

Г. А. Досовицкий, К. Б. Богатов, П. А. Волков, А. Л. Михлин, А. Е. Досовицкий

ФГУП «Государственный НИИ химических реагентов  
и особо чистых химических веществ», Москва, Россия

УДК 622.375-492.2

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ БОРА НА МОРФОЛОГИЮ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОИТРИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

Методом соосаждения синтезированы порошки алюмоиттриевого граната, активированного европием и легированные бором. Полученные порошки могут быть использованы для изготовления высокотемпературной функциональной керамики. Показано, что добавление бора приводит к интенсификации роста частиц и увеличению интенсивности фотолюминесценции. Это связывается с влиянием бора на механизм жидкофазного спекания порошков.

**Ключевые слова:** алюмоиттриевый гранат, соосаждение, порошок наноструктурированный, фотолюминесценция.

### ВВЕДЕНИЕ

Алюмоиттриевый гранат (АИГ) широко используется для создания высокотемпературной жаропрочной функциональной керамики. АИГ имеет простой химический состав, обладает высокой химической и термической стабильностью, может быть получен надежными методами, применимыми в промышленных масштабах, и состоит из относительно недорогих химических элементов. Существенное преимущество АИГ — кубическая кристаллическая структура, что упрощает получение прозрачных материалов на его основе. В частности, прозрачная керамика на основе АИГ является распространенным материалом для использования в твердотельных лазерах, поэтому она должна быть стойкой к высоким температурам. Для получения керамики высокого качества большое значение имеют дисперсность, морфология, фазовая однородность и химическая чистота исходных порошков. Легирование АИГ редкоземельными ионами позволяет придать материалам на его основе люминесцентные свойства [1]. Данная работа посвящена получению АИГ, легированного ионом  $\text{Eu}^{3+}$  (АИГ:Eu).

Классическим, наиболее распространенным способом получения порошков АИГ является твердофазный синтез [2]; этим методом могут быть получены порошки с размером частиц около 10 мкм. В последнее время для применения в качестве исходного материала для изготовления прозрачной высокотемпературной керамики или в качестве самостоятельного функционального материала большой интерес представляют нанодисперсные порошки. АИГ:Eu с размерами час-

тиц, составляющими десятки и сотни нанометров, синтезировали различными способами: по классической или модифицированной золь-гель технологии [3–6], методом горения [7, 8], синтезом в расплаве соли [9], методом синтеза в водной среде при сверхкритических условиях в автоклаве [10], соосаждением из водных растворов [11]. Метод соосаждения, по нашему мнению, наиболее приемлем для промышленного масштабирования процесса благодаря своей технологической простоте.

Использование плавней при синтезе для улучшения функциональных характеристик порошков, в частности АИГ, известно в технологии [2]. Как правило, плавни используют при получении люминофоров методом твердофазного синтеза. В работе [12] изучено влияние добавки  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  к люминофору на основе АИГ:Се с размером частиц около 10 мкм, синтезированному методом соосаждения. Плавень добавляли к осажденному и прощелоченному при 600 °C продукту, при этом наблюдали незначительное повышение яркости люминофора.

В представленной работе на стадии осаждения была использована добавка  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при синтезе нанодисперсного порошка на основе АИГ:Eu. Исследовано влияние добавки борной кислоты на фазовый состав, морфологию и люминесцентные характеристики полученного порошка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки АИГ:Eu получали соосаждением из раствора нитратов Y, Al, Eu. В качестве источника Y и Eu использовали оксиды  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с чистотой 99,99 %

и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с чистотой 99,9 %. Оксиды растворяли в азотной кислоте квалификации х.ч. В качестве источника Al использовали нитрат алюминия квалификации ч., растворяя его в дистиллированной воде. Раствор очищали до уровня суммарного содержания «красящих» примесей и тяжелых металлов менее 25 ppm в пересчете на оксид (табл. 1). Затем готовили раствор с соотношением катионов, соответствующим формуле Y<sub>2,97</sub>Eu<sub>0,03</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, и с общей концентрацией катионов 1 моль/л. Осаждение проводили, добавляя приготовленный раствор к водному раствору гидрокарбоната аммония NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> с концентрацией 2 моль/л со скоростью 60 мл/мин при интенсивном перемешивании. Для получения образцов, легированных бором, в раствор осадителя добавляли H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в количестве 5 мол. % от количества осадителя. Осадок отфильтровывали и сушили при 100 °C в течение 12 ч, затем измельчали в ступке и прокаливали в камерной печи с воздушной атмосферой при 900–1200 °C.

