

УДК 621.3.032

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РАЗЛИЧНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

**О. В. УРЕЦКАЯ, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ,
Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. О. ДОБРОДЕЙ**

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

Введение

В настоящее время во всем мире остро стоит проблема энергосбережения, уменьшения потребляемых материальных ресурсов и создания новых прорывных технологий на основе наноразмерных материалов. Одной из областей, где можно ожидать значительного сокращения потребляемой электроэнергии, является освещение. Светодиодные лампы и светильники считаются наиболее перспективными световыми приборами. Современные белые светодиоды, применяемые для освещения, состоят из чипа, излучающего в синей области спектра, изготовленного на основе эпитаксиальной структуры InGaN, выращенной на сапфировой подложке, и нанесенного на его поверхность компаунда, состоящего из желтого люминофора, органической основы и стабилизирующих добавок. Такой чип вместе с люминофором излучает свет, который глазом воспринимается как белый. Чаще всего в качестве люминофора используются микроразмерные порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия. В Республике Беларусь производство люминесцентных материалов для светодиодных приборов не налажено, поэтому поиск и исследование импортозамещающих люминесцентных материалов, а также новых способов их получения является актуальным.

Методы получения порошкообразного YAG:Ce основаны на твердотельной реакции между оксидами иттрия, алюминия и церия [1]; известны различные варианты метода соосаждения [2]–[4], а также золь-гель процесса [5]–[6]. Метод прямой реакции синтеза обычно используют для промышленного производства иттрий-алюминиевого граната, активированного церием. Однако для осуществления реакции синтеза требуются высокие температуры (выше 1600 °С) и длительное время проведения реакции (несколько часов). Методы соосаждения плохо поддаются тиражированию в промышленных масштабах, требуют много последовательных технологических операций и экологически небезопасны.

Одним из быстро развивающихся и перспективных методов получения ультрадисперсных порошков люминесцирующего YAG, легированного ионами церия, является низкотемпературный золь-гель процесс с последующим горением и термообработкой получаемого прекурсора в воздушной среде при температурах, не превышающих 1300 °С [7].

Для получения наноструктурированных порошков YAG:Ce применяют метод горения азотнокислых солей в различных восстановителях – лимонной кислоте, мочеvine [8]–[9].

Цель настоящей работы – поиск новых методик получения люминофоров для светодиодных приборов, исследование их структурных, физико-химических и спектрально-люминесцентных характеристик.

Методика процесса синтеза

В данной работе приводится новая схема (рис. 1) формирования ультрадисперсных порошкообразных материалов на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия путем осуществления термохимической реакции горения, в которой в качестве восстановителя используется уксусная кислота или сахароза, а в качестве окислителя выступают азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия.

