

СЕКЦИЯ 2 СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 621.9.011:517.962.1

ВЛИЯНИЕ СОЛЕГИРУЮЩИХ ИОНОВ ЦЕРИЯ, ЛАНТАНА И ГАДОЛИНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Е. Н. Подденежный, Н. Е. Дробышевская, А. А. Бойко,
О. В. Давыдова, А. Д. Лёвкина

*Гомельский государственный технический университет
имени П. О. Сухого, Республика Беларусь*

В настоящее время широкое применение получили светодиодные источники света, основой которых является кристаллическая структура GaN на сапфире, генерирующая синее излучение и покрытая желтым люминофором на основе иттрий-алюминиевого граната, излучение которой для глаза воспринимается как белый свет [1, 2]. Преимущества тонкодисперсных порошков в конструкциях мощных светодиодов и светопреобразователей связаны с меньшим рассеянием света на малых частицах люминофора, уменьшением расхода люминофора и его однородным распределением в компаунде. Важным также является возможность введения солегирующих добавок в состав люминофора, позволяющих произвести сдвиг излучения в красную область спектра для смещения видимого излучения в сторону более «теплого», комфортного для глаза света. С целью изучения влияния солегирующих ионов церия, лантана или гадолия на сдвиг спектрально-люминесцентных характеристик иттрий-алюминиевого граната в «красную сторону спектра» разработана методика термохимического синтеза сложного иттрий-алюминиевого соединения, содержащего два солегирующих иона.

Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с фильтром при комнатной температуре.

Методика синтеза солегированного YAG для получения порошка химического состава $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}:La/Gd$ следующая: реагенты в 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; 0,5 г $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 21,6 г карбамида CH_4N_2O , ЧДА, ГОСТ 6691-77 растворяли в 30,0 мл дистиллированной воды и добавляли в смесь 2,4 г гексаметилентетрамина (ГМТА) $(CH_2)_6N_4$ (ЧДА, содержание аминов 99,9 %, код CAS # 100-97-0). Размешивали смесь до полного растворения сухой массы. Полученный раствор ставили в термостойкой выпарительной чаше в термошкаф с температурой 80–100 °С и при помешивании концентрировали раствор до состояния вязкого геля (1,5–2 часа). Далее закрывали чашу алюминиевой фольгой, проделывали отверстия для выхода газов. Помещали эту чашу в другую, большего диаметра. Ставили в чаши в муфельную печь, нагретую до температуры 350 °С. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит бурная химическая реакция окисления-восстановления, инициируемая ГМТА, температура повышается до 1200–1300 °С. Далее прекурсор выдерживали в печи при

температуре 650 °С в течение 1 часа. За время выдержки удаляется остаточная вода, выгорают органические остатки. После остывания печи извлекали чашу, в которой формируется пенообразный продукт желтого цвета.

Размол спекшегося продукта проводили в планетарной шаровой мельнице Пульверизетте 5 (фирма Fritsch, Германия) в стаканах из диоксида циркония с шарами из диоксида циркония диаметром 10 мм (30 штук). Размол проводили в течение 10 минут.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают, что в процессе термохимической реакции формируется основная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ пространственной группы $Ia\bar{3}d$ кубической сингонии (карточка PDF № 33–40 по каталогу JCPDS–1996). Незначительный пик на 34,2138° принадлежит примесной фазе иттрий-алюминиевого перовскита – $YAlO_3$ (карточка PDF № 16–219 по каталогу JCPDS–1996), – которая, по-видимому, формируется при недостатке ионов кислорода в закрытом фольгой сосуде.

Средний размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Шеррера [3] дает значение $D \approx 45$ нм для $YAG:Ce$, полученного при обработке на воздухе при $T = 650$ °С в течение 1 часа. В связи с малыми концентрациями солигирующих ионов церия, лантана или гадолиния примеси в кристаллической структуре иттрий-алюминиевого граната не идентифицируются.

Порошки на основе $YAG:Ce^{3+}$, синтезированные методом горения, люминесцируют в диапазоне 470–720 нм при возбуждении синим светом ($\lambda = 455$ нм).

