

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ЛЕГИРОВАННОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

© Е.Н.Подденежный<sup>1</sup>, А.А.Бойко<sup>1</sup>, А.О.Доброед<sup>1</sup>, Е.И.Гришкова<sup>1</sup>,  
А.В.Здравков<sup>2</sup>, Н.Н.Химич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого, Белоруссия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 23 декабря 2010 г.

*Разработан способ получения нанодисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированных ионами церия и кремния, основанный на комбинации методов золь-гель синтеза и соосаждения гидроксидов соответствующих металлов. Оптимизированы режимы процесса, изучены структурные, физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики полученных образцов.*

Иттрий-алюминиевые гранаты (ИАГ), допированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), обладающие стабильной кристаллической структурой, повышенной радиационной и термической устойчивостью, высокой теплопроводностью в сочетании с низкой электропроводимостью, стойкостью к деформации и окислению, находят самое широкое применение (прежде всего в оптике и лазерной технологии) благодаря их интенсивным люминесцентным свойствам [1].

Классический способ синтеза монокристаллов – метод Чохральского требует очень высоких температур и сложного аппаратного оформления [2, 3], поэтому в современном оптическом материаловедении предпочитают в качестве рабочего материала использовать поликристаллическую керамику, в том числе и на основе ИАГ; при этом лучшие образцы такой керамики превосходят монокристаллы как по прочности, так и по оптическим свойствам [4]. В качестве исходных материалов применяют нано (ультра)дисперсные порошки ИАГ, активированные РЗЭ, синтезу которых уделяется особое внимание. Твердофазный синтез порошков ИАГ из оксидов требует высоких температур ( $> 1600^{\circ}\text{C}$ ) [5, 6]. Широко применяются растворные методы, такие как гидротермальный [7] и сольвотермальный [8], метод горения [9, 10], соосаждение [11, 12], золь-гель метод [13, 14], в процессе синтеза используется сонохимия и микроволновое излучение [15].

Все эти методы имеют определенные недостатки, поэтому модификация существующих способов синтеза гранатов и разработка новых, позволяющих контролировать чистоту продукта и размеры частиц и по возможности снизить температуру обработки материала, имеет принципиальное значение.

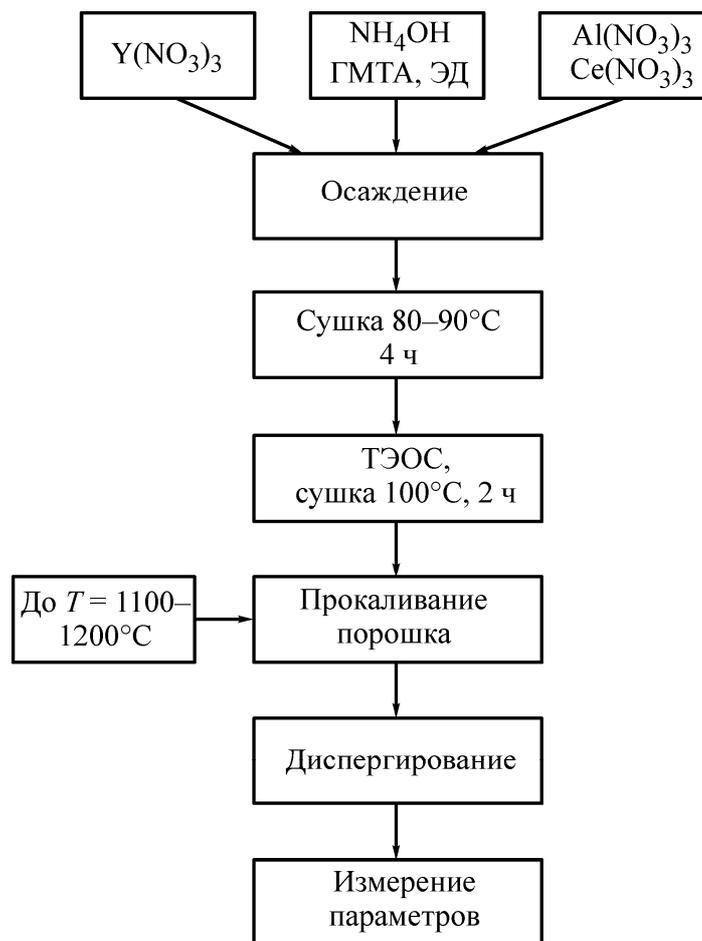
В данной работе предложен новый подход к синтезу ИАГ, основанный на комбинации метода соосаждения и последующего золь-гель процесса. В качестве объекта исследования выбран ИАГ, допированный церием, широко применяемый в качестве активного компонента в светоизлучающих диодах белого цвета свечения [16–19].

