

УДК 546.64+546.62+542.06

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГОРЕНИЯ

**О. В. ДАВЫДОВА, А. В. ПАВЛЕНКО, А. О. ДОБРОДЕЙ,
Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ,
А. А. АЛЕКСЕЕНКО, А. А. БОЙКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Введение

Оксидные люминофоры в последнее время привлекают повышенное внимание ученых и разработчиков оптоэлектронных приборов различных классов и назначений. Они применяются в качестве элементов подсветки ЖК-дисплеев, в составе твердотельных источников света – светодиодных ламп и светильников, в конструкциях плоских автоэмиссионных экранов, для маркировки и контроля товаров и продуктов [1]. Из многочисленных применений оксидных люминофоров к настоящему времени выделилась наиболее перспективная и востребованная отрасль светотехники – твердотельное освещение, которая решает глобальную задачу замены содержащих ртуть люминесцентных ламп и экономии энергетических ресурсов. Многолетние исследования в мировом масштабе (в том числе Нобелевская премия по физике 2014 г. за изобретение эффективных синих светодиодов и ярких энергосберегающих источников белого света) привели к разработке нового класса твердотельных осветительных приборов на основе полупроводниковых нитридных структур. До недавнего времени конструкции белых светодиодов базировались на многослойной структуре GaN на сапфире, покрытой компаундом на основе желтого люминофора, излучение которой глазом воспринимается как белый свет. В качестве желтого люминофора используются микрокристаллические порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce). Промышленные способы синтеза люминесцирующего порошка граната базируются на энергозатратных реакциях прямого синтеза из соответствующих оксидов, требующих высоких температур спекания (1500–1600 °С) в условиях газовой восстановительной среды [2], [3].

Кроме экономических и экологических проблем, перед отраслью производства люминофоров стоят задачи снижения размеров частиц люминофора, повышения их однородности по размерам и форме.

Необходимость разработки ультрадисперсных люминофоров вызвала большое количество вариантов их синтеза: золь-гель процесс, соосаждение гидроксидов, распылительный пиролиз [4]–[8]. Эти методы включают в себя гомогенное смешивание исходных реагентов в жидкой фазе, формирование прекурсоров и последующую их термическую обработку в воздушной или восстановительной среде при температуре 1100–1200 °С. Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза ультрадисперсных оксидных люминофоров высокой степени чистоты, основанного на процессах горения азотнокислых солей в различных органических соединениях (горю-

чих), как варианта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве восстановителя (горючего) исследованы: этиленгликоль, карбогидразид, углеводы (фруктоза, сахароза) [9], [10]. Эти процессы привлекательны своей простотой, низкой стоимостью и возможностью применения для поджига смеси как термической, так и СВЧ-энергии. Однако необходимо отметить, что существующие варианты мало изучены и для получения хорошо люминесцирующих порошков требуют, как правило, дополнительной стадии прокаливания прекурсоров в различных газовых средах при повышенных температурах (1100–1200 °С), что практически сводит на нет преимущества метода горения с точки зрения экономии энергии.

Целью исследования является разработка варианта синтеза ультрадисперсных порошкообразных люминофоров на основе YAG:Ce, базирующегося на процессах горения азотнокислых солей металлов в азотсодержащих органических соединениях.

Экспериментальная часть

Методика одностадийного процесса синтеза легированного YAG для получения люминесцирующего порошка химического состава $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$ включает в себя следующие этапы. Взвешивание ингредиентов в следующем соотношении: 23,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА, ТУ 6-09-4676–83); 38,0 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ЧДА, ГОСТ 3757–75); 1,0 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА, ТУ 6-09-4081–84); 21,6 г карбамида CH_4N_2O (ЧДА, ГОСТ 6691–77); растворение реагентов в 30,0 мл дистиллированной воды и добавление в смесь 2,4 г гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$ (ЧДА, содержание аминов 99,9 %, код CAS # 100-97-0). Для разделения частиц друг от друга на этапе горения использовалась добавка полиэтиленгликоля (ПЭГ) в количестве 1,5 % от общей массы. Размешивание до полного растворения сухой массы и помещение полученного раствора в термостойкой выпарительной чаше в термошкаф с температурой 80–100 °С. При помешивании раствор концентрируется до состояния вязкого геля (1,5–2 ч). Далее чаша, закрытая алюминиевой фольгой с отверстиями для выхода газов, ставится в муфельную печь, нагретую до 650 °С. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит бурная химическая реакция окисления–восстановления, инициируемая с помощью ГМТА; температура в зоне реакции повышается до 1200–1300 °С (оценочные данные); затем продукт выдерживается в печи при температуре 650 °С в течение 1 ч. За время выдержки удаляются остаточные молекулы воды, выгорают органические остатки. После остывания из печи извлекается выпарительная чаша, в которой формируется пенообразный губчатый продукт ярко желтого цвета (рис. 1, а).