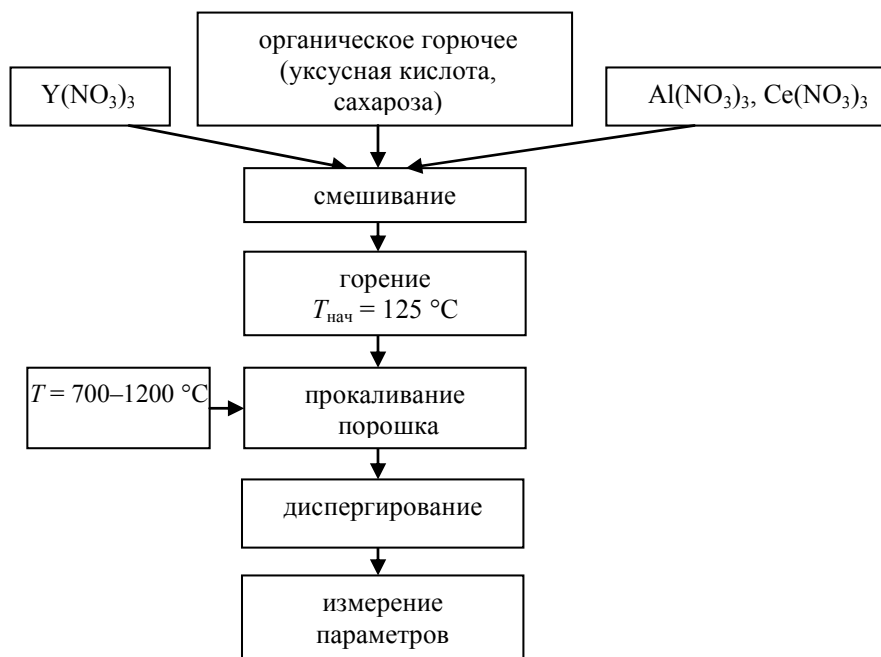
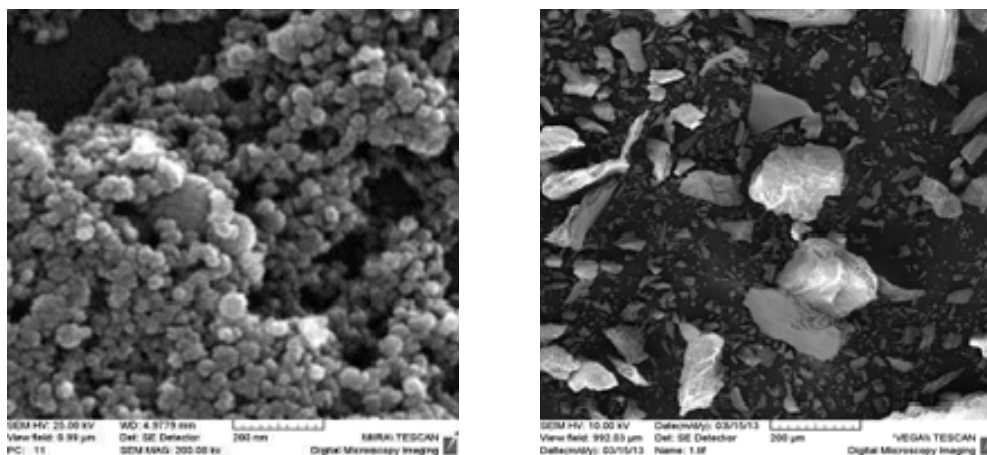


Рис. 1. Схема получения порошка YAG:Ce методом горения

Методика процесса синтеза заключается в смешивании расчетных количеств $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с раствором сахарозы или уксусной кислоты до состояния однородной смеси. Далее следует термообработка при температуре 125 °С в термостойком стакане, в сушильном шкафу. Из смеси быстро испаряется вода, образуется гель и происходит бурная химическая реакция горения. Полученный вспененный прекурсор подвергается термообработке на воздухе в муфельной печи при температуре 700–1200 °С.

Основная часть

В процессе горения с использованием азотнокислых солей иттрия, алюминия и церия в смеси с сахарозой и с последующей термообработкой на воздухе при температурах 1100–1200 °С формируются наноструктурированные порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, с формулой $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0,02–0,06$), ярко-желтого цвета, с насыпной плотностью $\rho = 12–50$ г/л с выходом по твердой фазе около 90 % (рис. 2, а). В то же время при использовании в качестве горючего уксусной кислоты при тех же условиях получают порошки более плотные, с крупнозернистой структурой, состоящие из сросшихся кристаллитов в виде агломератов с размерами 10–200 мкм и с насыпной плотностью $\rho = 200–250$ г/л (рис. 2, б).



а)

б)

Рис. 2. РЭМ-изображение частиц YAG:Ce, полученных:
 а – с использованием сахарозы в качестве горючего ($T_{\text{обр}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$);
 б – методом горения в уксусной кислоте ($T_{\text{обр}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

На рис. 3 представлены кривые комплексного термического анализа прекурсоров граната, синтезированных методом горения в сахарозе.