### Экспериментальная часть

Получение порошков ИАГ путем соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия аммиаком (см. схему) включает приготовление смеси нитратов иттрия и алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , и добавление 20% раствора аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), раствора гексаметилентетрамина (ГМТА) либо этилендиамина (ЭД) при интенсивном перемешивании.

Для получения легированного порошка ионы активатора (церий, 1% от массы ИАГ) вводили в шихту в виде азотнокислой соли. Для

## Схема получения порошка ИАГ методом соосаждения в среде аммиака



интенсификации перемешивания и получения устойчивого однородного прозрачного золя использовали одновременно механическое (мешалка) и ультразвуковое перемешивание. Полученный золь помещали в открытом тефлоновом сосуде в сушильный шкаф на 4 ч ( $T = 80^\circ\text{C}$ ), где он превращался в гель и далее в твердый порошок. После этого порошок растирали в ступке или атриторе и добавляли в него тетраэтоксисилан (ТЭОС) из расчета на 35 г сухой шихты 30 мл ТЭОС. После вторичной термообработки в сушильном шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$  (2 ч) образец нагревали при  $450^\circ\text{C}$  2 ч и прокаливали при температуре  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе (в аргоне) в муфельной печи в течение 3–4 ч.

Основная идея работы заключается во введении в систему ТЭОС. В условиях ограниченного количества воды, присутствующей в прекурсор порошка ИАГ, его гидролитическая поликонденсация под действием аммиака приводит

к образованию линейных (циклических) олигосилоксанов [20], равномерно распределенных по массе образца. При этом удаление воды, очевидно, препятствует агрегации частиц граната. Как показали эксперименты, 30 мл ТЭОС является оптимальным количеством для обработки 35 г порошка ИАГ. Меньшего количества не хватает для полного смачивания частиц, а большее испаряется (разлагается) при термообработке. При последующем нагревании порошка прекурсора ИАГ до  $1000^\circ\text{C}$  после испарения образовавшегося спирта при  $100^\circ\text{C}$  и избытка ТЭОС при  $200^\circ\text{C}$  происходит термическое разложение олигосилоксанов с выделением углеводородных производных, создающих слабо-восстановительную среду, способствующую улучшению люминесцентных характеристик системы ИАГ–Се.

Рентгенограмма порошка ИАГ приведена на рис. 1. По данным РФА установлено, что основной фазой продукта, полученного осаждением в аммиаке и ГМТА с последующей термообработкой при  $1000^\circ\text{C}$