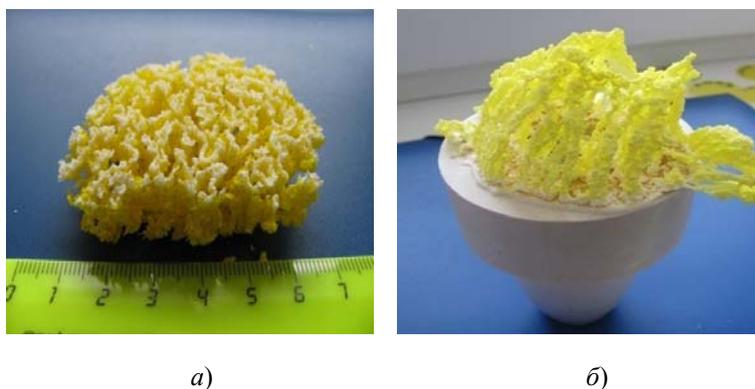


Рис. 1. Фотографии полученных образцов синтезированного порошка YAG:Ce:
а – спек, формируемый в чашке в результате процесса горения;
б – рост волокон граната при нагреве смеси в СВЧ-печи

Сформированный на первом этапе технологической схемы раствор в фарфоровом тигле, закрытом керамической крышкой с отверстиями, можно также ставить в бытовую СВЧ-печь, без вращения. При мощности 700–800 Вт через 3–5 мин происходит испарение воды и бурный процесс с выделением большого количества газов и водяного пара. В результате реакции горения образуется твердый пенообразный продукт ярко желтого цвета в виде волокон, которые вместе с потоком реакционных газов выносятся на поверхность керамической крышки (рис. 1, б). Весь процесс занимает 10–15 мин в зависимости от объема исходного раствора. Губчатая структура пенообразного продукта легко разрушается до отдельных агрегатов и далее полученные крупные частицы порошка подвергаются размолу в ступке или планетарной мельнице в течение 15 мин (рис. 2).

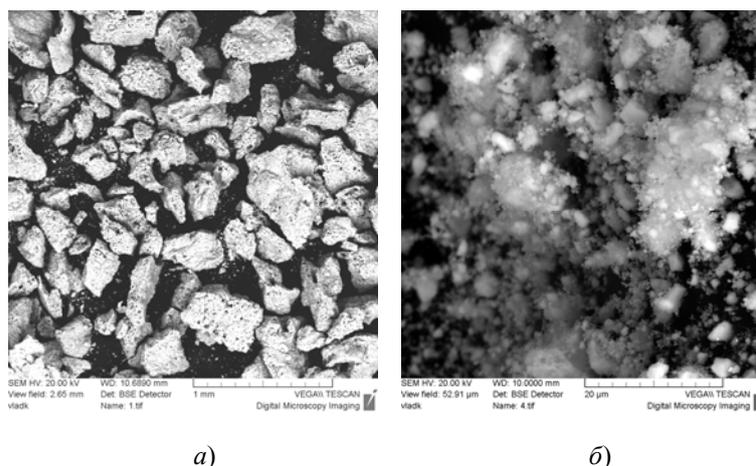
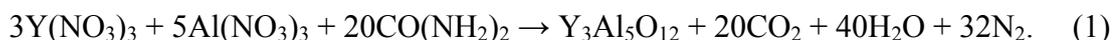


Рис. 2. Морфология порошков YAG:Ce, полученных методом горения:
a – порошок сразу после синтеза; *б* – после размолу в планетарной мельнице
 (сканирующий электронный микроскоп TESCAN, Чехия)

На первом этапе процесса синтеза образуются комплексные соединения между азотнокислыми солями и карбамидом, которые вскоре разлагаются с образованием оксидов иттрия и алюминия и с выделением большого количества газов и паров воды, далее происходит формирование соединения $Y_3Al_5O_{12}$, а суммарная реакция синтеза граната для безводных солей и карбамида в качестве горючего может быть представлена в следующем виде [11]:



Для уточнения природы физико-химических процессов, проходящих в реакционном сосуде при горении, был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) навески исходной смеси азотнокислых солей с карбамидом и ГМТА в виде геля, полученного после проведения процесса упаривания в термошкафу. Исследования проводили с помощью дериватографа Q-1500D (Паулик и Эрдей МОМ, Будапешт) в интервале температур 20–1000 °С.