Элементный анализ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре Thermo Scientific iCap-6300. Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре Huber G670 с камерой (Cu K<sub>α1</sub>-излучение). Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Leo Supra 50 VP. Исследование спектров возбуждения и люминесценции проводили на приборе Люмэкс ФЛЮО-PAT-02-Панорама с ксеноновой лампой в качестве источника излучения. Eu<sup>3+</sup> характеризуется медленной люминесценцией с временем затухания порядка единиц миллисекунд [13], и при увеличении продолжительности строба при съемке спектра от 1000 до 8000 мкс было замечено увеличение регистрируемой интенсивности полосы испускания. Параметры съемки спектров: задержка строба 20 мкс, длительность строба 5000 мкс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах образцов АИГ:Eu, прокаленных при 900 °C (рис. 1, а), присутствуют пики фаз граната (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) и перовскита (YAlO<sub>3</sub>), причем в образце, содержащем бор, преобладающей является фаза перовскита, а в образце без добавления бора — фаза граната. После прокаливания при 1100 °C в обоих образцах формируется чистая фаза граната (рис. 1, б). Размер кристаллитов, рассчитанный по методу Дебая – Шеррера, для образца, не содержащего бор и прокаленного при 1100 °C, составил 23,6 нм. Полуширина пиков на дифрактограмме образца, содержащего бор, существенно уже, что свидетельствует о значительном большем размере кристаллитов в этом образце.

Из изображений сканирующей электронной микроскопии (рис. 2) видно, что образец АИГ:Eu,

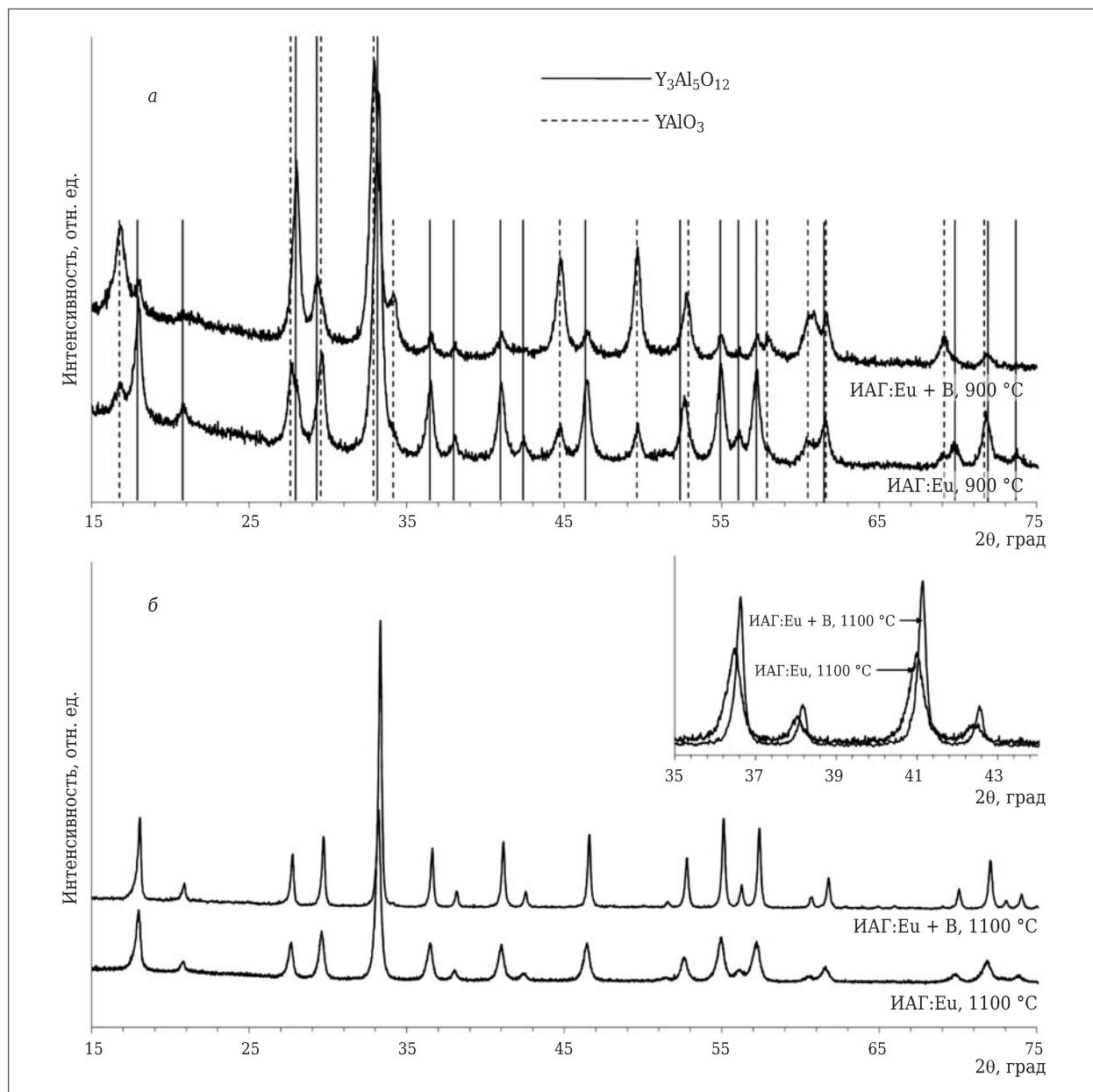
полученный без добавок, представляет собой порошок с частицами размерами 30–60 нм, собранными в рыхлые агломераты (рис. 2, а). Малый размер частиц обуславливает уширение пиков на дифрактограмме. Образец АИГ:Eu с добавкой бора представляет собой порошок с частицами сложной формы и характеристическими размерами 100–150 нм (рис. 2, б). Поверхность частиц округлая и не имеет выраженных граней, ребер и других неоднородностей. Отсутствие значительных уширений пиков на дифрактограмме, свидетельствующее о большом размере кристаллитов, указывает на монолитное строение частиц.