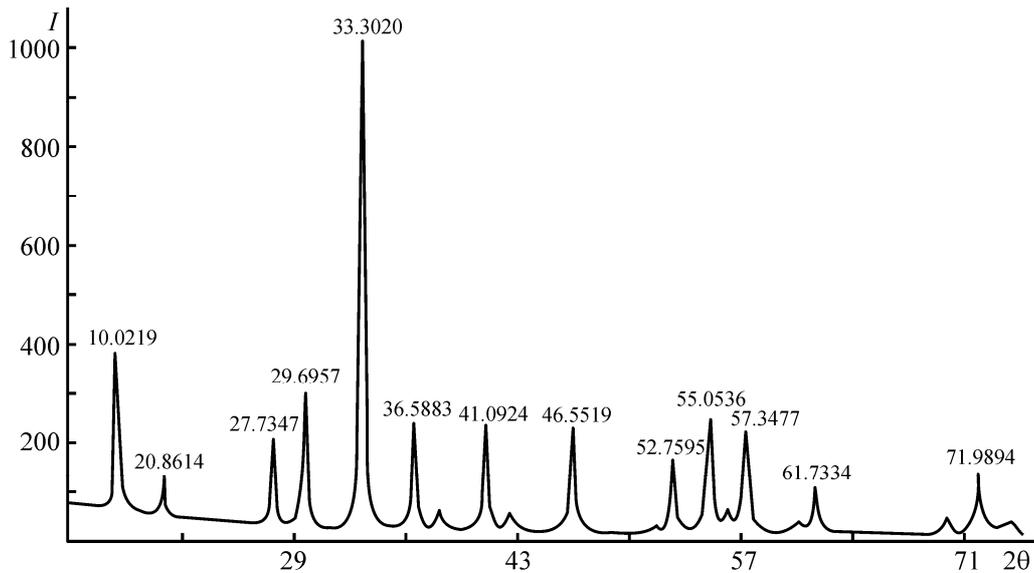


Рис. 1. Дифрактограмма ИАГ, полученного методом соосаждения в растворе аммиака.  
 $I$  – интенсивность,  $2\theta$  – угол Брэгга (град).

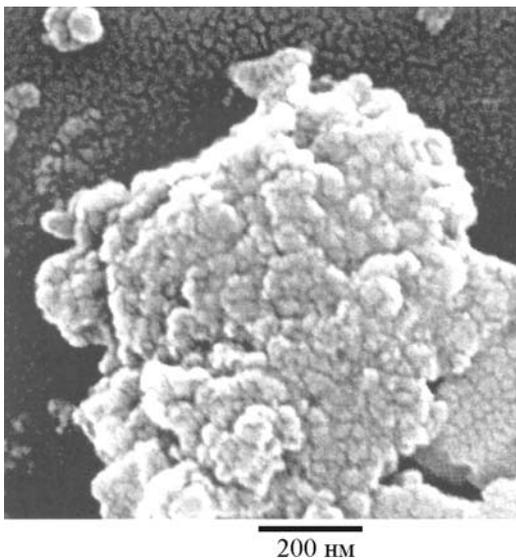


Рис. 2. РЭМ изображение порошка ИАГ, полученного методом осаждения.

1300°C, является гранат состава  $Y_3Al_5O_{12}$ , в то время как для осадка, полученного путем взаимодействия с ЭД, характерно наличие свободных оксидов алюминия и иттрия. Такое различие в составе порошков можно, вероятно, объяснить тем, что ГМТА представляет собой более «мягкий» осадитель, чем ЭД. Электронная микрофотография, представленная на рис. 2, демонстрирует образование достаточно плотных ассоциатов наноразмерных частиц, имеющих форму, близкую к сферической.

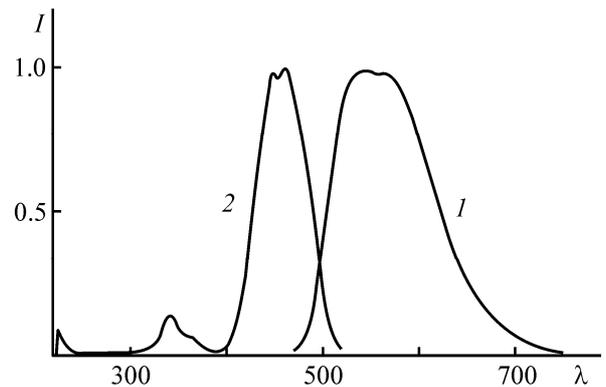


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции (1) ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) и возбуждения люминесценции (2) для люминофора на основе ИАГ:Ce<sup>3+</sup>.  
 $I$  – нормированная интенсивность (отн.ед.),  $\lambda$  – длина волны (нм).

На рис. 3 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции полученного порошка активированного ИАГ. Видно, что при возбуждении синим светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) образец на основе ИАГ:Ce<sup>3+</sup> люминесцирует в диапазоне 470–700 нм (т.е. в диапазоне видимого света со сдвигом в более «теплую» область).