На кривых потери массы при горении азотнокислых солей в смеси карбамида и ГМТА (рис. 3) имеется четыре ступени, границы которых можно определить на 120, 180, 300 и около 450 °С. На первом участке (20–120 °С) происходит удаление сорбированной воды (эндотермический процесс); на втором и третьем участке (180–280 °С) – распад карбамид-оксидных комплексов (эндотермический процесс); начинается экзотермическая реакция горения при 300 °С и далее проходит выгорание органики (350–450 °С). Масса образцов при этом резко уменьшается, а после 450 °С остается

практически неизменной, что доказывает отсутствие термических эффектов до температуры 1000 °С. Потеря массы гелевой смеси составляет более 90 %.

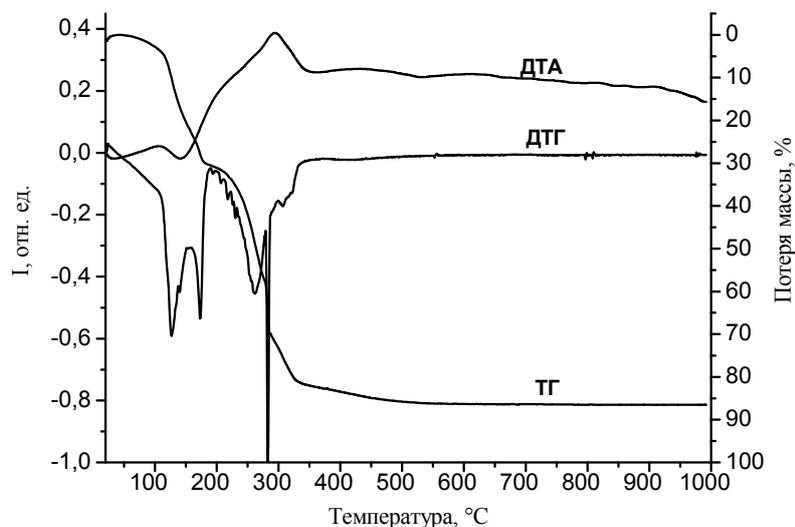


Рис. 3. ДТА процесса нагрева гелевой смеси азотнокислых солей, карбамида и ГМТА в интервале 20–1000 °С

Из анализа ИК-спектров порошков, полученных путем горения в муфельной печи (рис. 4), установлено, что в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, соответствующей вибрационным колебаниям групп O–H, как при температуре поджига, так и при всех температурах прокаливания пики гидроксидов практически отсутствуют, имеются только незначительные пики на 3770 см^{-1} , соответствующие остаточным группам OH⁻. Резкий пик поглощения при 2375 см^{-1} обусловлен, скорее всего, колебаниями связей C–O, принадлежащих соединениям углерода, формируемых при интенсивном выгорании органических компонентов и адсорбированных на пористых частицах граната. Причем эти пики остаются и при дальнейшей термической обработке, что доказывает их прочную связь с поверхностью частиц.

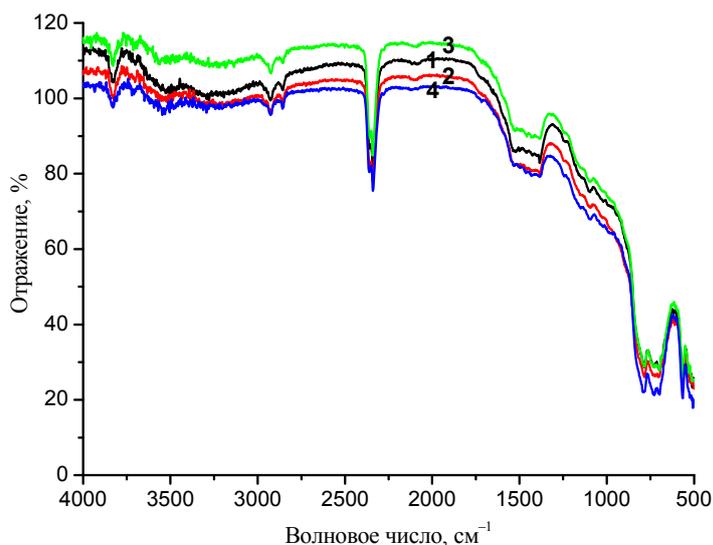


Рис. 4. ИК-спектры порошков, полученных методом горения в муфельной печи (1) и прокаленных в течение 1 ч при следующих температурах: 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С; 4 – 1200 °С

Колебания при 1320 и 1520 см^{-1} принадлежат, вероятно, карбонатам алюминия и иттрия и их интенсивность незначительно уменьшается при термообработке. Пики при 783, 505 и 438 см^{-1} характеризуют колебания металло-кислородных связей Al–O, в то время как максимумы на 706 и 567 см^{-1} характеризуют колебания Y–O, что доказывает формирование кристаллической фазы YAG непосредственно при горении с использованием смеси карбамида и ГМТА.