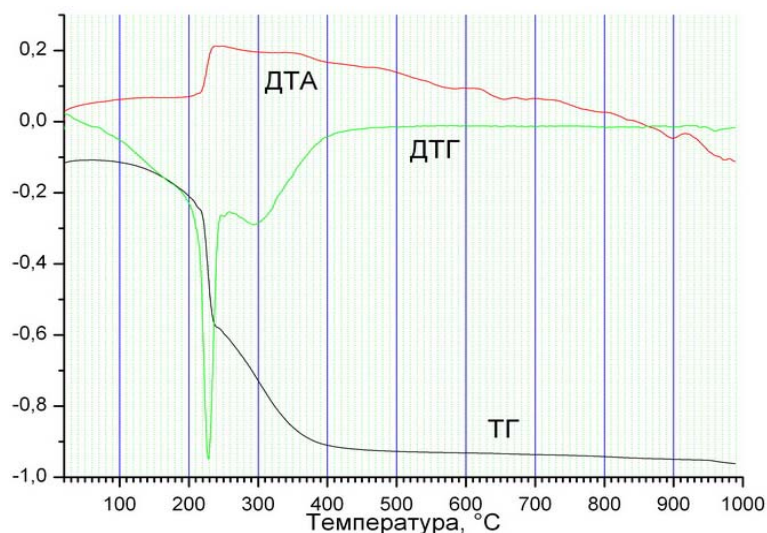


Рис. 3. Кривые ДТА и ДТГ прекурсора YAG:Ce, синтезированного методом горения азотнокислых солей в сахарозе

На кривых потери массы имеются четыре ступени, границы которых можно определить по кривым ДТГ. На первом участке потери массы в температурном интервале 20–200 °С происходит медленное удаление сорбированной воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом, на втором участке (200–400 °С) – удаление азотнокислых остатков (резкий пик – на 220 °С) и выгорание органических примесей (300–400 °С). Масса образцов при этом уменьшается, а изменение скорости потери массы происходит при температуре около 400 °С, что обусловлено, по-видимому, огрублением и уплотнением структуры частиц. При 780–900 °С происходит образование кристаллической фазы, и, наконец, при 900 °С наблюдается рост кристаллов (слабый экзотермический эффект) с незначительной потерей массы за счет удаления остаточных гидроксид- и азотсодержащих компонентов.

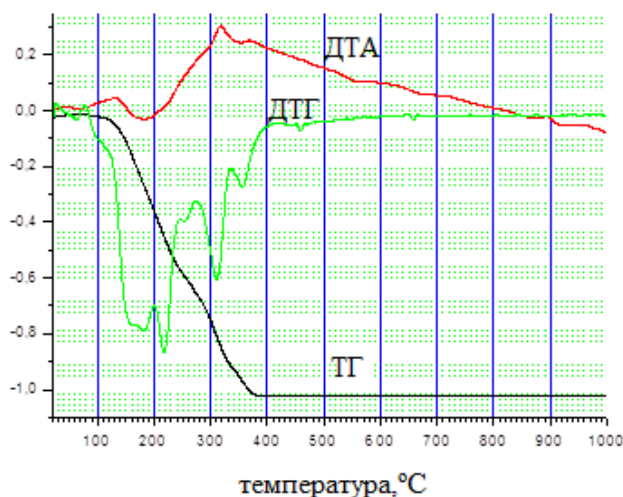


Рис. 4. Кривые ДТА и ДТГ порошков YAG:Ce, полученных методом горения в уксусной кислоте

На кривых потери массы при горении азотнокислых солей в уксусной кислоте, в отличие от горения в сахарозе, имеется только две ступени, границы которых можно определить на 150 °С и около 400 °С. На первом участке в температурном интервале 20–120 °С происходит удаление сорбированной воды, на втором участке (150–380 °С) – удаление азотнокислых остатков (резкий пик – на 220 °С) и выгорание органических примесей (300–400 °С). Масса образцов при этом резко уменьшается, а после 400 °С остается практически неизменной, что доказывает отсутствие каких-либо термических эффектов до температуры 880 °С. При 900 °С отмечается слабый экзотермический эффект без потери массы, что говорит о завершении структурных изменений в порошке и формировании фазы граната при более низкой температуре, чем при использовании сахарозы в качестве горючего.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 5) и рентгенофазового анализа (рис. 6) подтверждают формирование кристаллической фазы граната $Y_3Al_5O_{12}$ с сахарозой в качестве восстановителя при температуре около 900 °С.

