

УДК 546.621:542.12.22

КОРУНД, СИНТЕЗИРОВАННЫЙ И ЛЕГИРОВАННЫЙ ЦЕРИЕМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

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

(кафедра физической химии; e-mail: Ivakin@kge.msu.ru)

В работе исследованы свойства мелкокристаллического корунда, легированного церием ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$) в процессе синтеза в сверхкритическом водном флюиде. Синтез корунда проводился путем термообработки гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $T = 415^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 21\text{--}31$ МПа с содержанием церия в реакционной среде в интервале 0,001–0,25 мас.%. При превращении гидраргиллита в бемит ионы церия встраиваются в структуру бемита, из которого образуются мелкие (20–50 мкм) монокристаллы легированного корунда. Размер кристаллов корунда увеличивается с ростом давления и концентрации церия. Синтезированный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ проявляет полосу люминесценции в УФ-области при 352 нм и синюю полосу при 421 нм. Интенсивность люминесценции ионов церия в корунде увеличивается с ростом давления водного флюида в процессе его синтеза. Последующий отжиг $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ при 1400°C в вакууме ведет к снижению люминесценции. Сделан вывод, что в среде сверхкритического водного флюида при синтезе бемита и корунда в их структуре образуются оптически активные сложные структурные комплексы, включающие ионы церия, кислородные вакансии и гидроксильные группы. Высокотемпературный прогрев приводит к их преобразованию.

Ключевые слова: корунд, бемит, легирование церием; оптические свойства; твердофазный синтез в сверхкритическом водном флюиде.

В связи с развитием производства новых источников света, например светодиодов, из которых наиболее востребованными являются белые светодиоды [1], особое значение приобрели технологии получения люминофоров, излучающих в ультрафиолетовой (УФ) и синей области оптического спектра [1]. При изготовлении белого светодиода на люминофор, излучающий в ультрафиолетовой или синей области спектра, наносится порошок люминофора с желтым излучением. При включении светодиода синий свет подложки возбуждает желтое излучение порошка люминофора и, смешиваясь с ним, создает белый свет.

Корунд, легированный ионами Ce^{3+} является одним из люминофоров, излучающих синий свет [2]. Авторами [3] был предложен способ получения в водном флюиде мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната, легированного церием ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$), люминофора с зелено-желтой эмиссией. Композиция из этих люминофоров может быть использована для создания светодиода с белым излучением.

В настоящей работе представлен способ получения мелкокристаллического корунда, легированного ионами Ce^{3+} в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ).

В литературе описаны высокотемпературные методы синтеза легированного корунда [4–6]. Ранее ав-

торами настоящей статьи был развит способ синтеза в сверхкритическом водном флюиде корунда и некоторых сложных оксидов, легированных такими элементами, как Cr, Mn, Co, Eu [7–10]. В настоящей работе этот способ использован для синтеза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$. Целью работы является получение мелкокристаллического корунда, легированного церием с высокой интенсивностью люминесценции в УФ- и синей области.

Экспериментальная часть

Для синтеза мелкокристаллического корунда, легированного церием, использовались: гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ марки «ГД-00», производства Пикалевского глиноземного завода, основного вещества 99,6%, и нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, основного вещества 99,99%. Концентрация ионов церия Ce^{3+} в реакционной среде рассчитывалась относительно конечного продукта, оксида алюминия.

Водная суспензия смеси реагентов помещалась в лабораторный автоклав объемом 12–18 мл во вкладыше из нержавеющей стали. Автоклав нагревался до 415°C со скоростью около $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживался при этой температуре заданное время. Давление водного флюида при 415°C достигало 21,6–31,6 МПа в соответствии с величиной степени заполнения водой свободного объема автоклава.

Фазовый состав синтезированных продуктов и размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) порошков исследовали с помощью рентгеновских дифрактометров “СТОЕ 1Р” и “ДРОН-3М” с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Уширение дифракционных рефлексов и их смещение может быть использовано не только для определения размеров нанокристаллитов в кристаллах бемита и корунда, но и для оценки степени дефектности микрокристаллов. Количественно эта характеристика может быть выражена через значение ОКР [11–15]. Определение размеров ОКР проводилось путем графического анализа формы дифракционных линий для бемита с индексами hkl (1 2 0) и для корунда с индексами (1 0 2).

Спектры фотолюминесценции регистрировались на спектрометре “СДЛ-2М” при возбуждении светом 254 нм (лампа “ДРК 120” в режиме тлеющего разряда). Для записи спектров возбуждения люминесценции использовалась лампа “ДКсШ-150”. Размер и морфология кристаллов изучались с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) марок “Cam Scan Series 2” и “JSM-6390LA”. Распределение по размерам кристаллов корунда определялось путем анализа СЭМ микрофотографий методом линейных отрезков. Спектры диффузного отражения синтезированных продуктов наблюдались в интервале 220–900 нм на спектрофотометре “Specord M40” с использованием BaSO_4 в качестве эталона. Спектры дополнительного поглощения получены вычитанием спектров диффузного отражения для образцов, синтезированных с более низкой и более высокой концентрацией церия.

Термогравиметрический анализ образцов проводили в динамическом режиме в атмосфере аргона (20 мл/мин) при использовании дериватографа “Netzsch STA 449C” с квадрупольным масс-спектрометром “Netzsch Aeolos QMS 403C”.