Из анализа ИК-спектров порошков, полученных путем горения смесей в СВЧ-печи установлено, что широкая полоса на 3200–3600 см^{-1} принадлежит вибрационным колебаниям групп O–H, адсорбированных на пористых частицах граната, полосы на 1500–1700 см^{-1} связаны с ассиметричными колебаниями CH_2 групп, а полосы на 1600–1800 см^{-1} и 1570–1380 см^{-1} принадлежат ассиметричным и симметричным колебаниям групп NO_3^- , соответственно. Отсюда следует, что для повышения качества порошков требуется дополнительная термическая обработка для удаления адсорбированных газов.

Для определения фазового состава исследуемых образцов и условного диаметра получаемых частиц применен рентгенофазовый анализ (РФА) с помощью дифрактометра ДРОН-7 с выводом дифрактограмм на компьютер и каталога стандартных карточек для анализа основных и загрязняющих кристаллических фаз экспериментальных образцов. Дифрактограмма образца порошка YAG:Ce, полученного горением в смеси «нитраты – карбамид – ГМТА – ПЭГ» в СВЧ-печи, приведена на рис. 5.

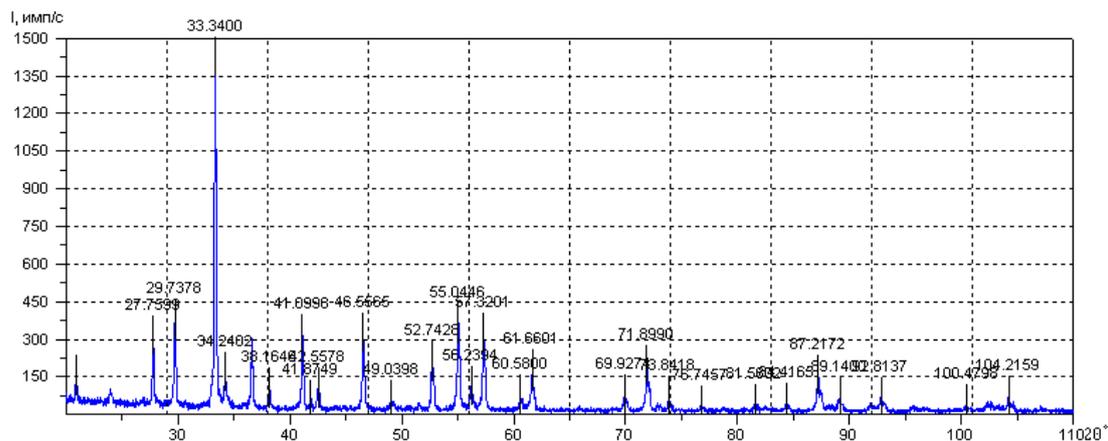


Рис. 5. Дифрактограмма YAG:Ce, ПЭГ – СВЧ-обработка

Средний размер области когерентного рассеяния частиц (условный диаметр D) определен по величине уширения рентгенографических максимумов (расчет по формуле Шеррера [12]):

$$D(\lambda) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (2)$$

где D – диаметр наночастицы, нм; β – ширина рентгеновского максимума на полувысоте (радиан); λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ для $\text{CuK}\alpha$); k – коэффициент формы частиц (для сферических частиц обычно $k \approx 0,9$).