Вхождение бора в осадок по данным масс-спектрометрии составило 0,2 мас. %, что соответствует 2 ат. % от общего числа катионов в Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Известно, что борная кислота стабильна в щелочных водных растворах, поэтому осаждение проводили в слабощелочной среде. Таким образом, осаждение соединения бора в виде самостоятельного осадка маловероятно. По всей видимости, захват осадком борной кислоты происходит путем окклюзии, а также включение ее в межкристаллитное пространство агломератов частиц. В пользу этого предположения говорит морфология частиц образца с добавлением бора, а также большой размер кристаллитов. Это свидетельствует о действии бора в качестве плавня. В системах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14] и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15] в области, богатой тугоплавким оксидом, отсутствуют легкоплавкие соединения с бором. В то же время в обеих системах есть легкоплавкий жидкий раствор, обогащенный B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т. е. бор может действовать в качестве плавня при наличии в образце областей, обогащенных бором. Такой областью может быть межкристаллитное пространство в агломератах порошка, что способствует спеканию агломератов в более крупные частицы.

## Состав примесей в очищенном растворе азотнокислого алюминия, использовавшегося для осаждения\*, ppm

Элемент	Содержание в пересчете на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Элемент	Содержание в пересчете на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V	<0,1	Pb	<0,1
Cr	7	Sb	0,2
Mn	0,3	Bi	7
Fe	0,7	Na	2,42·10 <sup>3</sup>
Co	<0,1		(0,24 %)
Ni	<0,1	K	34
Cu	<0,2	Mg	9
Zn	5	Ca	36

\* По данным масс-спектроскопии.



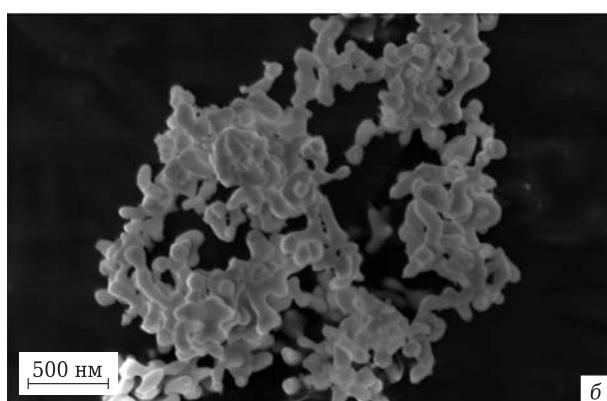
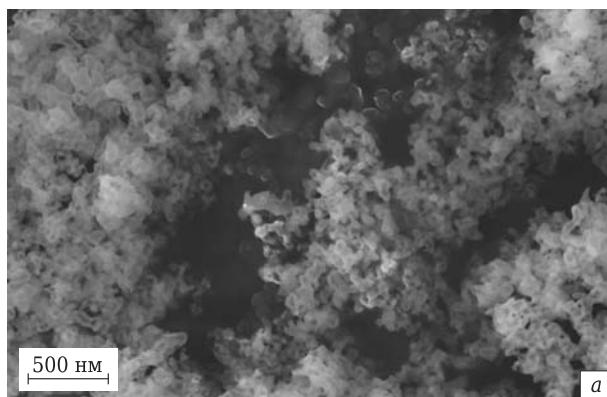
**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов АИГ:Eu, синтезированных без введения и с введением H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в качестве легкоплавкой добавки. Образцы прокалены при 900 °C (а) и 1100 °C (б). На вставке — участок дифрактограммы в более крупном масштабе

Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения АИГ:Eu<sup>3+</sup>, прокаленного при 1100 °C, представлены на рис. 3. Максимум полосы возбуждения расположен при 230 нм и соответствует переходу с переносом заряда (ПЗ) Eu<sup>3+</sup>–O<sup>2-</sup> [1]. Несколько полос в спектре возбуждения соответствуют электронным переходам f-f, наиболее интенсивный пик соответствует переходу <sup>7</sup>F<sub>0</sub>–<sup>5</sup>L<sub>6</sub>. В спектре испускания видимого света выделяются линии, отвечающие переходам в Eu<sup>3+</sup> с уровня <sup>5</sup>D<sub>0</sub> на уровни <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (590 нм), <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (610 и 629 нм) и <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (650 нм) [16].

После прокаливания при 900 °C спектр фотолюминесценции АИГ:Eu имеет форму, характер-

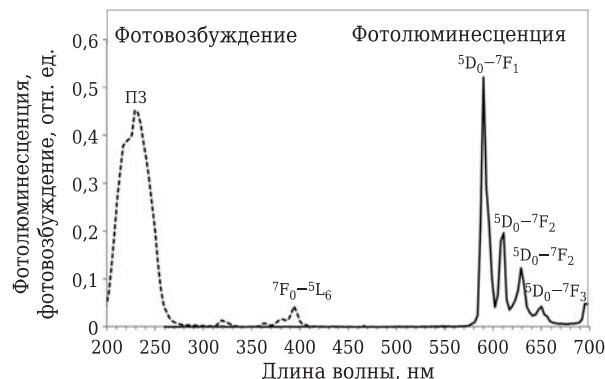
ную для кристаллического вещества (рис. 4, 5) [17]. При повышении температуры прокаливания с 900 до 1200 °C интенсивность фотолюминесценции порошкового образца возрастает.

В спектре фотовозбуждения образца, содержащего бор и прокаленного при 900 °C, полоса переноса заряда смешена в сторону больших длин волн, ее максимум расположен при 260 нм. Это близко к расположению полосы фотовозбуждения, связанной с переносом заряда в алюминате Y со структурой перовскита, активированном Eu (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub>) [18], который преобладает в образце. В спектре фотолюминесценции этого образца линии, отвечающие переходу <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, интенсив-