Результаты и их обсуждение

Превращение гидраргиллита в корунд в водной среде, содержащей ионы церия, также как и в присутствии других ионов [7, 8, 13], происходит с промежуточным образованием бемита (AlOOH). Полное превращение гидраргиллита в бемит в гидротермальных условиях достигается при температурах выше 200°C . При дальнейшем повышении температуры выше критической (374°C) бемит переходит в корунд. На рис. 1 показаны кинетические кривые превращения бемита в корунд в сверхкритическом водном флюиде при 415°C и содержании ионов церия в реак-

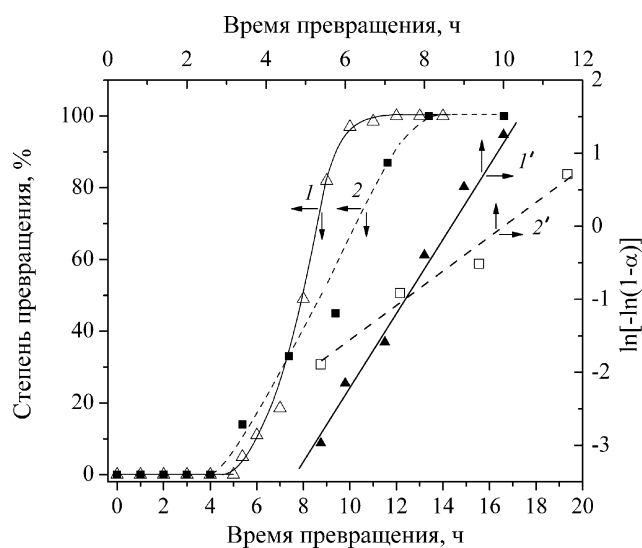


Рис. 1. Кинетические кривые образования корунда при 415°C и давлении СКВФ 29,6 МПа. Содержание в реакционной среде ионов церия, мас. %: 1 – 0,02; 2 – 0,25. Линеаризация кинетических зависимостей (1' и 2')

ционной среде 0,02 или 0,25 мас.%. Начальная точка кинетической кривой соответствует температуре 415°C и давлению СКВФ 29,6 МПа. Образованию кристаллов корунда предшествует пятичасовой индукционный период, на протяжении которого регистрируется только бемит. Как видно из рис. 1, при повышении концентрации ионов церия в реакционной среде от 0,02 до 0,25% время полного превращения бемита в корунд увеличивается от 11 до 13,5 ч соответственно. На этом же рисунке показана линеаризация кинетических кривых в координатах, соответствующих уравнению, описывающему превращение по твердофазному механизму:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = kt + c, \quad (1)$$

где α – степень превращения бемита в корунд, а k – константа скорости зародышеобразования [13]. Зародышеобразование и рост кристаллов корунда происходит в твердой фазе благодаря повышению подвижности кристаллической решетки кристаллов в условиях квазиравновесного процесса гидроксирования – дегидроксирования бемита в атмосфере СКВФ [7, 13]. Угол наклона спрямленной кинетической зависимости (рис. 1) определяет величину константы скорости зародышеобразования корунда (уравнение 1) [13]. Рентгенофазовый и термогравиметрический (рис. 2) анализы показали, что при увеличении времени выдержки бемита в СКВФ в интервале индукционного периода, предшествующего образованию корунда,

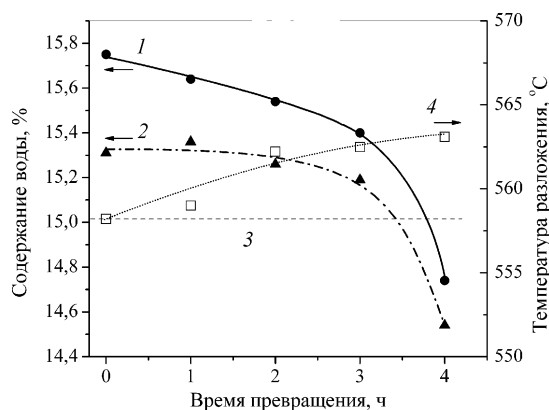


Рис. 2. Изменение содержания воды в бемите в индукционном периоде при его превращении в корунд: 1 – суммарное содержание, 2 – содержание структурной воды, 3 – стехиометрическое содержание воды в бемите, 4 – рост температуры разложения бемита при нагреве в процессе термогравиметрического анализа. Условия синтеза: $T_{\text{синт}} = 415^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29,6 \text{ МПа}$, $C(\text{Ce}^{3+}) = 0,25 \text{ мас.}\%$, время синтеза 0–4 ч

структура бемита сохраняется, а содержание воды снижается. На рис. 3 показаны дериватограммы легированного церием бемита, полученного при нагреве реакционной системы вплоть до выхода на изотермическую ступень при 415°C . Кроме того, приведены регистрируемые масс-спектрометрическим методом плотности потоков воды и углекислого газа, выделяющиеся при прогреве этого образца бемита. На дериватограмме фиксируется ярковыраженный эндотерми-

ческий эффект в интервале температур $450\text{--}600^\circ\text{C}$ с максимумом при 558°C . В этом температурном интервале происходит основной выход воды из структуры бемита с образованием слабоструктурированного оксида алюминия из бемита. Факт потери веса за счет выделения воды из структуры бемита подтверждается масс-спектрометрическим фиксированием потока с массовым числом m/z 18 (H_2O) (рис. 3). Снижение веса бемита в интервале $200\text{--}400^\circ\text{C}$ со слабовыраженным максимумом при 343°C , вызвано десорбцией воды, расположенной на поверхности высокодисперсных частиц в межкристаллитных границах [16], и воды, координационно связанной с алюминием в $d_{(020)}$ -межслоевом пространстве [17]. В настоящей работе установлено, что в бемите, синтезированном в водном флюиде, содержится вода в количестве, значительно превышающем стехиометрическое соотношение (рис. 2). После выдерживания бемита в течение 4 ч при 415°C и давлении водного флюида $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29,6 \text{ МПа}$ содержание воды, выходящей в интервале $200\text{--}400^\circ\text{C}$, уменьшилось более чем в два раза, а общее содержание воды снизилось от 15,31 до 14,54%, т.е. до значения, ниже стехиометрического (15,0157 %). Из рис. 2 видно, что в конце индукционного периода содержание воды в форме гидроксидов в структуре бемита меньше стехиометрического. При дальнейшей выдержке в среде СКВФ начинается