Исходя из сравнения основного пика дифракции для интервала максимального угла дифракции $2\Theta = 32,9\text{--}33,7^\circ$, было установлено, что ширина рентгеновского максимума β для указанного диапазона на полувысоте, выраженная в радианах, составляет

$\beta_1 = \Delta(2\Theta) \approx (0,17^\circ \cdot 3,14/180 = 0,00295$ (для порошка YAG:Ce – карбамид + ПЭГ, СВЧ-обработка) и $\beta_2 = \Delta(2\Theta) \approx (0,2^\circ \cdot 3,14)/180 = 0,00349$ (для порошка YAG:Ce – карбамид + ПЭГ, муфель, обработка на воздухе при $T = 650^\circ\text{C}$, 1 ч). Подставляя полученные значения в формулу для $D(\lambda)$, имеем: $D_1 \approx 50,3$ нм – для порошка YAG:Ce при СВЧ-обработке геля и $D_2 \approx 45,3$ нм – для порошка YAG:Ce при термообработке в муфельной печи при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Данные анализа РФА-спектров говорят о том, что в обоих случаях в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ пространственной группы $Ia\bar{3}d$ кубической сингонии (карточка PDF № 33–40 по каталогу JCPDS–1996), а пик на $34,2138^\circ$ принадлежит примесной фазе иттрий-алюминиевого перовскита YAlO_3 (карточка PDF № 16–219 по каталогу JCPDS–1996), которая формируется при неполном прохождении реакции синтеза $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при недостатке ионов кислорода, либо недостаточном времени протекания процесса синтеза, причем при отжиге на воздухе в результате увеличения времени термообработки на максимальной температуре (650°C , 1 ч) происходит рост фазы основного материала в виде поликристаллов сложного стехиометрического состава с уменьшением средней дисперсии их размеров примерно на 24 % (по сравнению с порошком YAG:Ce, сформированным на воздухе, при СВЧ-обработке). Выдержка на максимальной температуре (оценочно около 1200°C) составляла не более 1–2 мин, на что косвенно указывает смещение максимума основного пика дифракции в области $2\Theta = 32,9\text{--}33,7^\circ$ на $\Delta(2\Theta) \approx 0,04^\circ$ – в сторону меньших углов для порошка YAG:Ce, отожженного на воздухе при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Известно [13], что ион Ce может находиться в подрешетке Y_2O_3 , частично замещающая ионы иттрия в 3- и 4-зарядовом состоянии. Однако ион Ce^{4+} является оптически неактивным и не формирует соответствующих энергетических уровней. Ион Ce^{3+} имеет только один электрон в $4f$ состоянии. Основное состояние иона Ce^{3+} находится на уровнях $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ с разницей энергий около 2200 см^{-1} . Следующий, более высокий уровень обусловлен $5d$ состоянием и $4f\text{--}5d$ переходами, которые являются спин-разрешенными. Состояние $5d$ обусловлено кристаллическим полем и, таким образом, в спектре возбуждения может находиться три полосы поглощения иона Ce^{3+} , локализованных на 225, 345 и 450 нм. Это происходит вследствие того, что ионы Ce^{3+} занимают октаэдрические положения в сильном кристаллическом поле O^{2-} в матрице кристалла YAG. Полоса 400–500 нм является самой интенсивной в спектре возбуждения люминофора YAG:Ce и, по сути, является основной для использования синего излучения светодиода на основе GaN, полоса излучения которого находится в диапазоне 400–480 нм. В спектре излучения люминофора YAG:Ce широкая полоса между 500 и 700 нм соответствует в максимуме яркому желто-зеленому излучению, что вместе с синим излучением светодиода создает ощущение белого света.

Спектры люминесценции порошкообразных образцов регистрировались методом синхронного детектирования на экспериментальной установке на базе комплекса СДЛ-2 и системы фазово-чувствительного детектирования SRS83. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу с набором стеклянных фильтров, излучающих в спектральном диапазоне 300–650 нм. На входе монохроматора, анализирующего излучение люминесценции, был установлен стеклянный фильтр, отсекающий возбуждающее излучение. Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились с фильтром ($\lambda_{\text{возб}} = 450\text{ нм}$) при комнатной температуре.

Порошки $YAG:Ce^{3+}$, синтезированные методом горения с использованием смеси нитратов иттрия, алюминия и церия, при возбуждении синим светом люминесцируют в диапазоне 470–720 нм с центром на 520 нм (желто-зеленое излучение). На рис. 6 приведены спектры люминесценции в зависимости от температуры прокаливания.