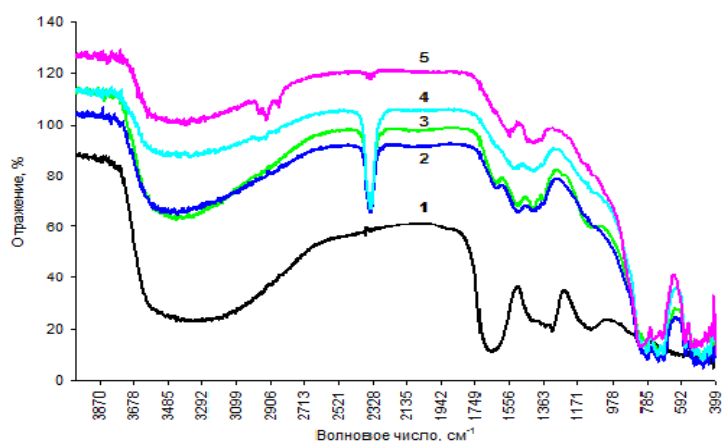


Рис. 5. ИК-спектры порошкообразных образцов иттрий-алюминиевого граната, полученного методом горения в зависимости от температуры прокаливания (длительность прокаливания – 1 ч): 1 – 200 °С; 2 – 700 °С; 3 – 900 °С; 4 – 1100 °С; 5 – 1200 °С

На спектральных кривых хорошо видны полосы поглощения, соответствующие органическим компонентам смеси, нитратам, воде и гидроксидным группам. ИК-

спектры образцов, прокаленных при 200 и 700 °С, содержат интенсивные полосы, соответствующие колебаниям свободной воды, гидроксидных групп OH^- (3500 и 1600 см^{-1}) и нитрогруппы N-O ($1400\text{--}1370 \text{ см}^{-1}$). При этом полосы колебаний связей Al-O , Y-O и Ce-O появляются только при обжиге до температуры 900 °С. Образцы, обработанные при 1100 °С, характеризуются только полосами поглощения при 789 (колебания связей Al-O), 723, 569, 478 (Y-O), 693 и 513 (Ce-O) см^{-1} , типичными для соединений данного класса. Полоса, обусловленная колебаниями свободной воды, исчезает при 700 °С, а гидроксидных групп OH^- при прокаливании в диапазоне 900–1200 °С значительно уменьшается и практически исчезает в случае термообработки при 1200 °С. Резкий пик поглощения при 2300 см^{-1} обусловлен колебаниями связи C-O , формируемых при интенсивном выгорании органических компонентов (сахарозы) и окончательно исчезает при прокаливании на 1200 °С, что связано с окислением органики и полным удалением примеси углерода при термообработке на воздухе.

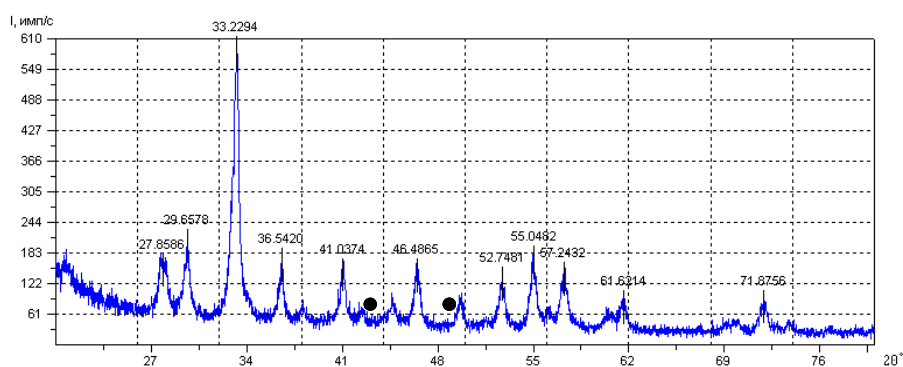


Рис. 6. Дифрактограмма прекурсора YAG, получаемого методом горения в сахарозе и прокаленного на воздухе при температуре 900 °С (точкой обозначены рефлексы кристаллической фазы YAlO_3)

Пик поглощения при 2300 см^{-1} , обусловленный колебаниями связи C-H , формируемый при интенсивном выгорании органических компонентов при использовании сахарозы, практически отсутствует при прокаливании прекурсора, полученного методом горения в уксусной кислоте при температуре 1100 °С в течение 3 ч в воздушной среде (рис. 7). Отсутствие загрязнения примесями углерода способствует более интенсивной люминесценции таких порошков.