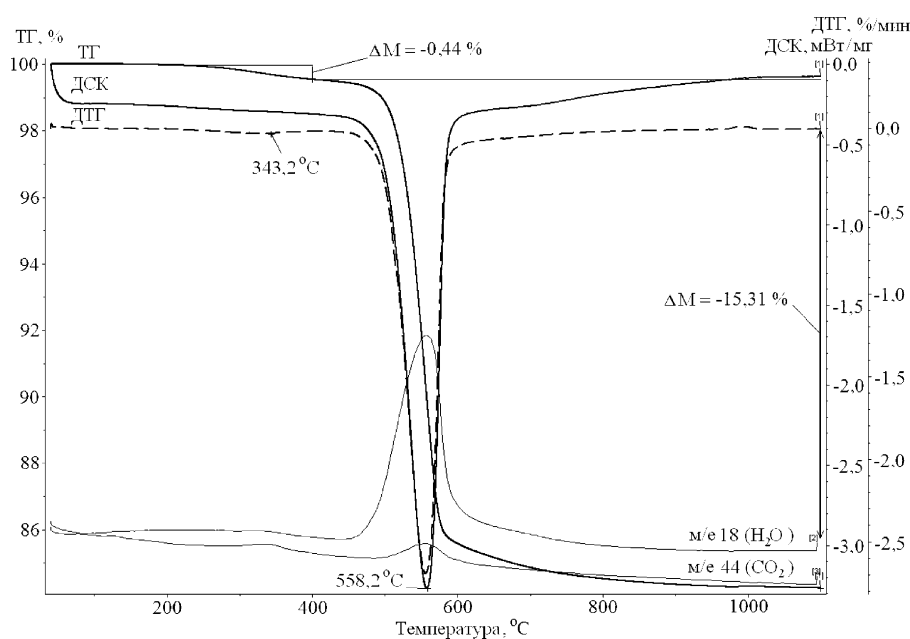


Рис. 3. Дериватограммы бемита, синтезированного при 415°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29,6 \text{ МПа}$, $C(\text{Ce}^{3+}) = 0,25 \text{ мас.}\%$ в начале индукционного периода ($t = 0 \text{ ч}$)

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки образцов бемита при разном времени синтеза

Время синтеза, ч					Разница параметров, Å
0			4		
параметр, Å		ошибка	параметр, Å	ошибка	
<i>a</i>	2,87069	0,00024	2,87025	0,00036	0,00044
<i>b</i>	12,23214	0,0018	12,22756	0,0024	0,00458
<i>c</i>	3,69728	0,00032	3,69660	0,00044	0,00068

перестройка структуры бемита в структуру корунда. Тепловой эффект и температура разложения при термогравиметрическом анализе бемита, растут со временем индукционного периода.

На протяжении индукционного периода происходит увеличение размера ОКР (областей когерентного рассеяния) бемита (рис. 4), что указывает на снижение дефектности его структуры [12–16] со временем его обработки в суперкритическом водном флюиде. Об этом же говорит уменьшение параметров элементарной ячейки бемита в течение индукционного периода (табл. 1). Аналогичная зависимость ОКР от времени реакционного процесса наблюдается и для образующегося корунда: средний размер областей когерентного рассеяния корунда увеличивается от 58 до 80 нм

за 8 ч термопаровой обработки при микронных размерах образующихся кристаллов (рис. 4).

На протяжении индукционного периода протекают морфологические изменения бемита и появление зародышей кристаллов корунда. СЭМ-фотографии исходных частиц гидраргиллита, агрегатов образующегося бемита и возникающих кристаллов корунда показаны на рис. 5. Характерная морфология сферолитов гидраргиллита (рис. 5, *a, б*) сохраняется на начальных стадиях образования бемита (рис. 5, *в, г*). В конце индукционного периода на фоне массы микронных кристаллов бемита появляются первичные кристаллы корунда (рис. 5, *г, д*). Образование первичных кристаллов корунда протекает путем ориентированной сокристаллизации бемита (рис. 5, *г*) с одновременной перестройкой структуры. Со временем кристаллы корунда растут, и их габитус меняется (рис. 5, *г, д*). В конце превращения бемита в корунд образуется порошок хорошо ограниченных монокристаллов корунда (рис. 5, *е*) с размерами от 10 до 100 мкм. Средний размер кристаллов корунда увеличивается с ростом давления СКВФ и увеличением содержания ионов церия в реакционной среде (табл. 2, 3).

Увеличение среднего размера кристаллов корунда с ростом давления СКВФ (табл. 2) свидетельствует об изменении соотношения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов корунда. Рост кристаллов корунда происходит за счет мелких частиц бемита, которые в процессе дегидратации трансформируются и срастаются с поверхностью более крупных кристаллов корунда (рис. 5).

Включение ионов церия в синтезированные бемит и корунд проявляется в спектрах диффузного отраже-

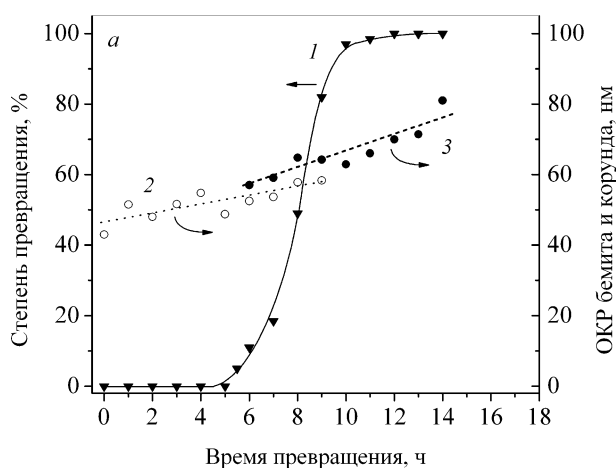


Рис. 4. Кинетическая кривая образования корунда из бемита (1) и изменение ОКР бемита (2) и корунда (3) при 415°C и давлении СКВФ 29,6 МПа при содержании в реакционной среде ионов церия 0,02%

Таблица 2

Зависимость размера кристаллов корунда d от давления СКВФ (при содержании ионов церия 0,02 мас.%, 415°C и времени синтеза 21 ч)

Давление СКВФ, МПа	$d \pm 0,1$ мкм
21,6	34,9
24,4	35,1
26,4	41,1
29,6	47,7
31,6	54,3