С целью изучения влияния различных вариантов термообработки порошков люминофора в газовых средах на интенсивность люминесценции были проведены эксперименты по обжигу синтезированных материалов ИАГ на воздухе и в среде аргона при температурах 1000–1200°C. Как

с л е д у е т и з

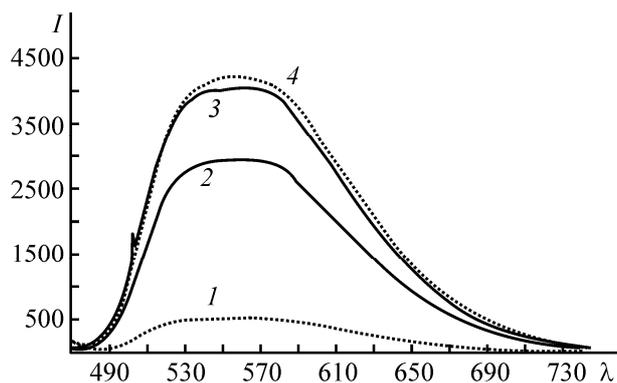


Рис. 4. Спектры люминесценции порошков люминофора ИАГ:Се ( $\tau = 1$  ч).

$I$  – интенсивность (усл.ед.),  $\lambda$  – длина волны (нм).

Среда: 1 – воздух, 2–4 – аргон.

$T$  (°C): 1, 2 – 1000; 3 – 1100; 4 – 1200.

рис. 4, обработка порошка ИАГ:Се в аргоне приводит к увеличению интенсивности люминесценции примерно в 8 раз, по-видимому, за счет увеличения в поверхностном слое частиц граната доли трехзарядного церия, ответственного за желто-зеленую люминесценцию.

С использованием люминесцентных порошков, полученных авторами, разработана конструкция светодиодной лампы (рис. 5), которая позволяет получить белый рассеянный свет при использовании светодиодов синего цвета свечения [21].

### Выводы

1. Предложенный способ получения из соответствующих азотнокислых солей нанодисперсных порошков в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3:Ce$ , основанный на комбинации процессов соосаждения и золь-гель синтеза, дает возможность синтезировать иттрий-алюминиевые гранаты без примеси других фаз.

2. Полученный материал обладает интенсивной люминесценцией и может быть использован для преобразования коротковолнового излучения синих светодиодов в белый свет с оттенком розового.

### Список литературы

- [1] Phosphor Handbook / Eds Sh.Shionoya, W.M.Yen. Boca Raton: Boston; London; New York; Washington DC: CRC Press, 1999. 241 p.
- [2] Yang P.Z., Deng P.Z., Xu J., Yin Z.W. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 216. P. 348.
- [3] Xu X.D., Zhao Z.W., Xu J., Deng P.Z. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 257. P. 272.
- [4] Aschauer U., Bowen P. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N 8. P. 2698–2705.
- [5] Беляков А.А., Жариков Е.В., Малыгин А.А. Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного функционального назначения: Учеб. пособие. СПб: Гос. технол. ин-т, 2006. 102 с.
- [6] Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Комаров А.А., Шемет В.В. // Нанотехника: Инж. журн. 2006. № 3. С. 62–69.
- [7] Nakuta Y., Haganuma T., Sue K. et al. // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. N 7. P. 1257–1265.
- [8] Kasuya R., Isobe T., Kuma H. // J. Alloys Compd. 2006. V. 408–412. P. 820–823.
- [9] Химич Н.Н., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. и др. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 667–673.
- [10] Fu Y., Wen S., Hsu C. // J. Alloys Compd. 2008. V. 458. N 1–2. P. 318–322.
- [11] Xu G., Zhang X., He W. et al. // Mater. Lett. 2006. V. 60. N 7. P. 962–965.
- [12] Fadlalla H.M.H., Tang C.C. // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 99–102.
- [13] Boyer D., Bertrand-Chadeyron G., Mahiou R. // Opt. Materials. 2004. V. 26. P. 101–105.
- [14] Garskaite E., Jasaitis D., Kareiva A. // J. Serb. Chem. Soc. 2003. V. 68. N 8–9. P. 677–684.
- [15] Letichevsky Y., Sominsky L., Moreno J.C., Gedanken A. // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 1445–1449.
- [16] Zukauskas A., Jorgensen J.-E., Kareiva A. et al. // J.