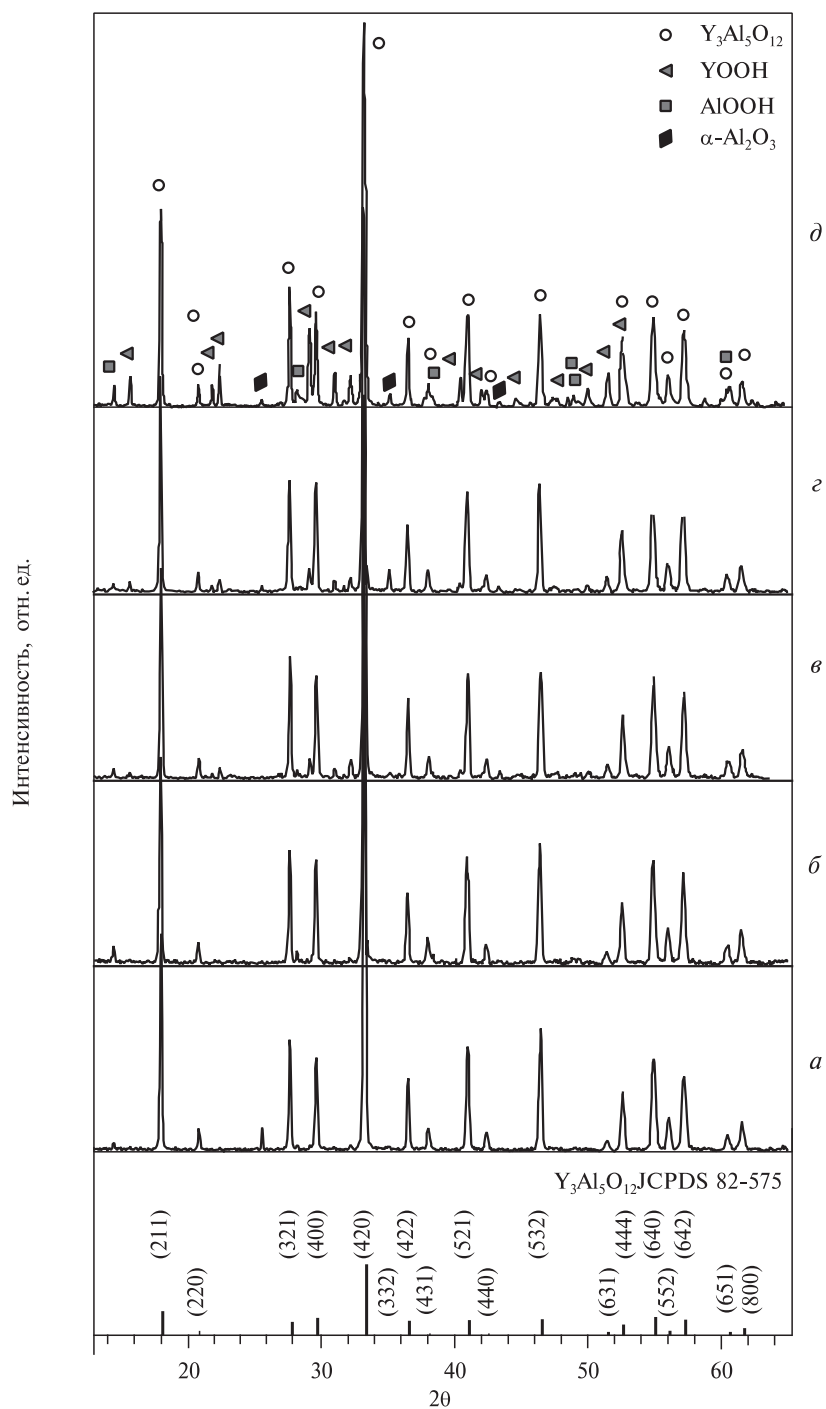
На рис. 11 представлены спектры ДО образцов YAG:Ce, синтезированных двухступенчатым методом с различным содержанием церия в реакционной среде. Анализ спектров ДО показывает, что, даже при неполном превращении реагентов, церий входит в структуру образующегося граната изоморфно. Об этом свидетельствует положение характерного пика поглощения ионов церия в YAG:Ce<sup>3+</sup> при 450 нм. На спектрах ДО легированных образцов граната (рис. 11) фиксируются три широкие полосы поглощения, расположенные в диапазонах 400 ÷ 480 нм, 250 ÷ 350 нм и 200 ÷ 250 нм. Абсорбционные пики с максимумами около 460, 340 и 230 нм в работах [7, 21, 22] были отнесены к ионам  $\text{Ce}^{3+}$ , изоморфно включенным в структуру граната с замещением ионов иттрия. Пик при 270 нм соотносится с дефектами структуры граната —  $\text{F}^+$ -центрами. При увеличении содержания церия в продуктах реакции спектр отражения изменяется: максимумы полос поглощения сдвигаются в красную область. Резко возрастает интенсивность ультрафиолетовой полосы поглощения, в основном определяющаяся дефектами структуры граната.