ния (ДО) образцов (рис. 6): у бемита появляется полоса при 309 нм (рис. 6, а, вставка), у корунда – полоса при 330 нм (рис. 6, б, вставка). Этот факт позволяет заключить, что легирование алюмоокислородной матрицы происходит на стадии образования бемита из гидраргиллита. Ионы церия, находящиеся в реакционной среде, участвуют в перестройке решетки гидраргиллита с образованием бемита в процессе квазиобратимого дегидроксилирования. Из легированного бемита образуется корунд, легированный ионами церия. Полосы поглощения в спектре ДО легированных образцов бемита и корунда имеют сложный вид с отдельными компонентами,

более различимыми для легированного корунда. В спектре ДО легированного корунда можно выделить, по крайней мере, три полосы поглощения света: около 330 и 549 нм, обусловленные Ce^{3+} , и около 236 нм, которую следует отнести к F^+ -центрам (заряженным вакансиям ионов кислорода) в структуре корунда (рис. 6, б). Появление такой же полосы наблюдалось при легировании корунда ионами марганца [13].

Разность спектров ДО для легированного и нелегированного корунда (рис. 6, б, вставка) более четко выявляет полосу дополнительного поглощения при 330 нм, обусловленную ионами церия в структуре легированного корунда.

Зависимость функции Кубелки–Мунка [18, 19] для полосы поглощения при 330 нм образцов легированного корунда от содержания церия в реакционной среде имеет вид (рис. 7)

$$F(R) = (1 - R)^2/2R, \quad (2)$$

где R – диффузное отражение.

Функция Кубелки–Мунка при постоянных внешних условиях (величина зерна, длина волны, температура) пропорциональна молярной концентрации поглощающего свет иона в образце. Линеаризация функции $F(R)$ указывает на однородное внедрение ионов церия в структуру корунда, синтезированного в широком интервале содержания церия в реакционной среде (рис. 7). Близкий характер спектров у легированных церием

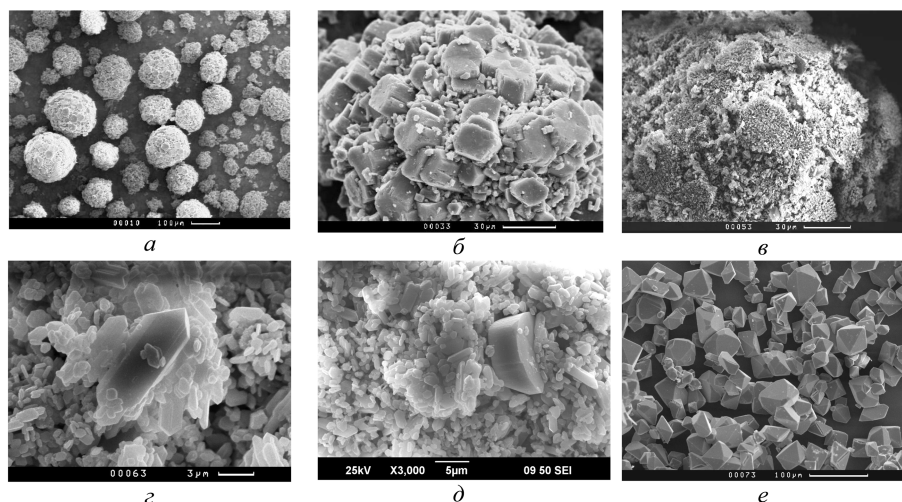


Рис. 5. Микрофотографии частиц гидраргиллита (а, б), агрегатов бемита (в), частиц бемита с зародышами корунда (г), растущего кристалла корунда (д), конечных кристаллов корунда (е). Условия синтеза: температура 415 °С, давление СКВФ 29,6 МПа, содержание церия в реакционной среде 0,25 масс.%. Размер масштабных линеек: а – 100 мкм, б и в – 30 мкм, г – 3 мкм, д – 5 мкм, е – 100 мкм

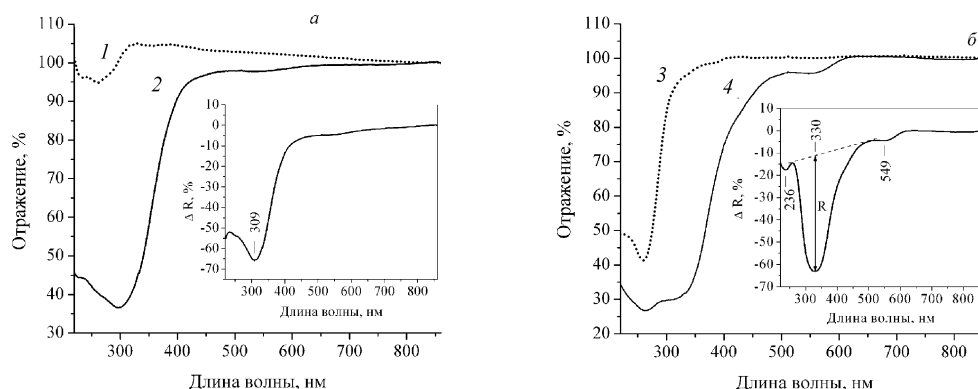


Рис. 6. Спектры диффузного отражения бемита (а) и корунда (б), чистых и легированных церием. а: 1 – нелегированный бемит (время синтеза 1 ч); 2 – легированный бемит (время синтеза 1 ч); б: 3 – нелегированный корунд (время синтеза 23 ч); 4 – легированный корунд (время синтеза 16,5 ч). Температура синтеза 415°С, С(Сe³⁺) = 0,25 мас.%, P_{H₂O} 29,6 МПа. На вставках приведены спектры дополнительного поглощения. На вставке б показан способ определения интенсивности (R) полосы для функции Кубелки–Мунка

корунда и бемита, как для излучения, так и возбуждения люминесценции, (рис. 8, 9) свидетельствует об однотипности оптически активных центров. Легированные церием бемит и корунд имеют широкую полосу поглощения в области 230–450 нм, поэтому возбуждение люминесценции образцов производилось светом полосы при 254 нм. При облучении этим светом ионы церия переходят в возбужденное состояние Ce³⁺(5d). В спектре люминесценции бемита (рис. 8, а) наблюдается интенсивная полоса с характерным дублетом при 314 и 333 нм, которую приписывают 5d–4f электронному переходу возбужденных ионов Ce³⁺ [20,

21]. В спектре люминесценции корунда, легированного церием, интенсивная полоса с максимумом около 351 нм также относится к этому переходу (рис. 8 б). Полоса люминесценции, расположенная около 420 нм, обычно относится к F-центрам [22–24]. В красной области спектра люминесценции корунда присутствуют узкие полосы свечения примесей ионов Mn⁴⁺ и Cr³⁺.