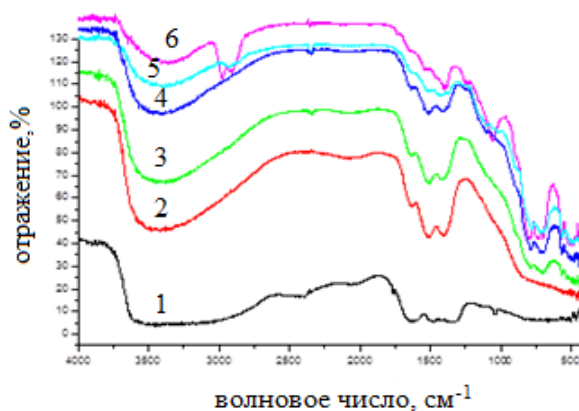


Рис. 7. ИК-спектры порошкообразных образцов иттрий-алюминиевого граната, полученного методом горения в уксусной кислоте, в зависимости от температуры прокалывания (длительность прокалывания – 1 ч): 1 – 175 °С; 2 – 700 °С; 3 – 900 °С; 4 – 1000 °С; 5 – 1100 °С; 6 – 1280 °С

Удельная поверхность порошков иттрий-алюминиевого граната в значительной степени зависит от способа получения и температуры прокаливания (таблица). Максимальная удельная поверхность порошков, полученных методом горения в сахарозе, экспоненциально увеличивается с ростом температуры прокаливания, что связано с удалением с поверхности агломератов адсорбированных слоев воды, гидроксидов и остатков органики, и достигает максимума при температуре около 1000 °С (31 м²/г), далее начинает снижаться, что связано с формированием кристаллической решетки граната, ростом нанокристаллов и упорядочиванием их структуры (10,0 при 1200 °С). Удельная поверхность порошков, получаемых горением в уксусной кислоте, наибольшая при температуре прокаливания 700 °С (96 м²/г), далее начинает снижаться, а при температуре 1200 °С демонстрирует наименьшее значение (2,8 м²/г), что свидетельствует о более упорядоченной структуре и формировании плотных микрокристаллических порошков.

Удельная поверхность порошков иттрий-алюминиевого граната

Температура, °С	Удельная поверхность YAG:Ce, полученного методом горения в сахарозе, м ² /г	Удельная поверхность YAG:Ce, полученного методом горения в уксусной кислоте, м ² /г
200	0,6	<1
700	1,1	96
900	17	39
1000	31	13
1100	8,7	4,6
1200	10	2,8

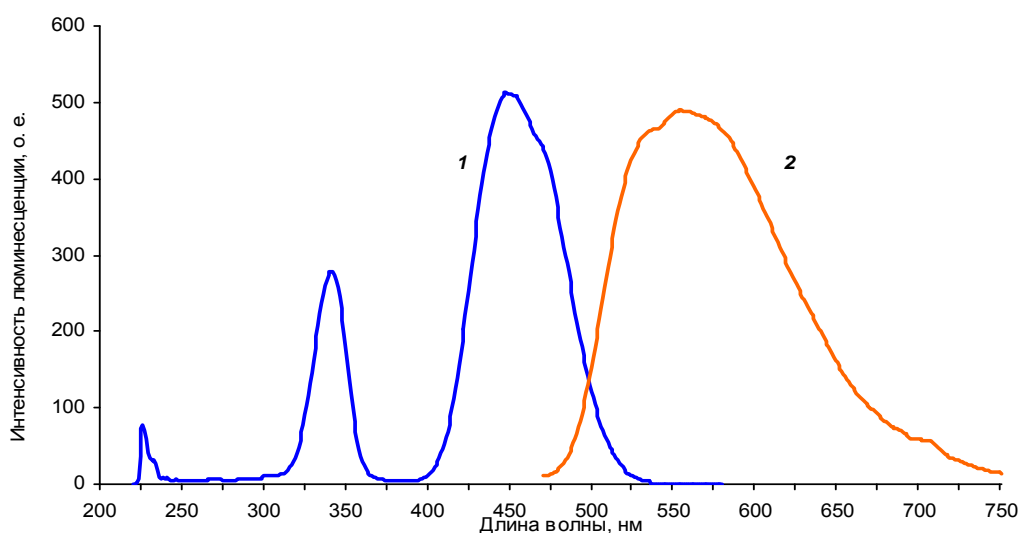


Рис. 8. Спектры люминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2) порошков иттрий-алюминиевого граната, полученных методом горения в сахарозе и прокаленных при температуре 1200 °С

Порошки на основе YAG: Ce³⁺, синтезированные методом горения в сахарозе и уксусной кислоте при возбуждении синим светом, люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470–720 нм. Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с филь-

ром ($\lambda = 455$ нм). На рис. 8 приведены спектры возбуждения и спектры люминесценции образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием.