При увеличении концентрации церия в реакционной среде выше 0,3 % мас. нарушаются также габитус и однородность кристаллов граната (рис. 12), что связано как с замедлением процесса формирования структуры граната, так и искажением его кристаллической решетки.

Интенсивность полосы люминесценции при 528 нм гранатов, синтезированных в одинаковых условиях, но с разным содержанием церия в реакционной среде (рис. 13), монотонно увеличивается с ростом концентрации церия вплоть до 0,41 % мас. ( $x = 0,017$ ). При большей концентрации интенсивность полосы люминесценции при 460 нм резко падает. Таким образом, оптимальное содержание церия в синтезированном  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  лежит в пределах  $x = 0,01 \div 0,02$ , что соответствует содержанию церия в реакционной среде 0,24 ÷ 0,47 % мас.

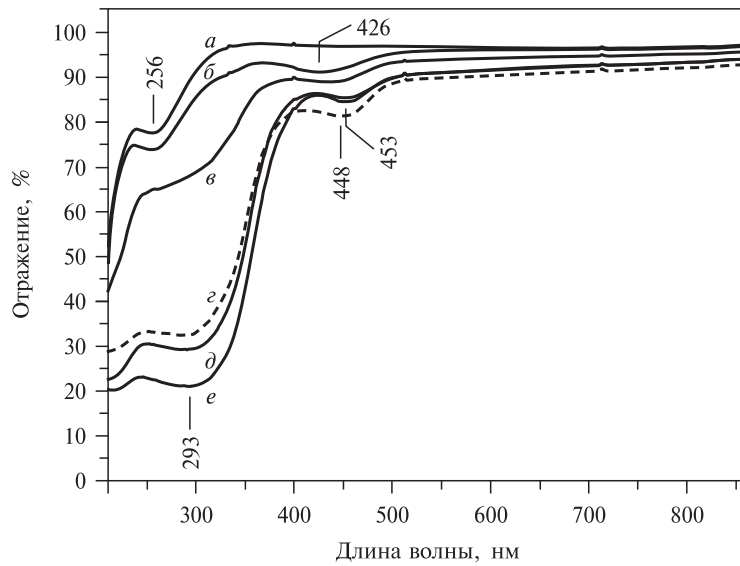
Типичный спектр возбуждения и люминесценции для YAG:Ce<sup>3+</sup>, полученного описанным двухстадийным методом синтеза в водной среде, приведен на рис. 14. Фиксируются две полосы возбуждения для полосы эмиссии иона церия в гранате при 528 нм: интенсивная полоса при  $\lambda = 458$  нм и малоинтенсивная полоса при  $\lambda = 338$  нм. Возбуждаемая полоса люминесценции с максимумом около 530 нм, широкая и несимметричная, охватывает зеленый и желтый цветовые интервалы. В [8] приводятся спектры возбуждения и люминесценции YAG:Ce<sup>3+</sup>, аналогичные полученным спектрам для синтезированных нами образцов граната (рис. 14). Таким образом, разработанный нами способ синтеза YAG:Ce<sup>3+</sup> позволяет получать люминофор с типичным для этого граната спектром эмиссии [23—26].

Большое внимание в светотехнике уделяется именно зелено-желтой люминесценции YAG:Ce<sup>3+</sup>, так как при производстве светодиодов для получения белого света широко используются совместно люминофоры YAG:Ce<sup>3+</sup> с желтой и GaN с голубой эмиссией [1].