Изменение интенсивности люминесценции бемита и корунда в процессе их формирования в реакционной среде, содержащей 0,02% церия, показано на рис. 9. В течение индукционного периода интенсивность полосы люминесценции Ce³⁺ в бемите с максимумом при 332 нм снижается. Максимальное подавление свечения наблюдается после 5–6 ч обработки бемита

Таблица 3

Зависимость размера кристаллов корунда *d* от содержания ионов Се в реакционной среде (условия синтеза: P_{H₂O} = 29,6 МПа, 415°С, 21 ч)

Содержание ионов Ce ³⁺ в реакционной среде, %	Средний размер кристаллов, <i>d</i> ± 0,1 мкм
0,01	31,7
0,05	32,2
0,07	33,4
0,09	36,3
0,25	49,2

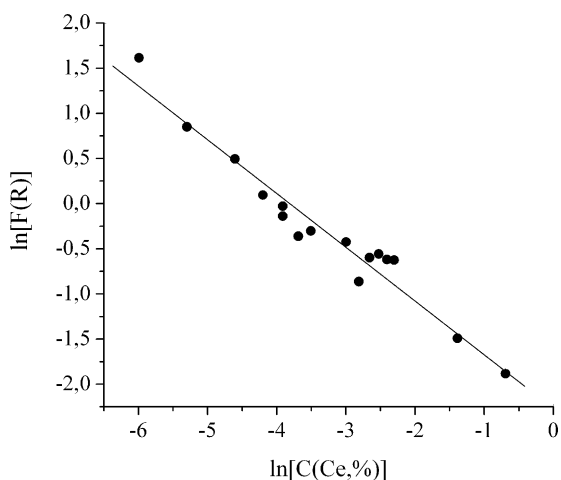


Рис. 7. Зависимость функции Кубелки–Мунка для полосы 330 нм поглощения ионов церия в корунде от содержания церия в реакционной среде. Условия синтеза корунда: температура синтеза 415°С, давление СКВФ 29,6 МПа

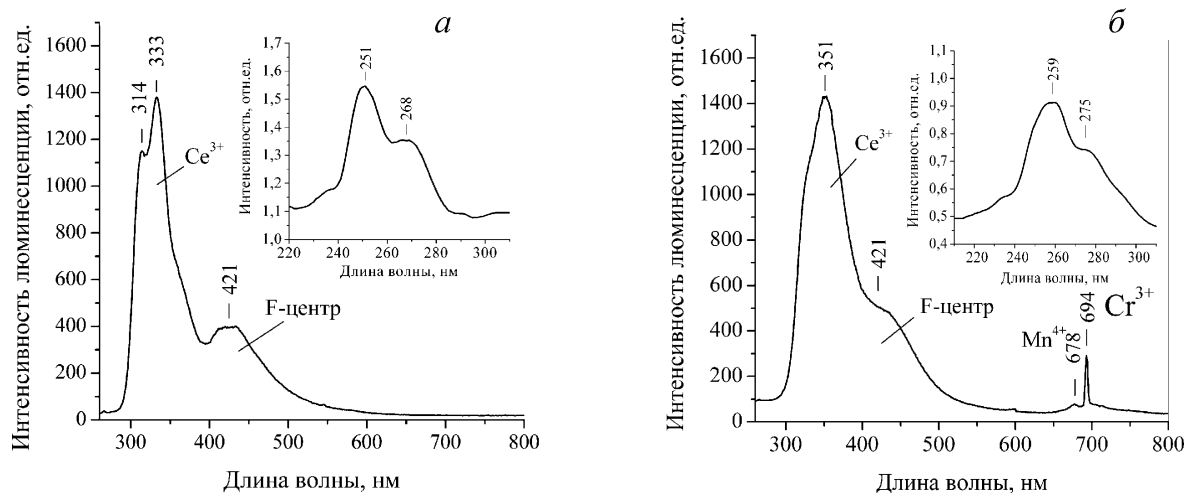


Рис. 8. Спектры люминесценции бемита (а) и корунда (б), синтезированных при 415°C в СКВФ с содержанием ионов церия 0,02%. Время синтеза бемита 2 ч, давление СКВФ 29,6 МПа. Время синтеза корунда 35 ч, давление СКВФ 21,6 МПа. На вставках – спектры возбуждения полос люминесценции 333 нм (а) и 351 нм (б)