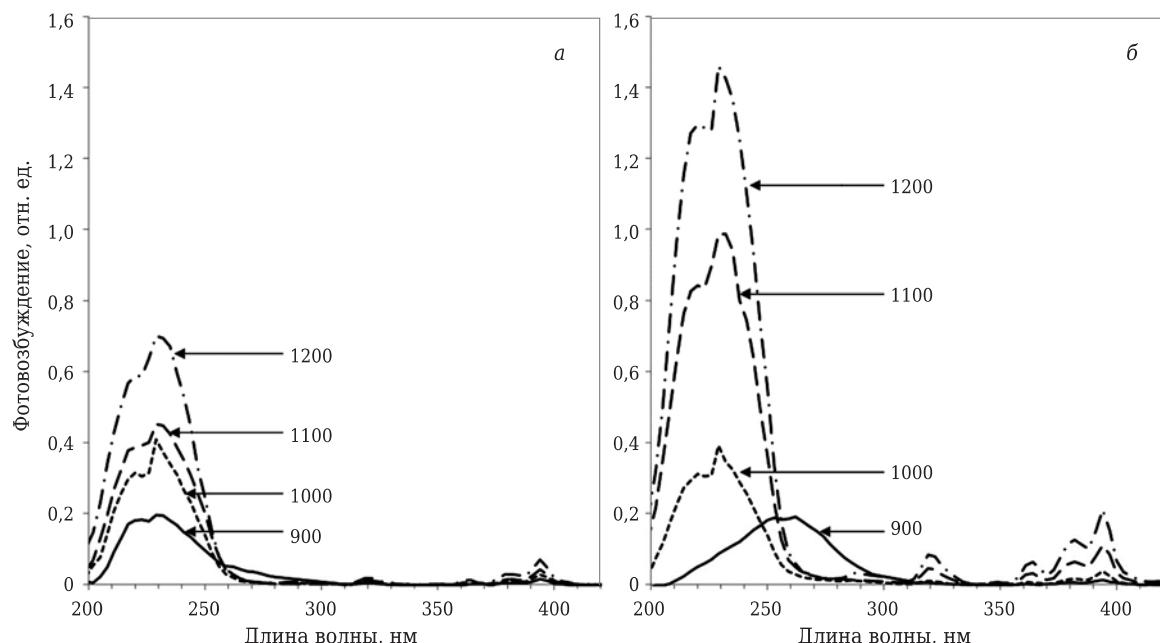
**Рис. 2.** Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов АИГ, прокаленных при 1100 °С: а — чистый АИГ, б — АИГ с добавлением бора

нее линии  ${}^5D_0 - {}^7F_1$ , что также указывает на преимущественное содержание фазы перовскита. С повышением температуры прокаливания интен-

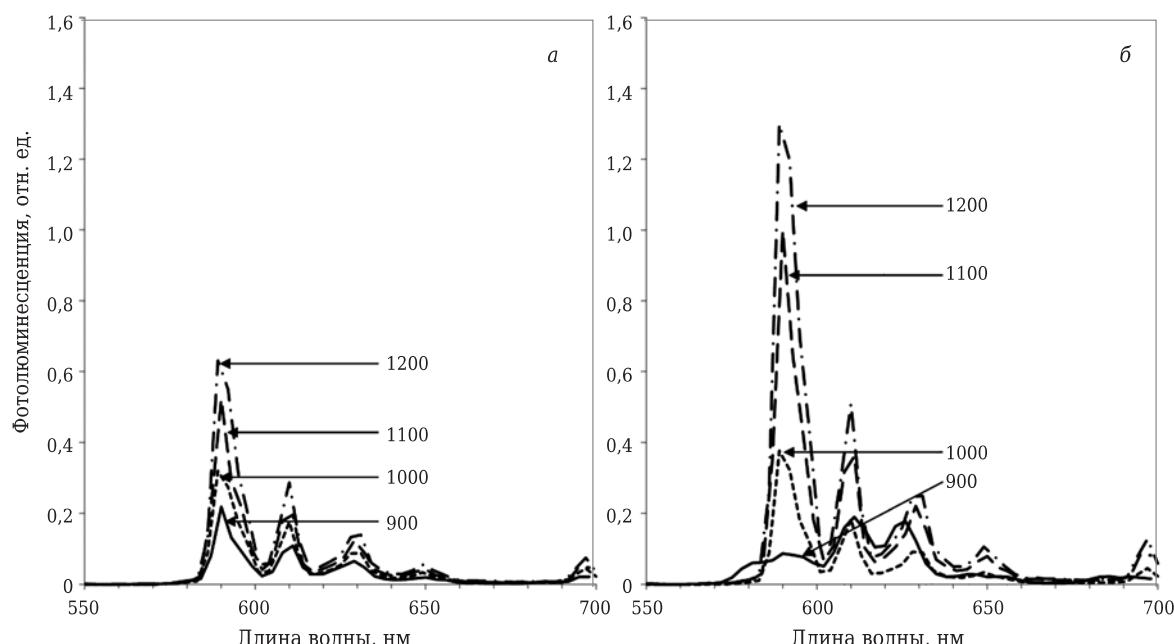


**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения, содержащие характеристические линии  $\text{Eu}^{3+}$ , образца АИГ:Еу, прокаленного при 1100 °С

сивность фотолюминесценции образцов, содержащих бор, оказывается заметно выше, чем у образцов без В (для образцов, прокаленных при 1100 и 1200 °С интенсивность фотолюминесценции образцов с бором оказывается в 2 раза выше, чем у образцов без бора). Это согласуется с данными о большем размере частиц АИГ:Еу с добавкой бора по сравнению с образцами без добавки бора. Действительно, известно, что интенсивность люминесценции падает с уменьшением частиц люминофора: частицы малого размера обладают большой удельной поверхностью и в связи с этим большим количеством связанных с поверхностью дефектов кристаллической решетки; последние являются причиной безызлучательных переходов электронов, которые приводят к снижению интенсивности люминесценции [19].