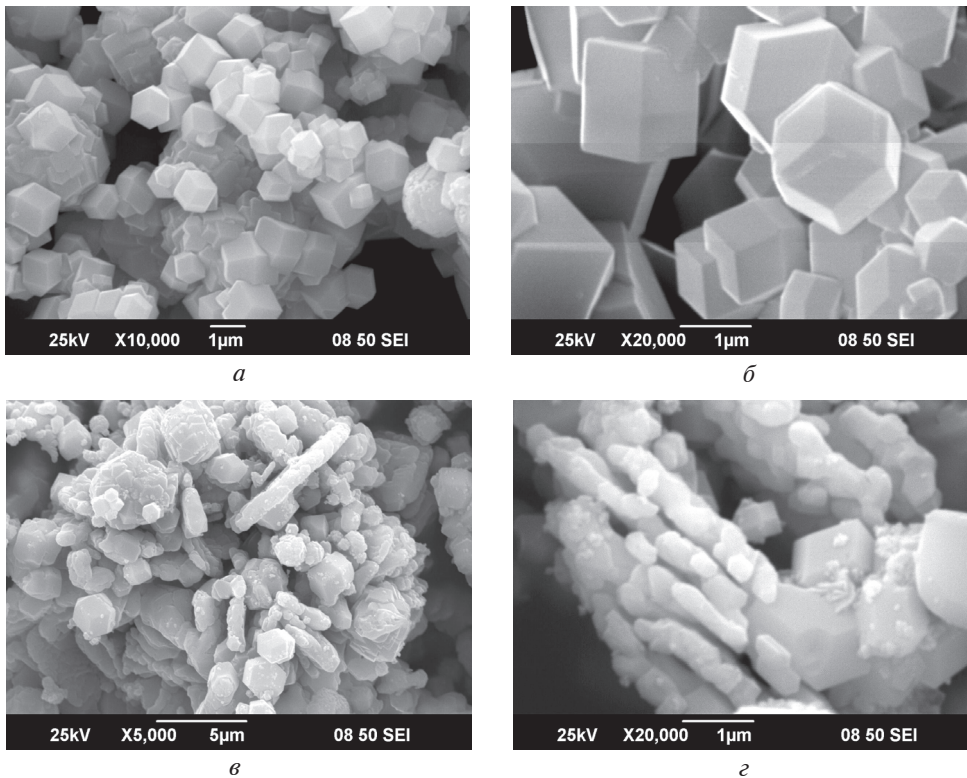
**Рис. 10.** Рентгеновские дифрактограммы образцов YAG:Ce, синтезированных в двухступенчатом режиме; 1-я ступень — 280 °С и 6,3 МПа, 24 часа, 2-я ступень — 400 °С и 27 МПа, 24 часа; содержание церия в реакционной среде (% мас. Се относительно YAG): (а) — 0; (б) — 0,06; (в) — 0,3; (г) — 0,41; (д) — 0,71

**Ступенчатый синтез легированного церием мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в водной среде в докритических и сверхкритических условиях**



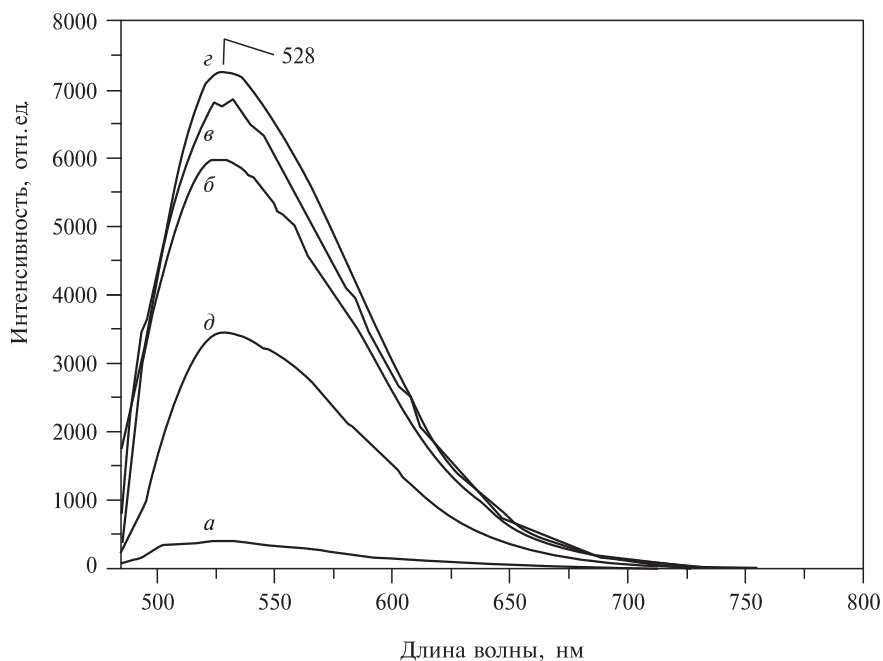
**Рис. 11.** Спектры ДО образцов  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ :

(a) —  $x = 0$ ; (б) —  $x = 0,0005$ ; (в) —  $x = 0,003$ ; (г) —  $x = 0,013$ ; (д) —  $x = 0,018$ ; (е) —  $x = 0,03$ ; двухступенчатый синтез: 1-я ступень — 280 °С и 6,3 МПа, 24 часа; 2-я ступень — 400 °С и 27 МПа, 24 часа