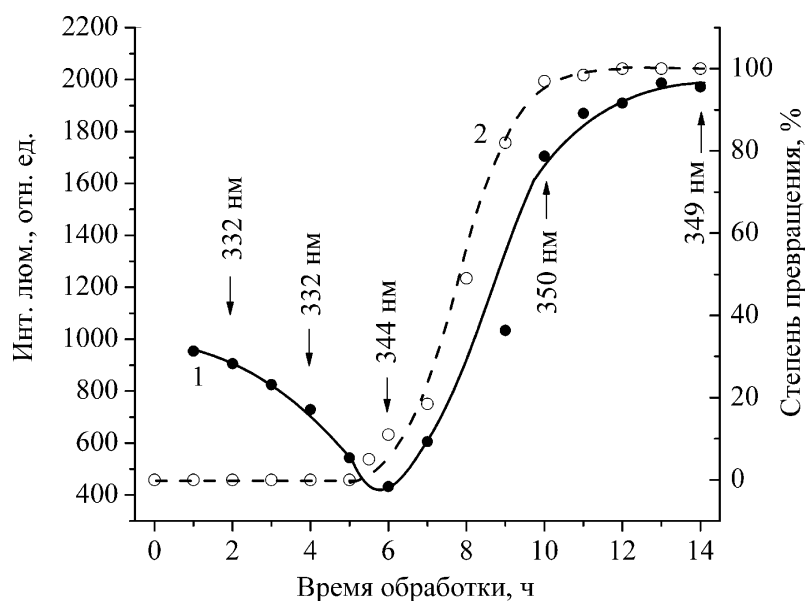


Рис. 9. Зависимость интенсивности полосы люминесценции ионов Ce^{3+} (1) и содержания образующегося корунда (2) от времени реакции. $C(\text{Ce}^{3+}) = 0,02$ мас.%, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 29,6$ МПа, $T_{\text{синт}} = 415^\circ\text{C}$. Стрелками указано положение максимума полосы в спектре люминесценции

в СКВФ. На протяжении этого времени происходит дегидроксилирование бемита. Рост интенсивности люминесценции ионов церия после завершения индукционного периода обусловлен образованием легированного корунда. Полоса люминесценции образцов после завершения превращения бемита в корунд приобретает характерный вид (рис. 8, б). По мере образования корунда и изменения окружения ионов церия

в алюмоокислородной матрице максимум полосы люминесценции смещается (рис. 9) в красную сторону спектра (350 нм). Красное смещение положения полосы люминесценции наблюдается также для образцов корунда при увеличении содержания церия в реакционной среде (рис. 10). Максимум полосы люминесценции корунда смещается от 337 нм до 373 нм при росте концентрации церия в реакционной среде

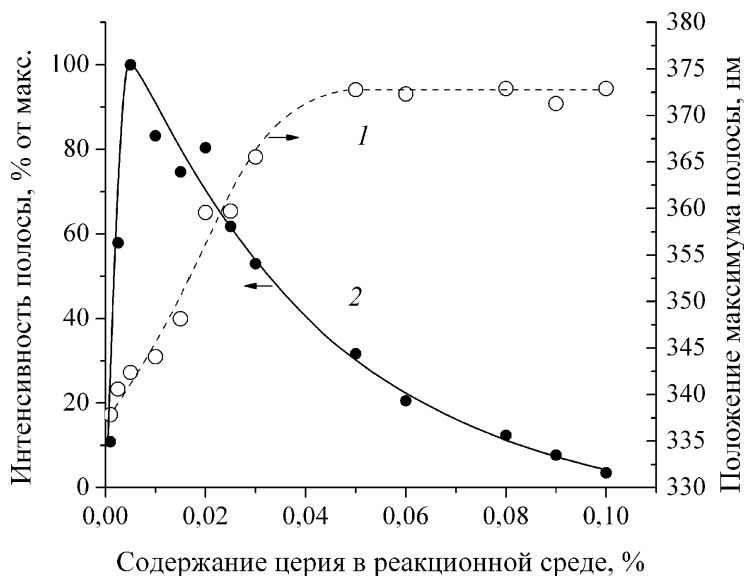


Рис. 10. Зависимость длины волны (1), интенсивности (2) пика люминесценции легированного корунда от содержания церия в реакционной среде (условия синтеза: $P_{H_2O} = 29,6$ МПа, $T_{\text{синт}} = 415^\circ\text{C}$, 20–25 ч)

от 0,001 до 0,05 масс. % (рис. 10 кривая 1). Максимальная интенсивность люминесценции соответствует содержанию церия в реакционной среде 0,005 масс. % (рис. 10, кривая 2). При содержании церия более 0,1 масс. % полоса люминесценции полностью подавляется. Сдвиг максимума полосы люминесценции корунда происходит в области содержания церия в реакционной среде 0,001–0,05 мас. % (рис. 10). Этой области соответствует также красный сдвиг полосы поглощения при 320 нм в спектре ДО корунда (рис 11 спектры поглощения *a*, *b*, *v* и разностные спектры на вставке). Увеличение концентрации церия в реакционной среде и соответственно в структуре корунда приводит также к росту интенсивности полосы поглощения при 320 нм и ее уширению. Синтез корунда и вхождение ионов церия в его структуру в среде суперкритического флюида сопровождается образованием заряженных анионных вакансий (*F*-центры, полоса около 238 нм). При увеличении содержания ионов церия в области 0,05–0,09 мас.%, судя по характеру ДО, спектр состояний ионов церия в корунде расширяется: появляются полосы поглощения около 290, 361, 403 нм (вставка на рис. 11), а также около 549 нм при содержании ионов церия 0,25% (рис. 6, *b*, вставка).

Однотипность спектров возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} в бемите и корунде (вставка на рис. 8, *a*, *b*) и наличие пика люминесценции при 421

нм в обоих случаях позволяют предположить, что фотоны возбуждающего света поглощаются заряженными кислородными вакансиями (в форме *F*-центров) и энергия возбуждения передается ионам Ce^{3+} с последующим высвечиванием. Ранее было показано [25], что легирование в процессе синтеза в СКВФ редкоземельными ионами оксидов приводит к высокому содержанию вакансий в кислородной подрешетке. Особенности синтеза корунда в СКВФ позволяют предположить, что анионные вакансии могут также взаимодействовать с остаточными гидроксильными группами. Зависимость интенсивности люминесценции

Таблица 4

Зависимость интенсивности люминесценции корунда, полоса при 351 нм, от давления СКВФ ($T_{\text{синт}} = 415^\circ\text{C}$, время синтеза 20–25 ч, $C(\text{Ce}^{3+}) = 0,02$ мас.%)

Давление СКВФ, МПа	Интенсивность полосы 351 нм люминесценции корунда
21,6	253
24,4	782
26,4	803
29,6	890
31,6	1541