**Рис. 4.** Спектры фотовозбуждения (длина волны, при которой происходит регистрация излучения,  $\lambda_{\text{reg}} = 590 \text{ нм}$ ) образцов АИГ:Еу, прокаленных при различных температурах (указаны на кривых, °С) и синтезированных без добавления (а) и с добавлением  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (б)



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции (длина волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 230 \text{ нм}$ ) образцов АИГ:Eu, прокаленных при различных температурах (указаны на кривых,  $^{\circ}\text{C}$ ) и синтезированных без добавления (а) и с добавлением  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (б)

Столь значительный эффект действия примеси бора по сравнению с эффектом, наблюдавшимся в работе [13], связан, по-видимому, с малым начальным размером частиц АИГ:Eu, а также с локальным захватом борной кислоты образующимся осадком в межкристаллитное пространство и формированием монолитных частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение бора на стадии осаждения нанодисперсных порошков АИГ:Eu оказывает влияние на их свойства. При  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$  добавка бора замедляет скорость образования фазы граната; при температурах прокаливания выше  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  добавка бора способствует росту частиц порошка фазы граната, стабильной при высокой температуре, и двукратному повышению интенсивности фотолюминесценции.

\* \* \*

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Государственный контракт № 16.513.11.3118.

Масс-спектрометрические измерения и измерения люминесцентных характеристик проведены в Центре коллективного пользования ФГУП ИРЕА.

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам МГУ имени М. В. Ломоносова К. С. Напольскому и И. В. Рослякову за помощь в исследованиях образцов методом СЭМ и Ю. А. Великодному за исследование образцов методом рентгеновской дифракции. Авторы статьи также

выражают благодарность профессору Е. Е. Гринбергу за ценные советы.

## Библиографический список

1. **Tanimizu, Sh.** Principal phosphor materials and their optical properties ; 2nd edition / Sh. Tanimizu ; by ed. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto // Phosphor handbook. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 1051 p.
2. **Yen W. M.** Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties / W. M. Yen, M. J. Weber. — Boca Raton : CRC Press, 2004. — 439 p.
3. **Баранова Г. В.** Гибридный золь-гель метод полученияnanoструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната для лазерной керамики / Г. В. Баранова, Е. Е. Гринберг, Е. В. Жариков // Стекло и керамика. — 2009. — № 9. — С. 25–28.
4. **Hsu, W. T.** Synthesis and luminescent properties of nano-sized  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors / W. T. Hsu, W. H. Wu, C. H. Lu // Mat. Sci. Eng. B. — 2003. — Vol. 104. — P. 40–44.
5. **Fadlalla, H. M. H.** Synthesis and characterization of single crystalline YAG:Eu nano-sized powder by sol-gel method / H. M. H. Fadlalla, C. C. Tang, E. M. Elssfah [et al.] // Mat. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 109. — P. 436–439.
6. **Zhou, Y. H.** Preparation of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$  phosphors by citric-gel method and their luminescent properties / Y. H. Zhou, J. Lin, S. B. Wang [et al.] // Opt. Mater. — 2002. — Vol. 20. — P. 13–20.
7. **Xia, G.** Sol-gel combustion synthesis and luminescent properties of nanocrystalline YAG:Eu<sup>3+</sup> phosphor / G. Xia, S. Zhou, J. Zhang [et al.] // J. Cryst. Growth. — 2005. — Vol. 283. — P. 257–262.
8. **Zhang, J. J.** Low-temperature synthesis of single-phase nanocrystalline YAG:Eu phosphor / J. J. Zhang, J. W. Ning,