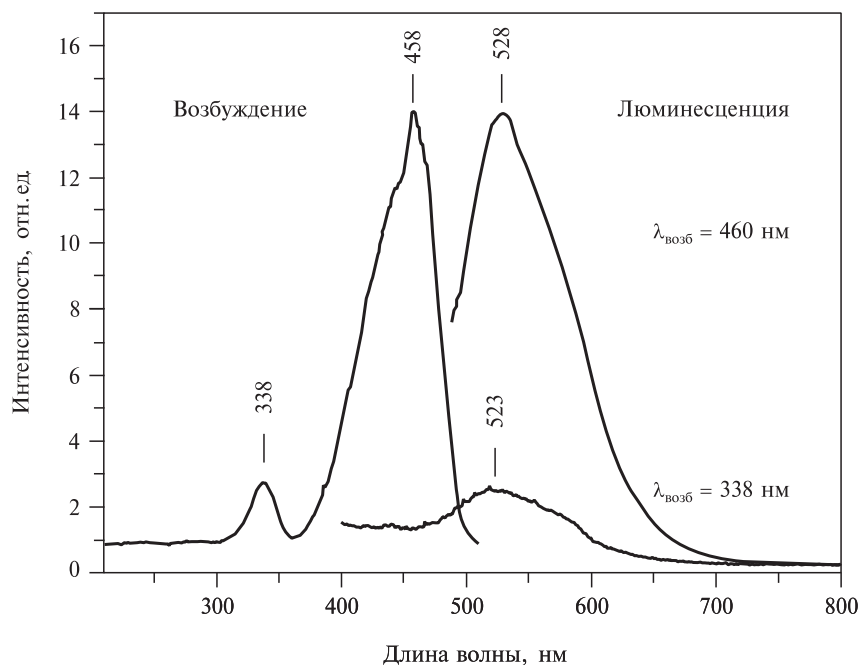


**Рис. 12.** СЭМ фотографии образцов YAG:Ce, синтезированных в двухступенчатом режиме; 1-я ступень — 280 °С и 6,3 МПа, 24 часа; 2-я ступень — 400 °С и 27 МПа, 24 часа; содержание церия в реакционной среде (% мас. Се относительно YAG):

(a) — 0; (б) — 0,024; (в) — 0,47; (г) — 0,71



**Рис. 13.** Спектры люминесценции синтезированных образцов  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ :  
 (а) —  $x = 0$ ; (б) —  $x = 0,001$ ; (в) —  $x = 0,003$ ; (г) —  $x = 0,013$ ; (д) —  $x = 0,018$ ; двухступенчатый синтез: 1-я ступень — 280 °С и 6,3 МПа, 24 часа; 2-я ступень — 400 °С и 27 МПа, 24 часа; возбуждение светом  $\lambda_{\text{возб}} = 458$  нм



**Рис. 14.** Спектры возбуждения полосы эмиссии при 528 нм и люминесценции при возбуждении  $Y_{2,995}Ce_{0,005}Al_5O_{12}$  светом  $\lambda_{\text{возб}} = 338$  нм и  $\lambda_{\text{возб}} = 460$  нм; двухступенчатый синтез: 1-я ступень — 280 °С и 6,3 МПа, 24 часа; 2-я ступень — 400 °С и 27 МПа, 24 часа