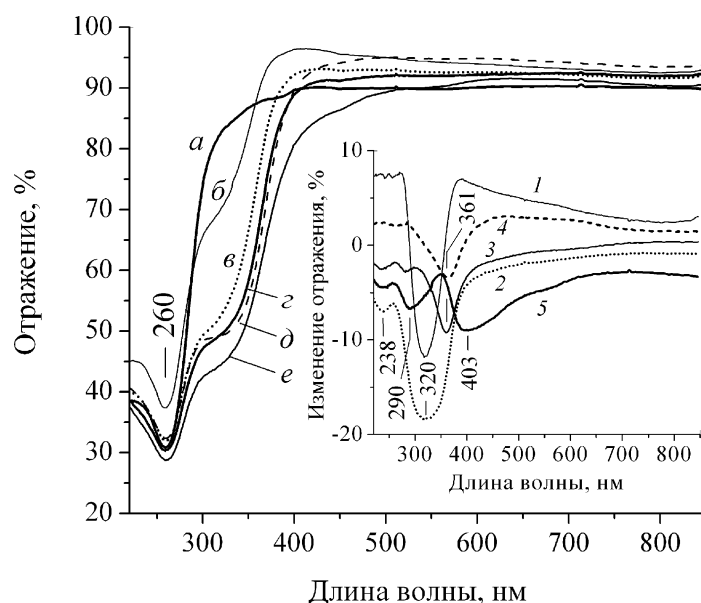


Рис. 11. Спектры ДО корунда, с разным содержанием церия (мас.% в реакционной среде): *a* – 0,001; *b* – 0,01; *в* – 0,03; *г* – 0,05; *д* – 0,07; *e* – 0,09. На вставке – спектры дополнительного поглощения: 1 – *b*–*a*; 2 – *в*–*b*; 3 – *г*–*в*; 4 – *д*–*г*; 5 – *e*–*д*

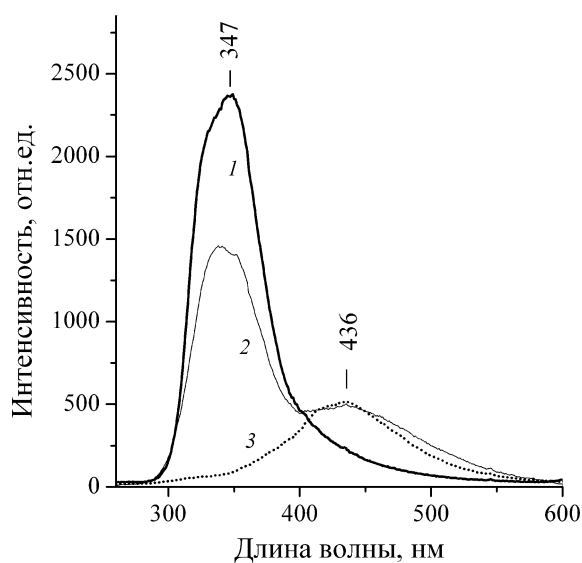


Рис. 12. Влияние отжига легированного корунда на интенсивность его люминесценции: 1 – спектр люминесценции корунда легированного церием (0,02 мас.%) до отжига; 2 – после 1 ч отжига в вакууме при 1800°C; 3 – после 1 ч отжига на воздухе при 1400°C

синтезированных образцов легированного корунда от давления СКВФ в области 21,6–31,6 МПа представлена в табл. 4.

Рост давления СКВФ и соответственно увеличение содержания гидроксидов в корунде ведет к увеличению интенсивности люминесценции (табл. 4). Таким

образом, люминесцентные свойства ионов церия как в бемите, так и в корунде зависят от присутствия в структуре гидроксильных групп. Отжиг корунда, легированного церием в вакууме при 1800°C в течение 1 ч приводит к удалению гидроксильных групп из структуры корунда и вызывает подавление полосы

люминесценции ионов церия (рис. 9, спектры 1, 2). Дегидроксилирование синтезированного в СКВФ корунда при отжиге сопровождается образованием кислородных вакансий и ростом интенсивности полосы при 436 нм F -центров (рис. 12, спектры 2 и 3). Нужно отметить, что отжиг в воздухе в течение 1 часа при 1400°C приводит к полному тушению полосы люминесценции ионов Ce^{3+} (рис. 12, спектр 3), очевидно, из-за разрушения центров свечения и окисления ионов церия до состояния Ce^{4+} . В этом случае также наблюдается повышение интенсивности люминесценции F -центров ($\lambda = 436$ нм). Отрицательное влияние высокотемпературного прогрева на интенсивность люминесценции, а также влияние ионов церия на скорость формирования корунда позволяют заключить, что ионы церия взаимодействуют с гидроксильными группами в алюмоокислородной матрице и образуют с ними комплекс, включающий также F -центры. При высокотемпературном прогреве происходит удаление из структуры легированного корунда остаточных гидроксильных групп и оптически активный центр разрушается с образованием F -центров и ионов церия с измененной зарядностью. Авторами [26–28] также было установлено влияние анионных вакансий на люминесцентные свойства ионов – активаторов в твердых люминофорах.

Следует отметить, что спектр оптического излучения синтезированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ (рис. 8, б), состоящий из двух широких полос около 350 нм и 420 нм, соответствует спектру возбуждения граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ с люминесценцией в зелено-желтом диапазоне (450–650 нм) с максимумом при 528 нм, синтезированного в аналогичных условиях [3]. Таким образом, свечение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ может быть исполь-

зовано для возбуждения зелено-желтой люминесценции $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Кроме того, сочетание синего и желтого излучения создает цветовую гамму близкую к белому цвету.