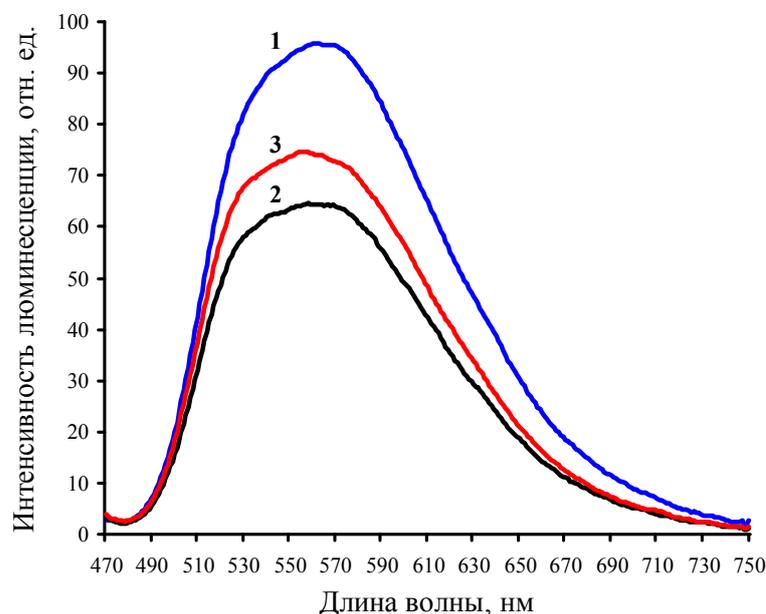


Рис. 6. Спектры люминесценции порошкообразных образцов $YAG:Ce$, полученных методом горения в зависимости от температуры прокаливания: 1 – 650 °C; 2 – 900 °C; 3 – 1000 °C

Рассмотрев рис. 6, можно констатировать, что увеличение температуры обработки порошка $YAG:Ce^{3+}/Ce^{4+}$ в интервале 650–1100 °C в воздушной среде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, особенно это явно видно для температуры 900 °C (примерно в 2 раза). Связано это, по-видимому, с ростом доли ионов Ce^{4+} в подрешетке оксида иттрия и, соответственно, с уменьшением доли ионов Ce^{3+} , который является ответственным за желто-зеленую люминесценцию в интервале длин волн 530–590 нм (рис. 6, кривая 2). Однако при повышении температуры прокаливания до 1100 °C происходит процесс упорядочивания кристаллической структуры, рост кристаллов, уменьшение их удельной поверхности, удаление летучих примесей, что и приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Заключение

Таким образом, при получении порошка $YAG:Ce^{3+}$ методом горения в смеси карбамида и ГМТА развивается температура, достаточная для синтеза соединения $Y_3Al_5O_{12}$ и вхождения ионов церия в структуру граната, а слабо восстановительная среда, возникающая при горении органической смеси в азотнокислых солях, способствует формированию ионов Ce^{3+} .

Литература

1. Kitai, A. Luminescent Materials and Applications / A. Kitai. – John Wiley&Sons, Ltd. – 2008. – 374 p.
2. Подденежный, Е. Н. Классификация способов получения ультрадисперсных оксидных порошков (обзор) / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2003. – № 1. – С. 21–28.

3. Shionoya, S. Phosphor Handbook / S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto // CRC Press Laser and Optical Science and Technology. 2nd ed. – 2006. – 1018 p.
4. Particle Size Effect on the Packaging Performance of YAG:Ce Phosphors in White LEDs / S. C. Huang [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2009. – Vol. 6, № 4. – P. 465–469.
5. Synthesis and Characterization of YAG:Ce³⁺ LED Nanophosphors / D. Jia [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2007. – Vol. 154, № 1. – P. J1–J4.
6. Preparation of nonaggregation YAG-Ce phosphor particles by spray pyrolysis / Y. C. Kang [et al.] // Journal of Aerosol Science. – 1998. – Vol. 29, № 2. – P. S911–S912.
7. Pan, Y. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor / Y. Pan, M. Wu, Q. Su // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. 106, № 3. – P. 251–256.
8. Sol-gel based YAG:Ce³⁺ powders for applications in LED devices / A. Potdevin [et al.] // Physica Status Solidi: Current Topics in Solid State Physics. – 2007. – Vol. 4, № 1. – P. 65–69.
9. Mukasyan, A. S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31, № 2. – P. 1789–1795.
10. Наноструктурированные люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната для дискретных фотолюминесцентных преобразователей светодиодных осветительных приборов / А. О. Добродей [и др.] // Перспективные материалы. – 2013. – № 1. – С. 19–22.
11. Microwave induced solution combustion synthesis of nano-sized phosphors / Z. Chen [et al.] // Journal of Alloys and Comp. – 2009. – Vol. 473, № 1–2. – P. 13–16.
12. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 26–36.
13. Blasse, G. Luminescent Materials / G. Blasse, B. C. Grabmaier. – Springer-Verlag : Berlin ; New York. – 1994. – 235 p.

Получено 17.05.2016 г.