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод двухступенчатого синтеза YAG:Ce, включающий термическую обработку в водной среде сначала в гидротермальных условиях, а затем в сверхкритическом водном флюиде, позволяет получать мелкие хорошо ограниченные кристаллы размером 0,5—3,0 микрона ромбододекаэдрического габитуса. На первой ступени, в докритических условиях (280 °С, 6,3 МПа), образуются промежуточные продукты: бемит, гидроксид иттрия и плохо сформированный YAG:Ce в виде агрегатов из нанокристаллов. На этой стадии происходит включение ионов Ce<sup>3+</sup> в промежуточные продукты. На второй ступени синтеза (400 °С, 27 МПа), в сверхкритическом водном флюиде, осуществляется ориентированная сокристаллизация нанокристаллов граната с образованием микрокристаллов с четким габитусом. Интенсивность зелено-желтой люминесценции таких кристаллов YAG:Ce<sup>3+</sup> значительно выше, чем у граната аналогичного состава, полученного только в докритических или только в сверхкритических условиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hansel R.A., Allison S.W., Walker G. Proceedings of the International Instrumentation Symposium. 2008. Vol. 474. P. 82.
2. Kottaisamy M., Thiyagarajan P., Mishra J., Ramachandra Rao M.S. Materials Research Bulletin. 2008. Vol. 43. P. 1657.
3. Abell J.S., Harris I.R., Cockayne B., Lent B. Journal of Materials Science. 1974. Vol. 9 (4). P. 527.
4. Глушкова В.Б., Кржижановская В.А., Егорова О.Н., Удалов Ю.П., Качалова Л.П. Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1983. Т. 19. С. 95.
5. Fadlalla H.M.H., Tang C.C., Elssfah E.M., Zhang J., Ammar E., Lin J., Ding X.X. Materials Research Bulletin. 2008. Vol. 43. P. 3457.
6. Fadlalla H.M.H., Tang C.C. Materials Chemistry and Physics. 2009. Vol. 114. P. 99.
7. Pan Y., Wu M., Su Q. J. Phys. Chem. Sol. 2004. Vol. 65. P. 845.
8. Wu Z., Zhang X., Hea W., Dua Y., Jia N., Xu G. J. Alloys and Compounds. 2009. Vol. 468. P. 571.
9. Takamori T., David L.D. Am. Ceram. Soc. Bull. 1986. Vol. 65. P. 1282.
10. Puttbach R.C., Monchamp R.R., Nielsen J.W. J. Phys. Chem. Solids (GB). 1967. Vol. 1. P. 569.
11. Zheng Q.X., Li B., Zhang H.D., Zheng J.J., Jiang M.H., Tao X.T. J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 50. P. 77.
12. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4901.
13. Shaw R.W., Bril T.B., Clifford A.A., Eckert C.A., Franck E.U. Chem. & Eng. News. 1991. Vol. 69. P. 26.
14. Danchevskaya M., Ivakin Yu., Torbin S., Muravieva G. J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 46. P. 358.
15. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 42. P. 419.
16. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Янечко П.А., Муравьева Г.П. Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. С. 89.
17. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. ISHA NEWSLETTER. 2008. Vol. 3. P. 12.
18. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. High Pressure Research. 2001. Vol. 20. P. 87.
19. Kubelka P., Munk F. Z. Techn. Phys. 1931. Vol. 12. P. 593.
20. Кубелка П. Спектроскопия отражения (теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.
21. Blasse G., Bril A. J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. P. 5139.
22. Dong Y., Zhou G., Xu J., Zhao G., Su F., Su L., Li H., Si J., Qian X., Li X., Shen J. J. Crystal Growth. 2006. Vol. 286. P. 476.



23. Boyer D., Bertrand-Chdeyron G., Mahiou R. *Optical Materials*. 2004. Vol. 26. P. 101.
  24. Lu Q., Dong W., Wang H., Wang X. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85. P. 490.
  25. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 2077.
  26. Zenga X., Zhao G., Xia J., Lia H., Hea X., Panga H., Jiea M. *J. Crystal Growth*. 2005. Vol. 274. P. 495.
- 
- 

## **STEPWISE SYNTHESIS OF FINE CRYSTALLINE Ce-DOPED YTTRIUM ALUMINUM GARNET IN WATER MEDIUM IN SUB- AND SUPERCRITICAL CONDITIONS**

**M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, A.V. Maryashkin, G.P. Muravieva**

*Chemical Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

In this paper a continuous stepwise method of fine crystalline yttrium aluminum garnet doped with cerium (YAG:Ce<sup>3+</sup>) synthesis in supercritical water (SCW) fluid is described. On the first step, the stoichiometric mixture of yttrium oxide and aluminum hydroxide is treated in a cerium nitrate water solutions at 280 °C and water vapor pressure 6.3 MPa. Then temperature and pressure are increased up to the values corresponding to the supercritical state of water (392–400 °C, 22 MPa). Cerium concentration in a water medium is varied from 0.012 to 0.706 % calculated on the basis of the final synthesized garnet. Products obtained on different stages of the synthesis are studied using various physical methods. It is found that on the first stage, in hydrothermal conditions, intermediate products, namely boemite and yttrium hydroxide, and later — a poorly shaped YAG:Ce<sup>3+</sup> are formed. On this stage, the incorporation of Ce cations from the reaction mixture into the semi-products is proceeding. Owing to this, on the second stage of the synthesis, in the SCW conditions we obtained the YAG:Ce<sup>3+</sup> — a material possessing a high emission at 528 nm. In the SCW conditions well-shaped crystals of 0.3–0.5 nm size and rhombohedral habit are formed.

**Key words:** yttrium aluminum garnet doped with cerium; stepwise synthesis, hydrothermal treatment, a supercritical water fluid, luminescence.

---

---



*Для заметок*

---





*Для заметок*

---