Заключение

При обработке гидраргиллита в СКВФ в присутствии ионов церия синтез корунда происходит с промежуточным образованием легированного бемита. Легирование церием бемита протекает на стадии превращения гидраргиллита в бемит с вовлечением в его структуру ионов церия из реакционной среды благодаря подвижности кристаллической решетки в условиях квазиравновесного процесса гидроксилирования-дегидроксилирования. При образовании корунда из легированного таким способом бемита ионы Ce^{3+} однородно распределяются по объему сформированных кристаллов корунда. Ионы Ce^{3+} , включенные в структуру как корунда, так и бемита, проявляют интенсивную люминесценцию в УФ- и синей области. Максимальная интенсивность люминесценции ионов церия наблюдается в корунде, синтезированном при содержании 0,005 масс.% церия в реакционной среде. Повышение при его синтезе давления СКВФ ведет к росту интенсивности люминесценции. Сделан вывод, что центр свечения на основе ионов церия включает кислородные вакансии в форме F -центров и гидроксильные группы, которые стабилизируют состояние ионов церия в форме Ce^{3+} . Синтезированный корунд может быть использован совместно с иттрий-алюминиевым гранатом, люминофором с зелено-желтой эмиссией, для получения белого светодиода.

Авторы благодарят М.В. Лобанова за помощь в определении параметров элементарной ячейки бемита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimple P. Dutta, Tyagi A.K. // Solid State Phenom. 2009. **155**. P. 113.
2. Ba D., Liao G., We L., Liu S., Yan S. // J. Vac. Sci. Technol. 2006. **26**. N 5. P. 421.
3. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Маряшкин А.В., Муравьева Г.П. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2010. **5**. № 4. С. 90.
4. Aono K., Toida H., Terashima K., Iwaki M. // Nucl. Instrum. Methods. 2001. **B 175–177**. P. 580.
5. Мерджанов А.Г., Боровинская И.П., Прокудина В.К., Песоцкая Н.С., Насонова М.А. // Наука – производству. 1998. **8**. № 10. С. 4.
6. Мягков В.Г., Полякова К.П., Бондаренко Г.Н., Поляков В.В. // ФТТ. 2003. **45** (1). С. 131.
7. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. // ISHA Newsletter. 2008. **3**. P. 12.
8. Danchevskaya M. N., Ivakin Yu. D., Muravieva G. P., Luchkov I. V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. **121**. doi: 10.1088/1742-6596/121/8/082001 <https://ticket.iop.org/>.
9. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В., Костомаров Д.В., Панасюк Г.П. // Перспективные материалы. 2009. **4**. С. 28.
10. Ивакин Ю.Д., Зуй, Г. П. Муравьева, Данчевская М. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. № 4. С. 258.
11. Стрелецкий А.Н., Лапшин В.И., Фокина Е.Л. // Кинетика и катализ. 1989. **30**. С. 1064.
12. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G., Ivakin Yu.D. // React. Solid. 1988. **5**. P. 293.
13. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьева Г.П., Крейсберг В.А. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. **3**. № 4. С. 11.

14. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Романова М.В., Васильев Л.Н., Каменская Г.А. // ФТТ. 2008. **50**. № 7. С. 1158.
15. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. Екатеринбург, 2005.
16. Шефер К.И. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2008.
17. Okada K., Nagashima T., Kameshima Y, Yasumori A, Tsukada T. // J. Colloid Interf. Sci. 2002. **253**. P. 308.
18. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. // УФН. 1965. **85**. № 2. С. 365.
19. Кубелка П. Спектроскопия отражения (теория, методы, техника). М., 1978.
20. Stryganyuk G., Trots D.M., Voloshinovskii A., Shalapska T., Zakordonskiy V., Vistovskyy V., Pidzyrailo M., Zimmerer G. // J. Lumin. 2008. **128**. P. 355.
21. Ternane R., Cohen-Adad M.Th., Panczer G., Goutaudier C., Dujardin C., Boulon G., Kbir-Arigoib N., Trabelsi-Ayedi M. // Solid State Sci. 2002. **4**. P. 53.
22. Lee K. H., Crawford J. J. H. // Phys. Rev. 1977. **B 15**. P. 4065.
23. Evans B. D., Stapelbroek M. // Phys. Rev. 1978. **B 18**. P. 7089.
24. Lee K. H., Crawford J. J. H. // Phys. Rev. 1979. **B 19**. P. 3217.
25. Казаков В.П., Лапушин А.И. // ЖТЭХ. 1971. 7. № 1. С. 133.
26. Компан М.Е., Байков Ю.М., Мелех Б.А., Якубович А.В. // ФТТ. 2002. **44**. (7). С. 1211.
27. Clabau F., Rocquefelte X., Le Mercier T., Deniard P., Jobic S., Whangbo M.-H. // Chem. Mater. 2006. **18** (14). P. 3212.
28. Жданов Е.А. // ЖПС. 1985. **42**. № 4. С. 639.

Поступила в редакцию 20.04.11

CORUNDUM DOPED WITH CERIUM DURING SYNTHESIS IN WATER FLUID

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

(Division of Physical Chemistry)

In paper the properties of corundum, doped with cerium during synthesis in supercritical water are investigated. The synthesis of fine crystalline corundum has performed in water fluid at $T=415^{\circ}\text{C}$ and $P=21.6\text{--}31.6$ MPa with cerium in interval 0.001 – 0.25 mass.% in reaction medium. Kinetics and mechanism of corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) formation from $\text{Al}(\text{OH})_3$ (hydrargillite), as well as the incorporation of cerium ions into structure of corundum were investigated. The hydrargillite was transformed into Ce-doped boehmite and then into the powder of single crystals (20 – 50 nm) of doped corundum. The size of corundum crystals was growing with an increase of pressure and content of cerium ions in reaction medium. The luminescent emission of cerium ions in corundum (at 370 nm) is increased with the fluid pressure during synthesis. The heating in vacuum at 1400°C leads to decrease of the luminescence intensity. It is concluded that the cerium ions generate in the structures of boehmite and corundum the optically active complex with hydroxyl groups and oxygen vacancies.

Key words: supercritical water fluid, Ce-doped corundum and boehmite, photoluminescence, diffuse reflection.

Сведения об авторах: *Марьяшкин Антон Валерьевич* – аспирант кафедры физической химии химического факультета МГУ; *Ивакин Юрий Дмитриевич* – ст. науч. сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук, доцент (Ivakin@kge.msu.ru); *Данчевская Марина Николаевна* – ведущий науч. сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Муравьева Галина Петровна* – ст. науч. сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Кирикова Марина Николаевна* – мл. науч. сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.