- X. J. Liu [et al.] // *J. Mater. Sci. Lett.* — 2003. — Vol. 22. — P. 13–14.
9. **Zych, E.** Low temperature synthesis of YAG:Eu spheroidal monocrystalline submicron-sized particles / *E. Zych, A. Walasek, L. Kepin'ski* [et al.] // *J. Lumin.* — 2006. — Vol. 119, 120. — P. 576–580.
10. **Yoon, M. J.** Comparison of YAG:Eu phosphor synthesized by supercritical water and solid-state methods in a batch reactor / *M. J. Yoon, J. H. In, H. C. Lee* [et al.] // *Korean J. Chem. Eng.* — 2006. — Vol. 23, № 5. — P. 842–846.
11. **Su, J.** Phase transition, structure and luminescence of Eu:YAG nanophosphors by co-precipitation method / *J. Su, Q. L. Zhang, S. F. Shao* [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2009. — Vol. 470. — P. 306–310.
12. **Сокульская, Н. Н.** Синтез и исследование гранатов РЗЭ и алюминия для светоизлучающих диодов : дис. ... канд. хим. наук // Н. Н. Сокульская. — Ставрополь, 2004. — 141 с.
13. **Blasse, G.** Luminescent Materials / *G. Blasse, B. K. Grabmaier*. — Springer-Verlag, 1994. — 232 с.
14. **Gielisse, P. J. M.** The System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  / *P. J. M. Gielisse, W. R. Foster* // *Nature* (London). — 1962. — Vol. 195, № 4836. — P. 69, 70.
15. **Levin, E. M.** Liquid Immiscibility in Oxide Systems // Phase Diagrams. Materials Science and Technology. Vol. 3.
- The Use of Phase Diagrams in Electronic Materials and Glass Technology / *E. M. Levin*; by ed. A. M. Alper. — New York : Academic Press, 1970. — P. 143–236.
16. **Gross, H.** Crystal-field analysis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped yttrium aluminum garnet by site-selective polarized spectroscopy / *H. Gross, J. Neukum, J. Heber* [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 48, № 13. — P. 9264–9272.
17. **Georgescu, S.** Effects of thermal treatment on the luminescence of YAG:Eu nanocrystals synthesized by a nitrate-citrate sol-gel method / *S. Georgescu, A. M. Chinie, A. Stefan* [et al.] // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* — 2005. — Vol. 7, № 6. — P. 2985–2990.
18. **Wang, Y.** Identification of charge transfer (CT) transition in  $(\text{Gd}, \text{Y})\text{BO}_3\text{:Eu}$  phosphor under 100–300 nm / *Y. Wang, X. Guo, T. Endo* [et al.] // *J. Solid State Chemistry*. — 2004. — Vol. 177. — P. 2242–2248.
19. **Ronda, C. R.** Quantum Dots and Nanophosphors // Luminescence: From Theory to Applications / *C. R. Ronda, T. Justel*; by ed. C. R. Ronda. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2008. — P. 35–59. ■

Получено 04.09.12

© Г. А. Досовицкий, К. Б. Богатов, П. А. Волков, А. Л. Михлин, А. Е. Досовицкий, 2013 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## ТЕРМООБРАБОТКА

Седьмая международная специализированная выставка

**10 - 12 сентября 2013**

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 5

**Разделы выставки:**

- ▶ Промышленные печи: муфельные, вакуумные, плавильные, шахтные, камерные, электропечи
- ▶ Индукционный нагрев: ТВЧ продукция, индукционные печи
- ▶ Оборудование для химико-термической обработки: азотирования, цементации и т.д.
- ▶ Закалочное оборудование, масла и среды
- ▶ Лабораторные печи, сушильные шкафы

**ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ И ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ - Специальный раздел в рамках выставки**

▶ Магнезиальные	▶ Циркониевые	▶ Корундографитовые	▶ Алюмосиликатные
▶ Корундовые	▶ Кремнезёмистые	▶ Оксидные	▶ Карбидкремниевые
▶ Бескислородные			

**Информационная поддержка:**

Издательский центр  
Мир-Экспо
ПромРынок
metaltorg.ru
ОГИУПОРЫ
РИТМ
ООО "Финансовые технологии"
Стальной парк
Металлургический
ЛТВ
Металл-Экспо
Издательский центр  
Мир-Экспо

**Единственная в России выставка термического оборудования и технологий**

**11 сентября**

Международная конференция  
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

**▶ Оснастка для термического оборудования**

**▶ Размерная и поверхностная обработка:**  
формообразование, напыление

**▶ Автоматизация термообработки, системы управления, контроль качества, теплотехнические измерения**

**▶ Энергосберегающие технологии термических производств**

№ 2 2013

НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ISSN 1683-4518

55