Легирование иттрий-алюминиевого граната ионами церия с добавлением гадолиния (Ce – 4,0 ат. %, Gd – 0,5 ат. %) позволяет сдвинуть спектр люминесценции $YAG:Ce$ в красную область (ширина полосы 500–750 нм) и тем самым получить излучение «теплого» белого света. Введение примеси La (0,25 – 0,5 ат. %) в виде азотнокислой соли приводит к появлению дополнительных пиков на длине волны 610 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм. Таким образом, при частичном прохождении синего излучения светодиода визуально создается ощущение «теплого» белого света за счет смешения цветов синего, желтого и красного. С другой стороны, ионы гадолиния в подрешетке оксида иттрия дают широкий спектр излучения со сдвигом в красную область, который при наложении на спектр иона Ce^{3+} (с максимумом на длине волны 550 нм) дает суммарную картину расширенного спектра в диапазоне 500–750 нм с центром на 575 нм, что также в сумме с синим создает визуальное ощущение «теплого» белого света. Дополнительная обработка (прокаливание) порошка $YAG:Ce, Gd$ в среде аргона при $T = 1100$ °С в течение 1 часа приводит к росту интенсивности люминесценции, скорее всего, за счет увеличения доли ионов Ce^{3+} в решетке YAG и уменьшения концентрации оптически не активных ионов Ce^{4+} , а также к дополнительному сдвигу кривой интенсивности люминесценции в красную область спектра.

На основы вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

– разработан термохимический метод получения сложно-легированных порошков иттрий-алюминиевого граната с использованием в азотно-кислых солей церия, лантана и гадолиния;

– изучены спектрально-люминесцентные характеристики наноструктурированного люминофора на основе иттрий-алюминиевого граната, полученного при прокаливании прекурсора при температуре 1100 °С и концентрации легирующей примеси церия Ce^{3+} на уровне 4,0 ат. %;

– легирование иттрий-алюминиевого граната ионами церия с добавлением гадолиния (Gd^{3+} 0,5 ат. %) позволяет сдвинуть спектр люминесценции $YAG:Ce$ в красную область (ширина полосы 500–750 нм), тем самым получить излучение «теплого» белого света;

– введение примеси La (0,25–0,5 ат. %) в виде азотнокислой соли приводит к появлению дополнительных пиков на длине волны 610 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм. Таким образом, при частичном прохождении синего излучения светодиода визуальное создается ощущение «теплого» белого света за счет смешения цветов синего, желтого и красного.

Литература

1. Kitai, A. Luminescent Materials and Applications / A. Kitai. – John Wiley & Sons, 2008. – 374 p.
2. White LEDs / W. J. Park [et al.] // Sol. St. Phen. – 2007. – Vol. 124–126. – P. 379–382.
3. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / А. К. Штольц [и др.]. – Екатеринбург, 2005. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/729/28729/files/ustu336.pdf>. – Дата доступа: 07.08.20.

УДК 621.865:004.896

ФОРМИРОВАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЬНОКОСТРЫ

Е. Н. Подденежный, Н. Е. Дробышевская, А. А. Бойко, О. В. Давыдова

*Гомельский государственный технический университет
имени П. О. Сухого, Республика Беларусь*

В последние годы актуальным стало создание композиционных материалов, полностью разрушаемых в природных условиях, на основе термопластичных биоразлагаемых полимеров, например, полимолочной кислоты (полилактида), поликапролактона, полигидроксиалконоата [1–3]. Такие материалы, используемые для создания для упаковки, одноразовой посуды, разлагаемые в природной среде, промышленном или домашнем компосте, должны соответствовать принятым стандартам (ISO 16929:2013, ГОСТ Р 57226–2016) и полностью дезинтегрироваться в течение 3–6 месяцев. Наполнение биоразлагаемых полимеров лигноцеллюлозными материалами природного происхождения, такими как древесная мука, солома, лузга злаковых культур и льнокостра, удешевляет полимерные композиции и позволяет значительно уменьшить длительность биоразложения и экологическую нагрузку на природу после их использования.

Таким образом, поиск дешевых природных наполнителей, решение проблем повышения биоразлагаемости подобных композитов с использованием новых биоразлагаемых матриц, а также задачи совмещения частиц наполнителя с полимерной основой остаются актуальными.

Для получения экспериментальных образцов биоразлагаемых материалов на основе полилактида, наполненного льнокострой, были использованы следующие исходные материалы:

- полилактид марки INGEO™ Вуорopolymer 3001D в виде гранулированного материала;
- поливиниловый спирт ПВС 16/1 (ГОСТ 10779–78);
- микротальк марки МТ-К, (ГОСТ 19284–79);
- полиэтиленгликоль ПЭГ-4000;
- льнокостра высушенная (Кормянский льнозавод, Гомельская область, Республика Беларусь).

Используемая в качестве биоразлагаемого наполнителя костра льняная – это одеревеневшие части льняных стеблей. Костра имеет следующий химический