Трехвалентный ион Ce 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–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 (рис. 8). Это происходит вследствие того, что ионы Ce^{3+} занимают октаэдрические положения в сильном кристаллическом поле O^{2-} в матрице кристалла YAG. Полоса на 225 нм обычно является слабой вследствие самого верхнего 5d состояния Ce^{3+} в YAG внутри зоны проводимости матрицы и, таким образом, возбуждение на этих уровнях приводит, в основном, к изменению спектра люминесценции [10].

Полоса от 400 до 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 полоса расположена между 500 и 700 нм и соответствует яркому желтому или желто-зеленому излучению, что вместе с синим излучением светодиода создает ощущение белого света (квазибелое излучение).

Заключение

1. Разработана новая схема формирования ультрадисперсных порошкообразных материалов на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия путем осуществления термохимической реакции горения, в которой в качестве восстановителя используется сахароза или уксусная кислота, а в качестве окислителя выступают азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия.

2. В процессе горения с использованием азотнокислых солей иттрия, алюминия и церия в смеси с сахарозой и с последующей термообработкой на воздухе при температурах 1100–1200 °C формируются наноструктурированные порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, с химической формулой $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0,02\text{--}0,06$), ярко-желтого цвета, с насыпной плотностью $\rho = 12\text{--}50$ г/л. В то же время при использовании в качестве горючего уксусной кислоты при тех же условиях получают порошки более плотные, с крупнозернистой структурой, состоящие из сросшихся кристаллитов в виде агломератов с размерами 10–200 мкм и с насыпной плотностью $\rho = 200\text{--}250$ г/л.

3. Порошки на основе YAG: Ce^{3+} , синтезированные методом горения в сахарозе и уксусной кислоте, при возбуждении синим светом люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470–720 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм).

Литература

1. Zhang, Qi-wu. Mechanochemical solid reaction of yttrium oxide with alumina leading to the synthesis of yttrium aluminum garnet / Qi-wu Zhang, F. Saito // J. Powder Technology. – 2003. – № 129. – P. 86–91.
2. Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}$ nano-powder by coprecipitation method / G. G. Xu [et al.] // J. Materials Letters. – 2006. – Vol. 60, № 7. – P. 962–965.
3. Preparation and characterization of YAG nano-powder by coprecipitation method / J. Su [et al.] // J. Materials Research Bulletin. – 2005. – Vol. 40, № 8. – P. 1279–1285.
4. Tong, S. H. Synthesis of YAG powder by alcohol-water coprecipitation method / S. H. Tong, T. S. Lu, W. Guo // J. Materials Letters. – 2007. – Vol. 61, № 21. – P. 4287–4289.

5. Preparation of YAG fine powder by sol-gel methods with inorganic precursor / J. W. Wang [et al.] // J. Rare Metal Materials and Engineering. – 2004. – № 33. – P. 137–140.
6. Nonhydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG / E. J. Nassar [et al.] // J. Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42, № 7. – P. 2244–2249.
7. Формирование наноструктурированных частиц иттрий алюминиевого граната, активированного церием, методом горения / Е. Н. Подденежный [и др.] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 63–67.
8. Chyng, B-J. Synthesis of yttrium aluminium garnet powder by a citrate gel method / B-J. Chyng, J-Y. Park, S-M. Sim // Journal of Ceramic Processing & Research. – 2003. – Vol. 4, №3. – P. 145–150.
9. Preparation of YAG:Ce³⁺ phosphor by sol-gel low temperature combustion method and its luminescent properties / Y. Xing-Luang [et al.] // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 18. – P. 648–653.
10. О механизме люминесценции ИАГ, активированного церием / В. В. Пологрудов [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1985. – Т. 59, № 3. – С. 677–680.

Получено 29.05.2013 г.