

УДК 546.62

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, СОАКТИВИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ И СЕРОЙ

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

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

Изучен новый метод формирования ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, солегированного церием и серой, путем термохимического синтеза (горения). Размеры частиц $Y_3Al_5O_{12} : Ce, S$ для порошка, синтезированного в смеси тиокарбамида и гексаметилентетрамина, составляют 14 нм–0,47 мкм в зависимости от температуры прокаливания. Показано, что полученные материалы, синтезированные методом горения, обладают яркой желто-зеленой люминесценцией с максимумом на длине волны 560 нм при возбуждении при $\lambda = 440$ нм, а интенсивность люминесценции зависит от температуры прокаливания и состава газовой среды.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, иттрий-алюминиевый гранат, ионы церия, ионы серы, термохимический синтез.

THERMOCHEMICAL SYNTHESIS OF ULTRA-DISPERSED POWDERS OF YTTRIUM-ALUMINUM GARNET, CO-ACTIVATED WITH CERIUM AND SULFUR

**E. N. PODDENEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOIKO,
O. V. DAVYDOVA**

*Educational Institution “Sukhoi State Technical University
of Gomel”, the Republic of Belarus*

The article shows a new method of forming ultra-dispersed powders of yttrium-aluminum garnet, salted with cerium and sulfur, by thermochemical synthesis (combustion). The particle sizes of $Y_3Al_5O_{12} : Ce, S$ for the powder synthesized in the mixture of thiocarbamide and hexamethylenetetramine are 14 nm–0.47 μ m depending on the calcination temperature. It has been shown that the obtained materials synthesized by the combustion method have bright yellow-green luminescence with a maximum at a wavelength of 560 nm at excitation at $\lambda = 440$ nm, and the intensity of luminescence depends on the calcination temperature and the composition of the gas medium.

Keywords: ultra-dispersed powders, yttrium-aluminium garnet, cerium ions, sulfur ions, thermochemical synthesis.

Введение

В последнее время светодиодные (СД) лампы все шире используются в системах промышленного и бытового освещения [1]. Основой излучающей части СД светильника является полупроводниковая структура InGaN, генерирующая синий свет и покрытая желтым люминофором, излучение которой суммарно воспринимается как белый свет [2]. В качестве желтого люминофора чаще всего используются микрокристаллические порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами

церия $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ (YAG : Ce), распределенные равномерно в полимерном компаунде [3]. Метод промышленного получения порошка граната является энергос затратным (температура синтеза – около 1600 °С в восстановительной среде), требует длительного размола и рассева агломератов до частиц нужного размера [4]. Разрабатывается несколько альтернативных методов получения порошков люминофоров: осаждение из растворов, золь-гель процесс, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), варианты которого отличаются использованием различных видов горючего [5].

Ранее было установлено, что введение ионов серы в состав оксидных кристаллических люминофоров позволяет значительно увеличить интенсивность люминесценции, повысить их энергоэффективность [6], [7]. Однако методы получения оксисульфидных люминофоров путем горения до сих пор в научной литературе не описаны.

Целью настоящей работы является установление влияния метода синтеза, состава реакционной смеси и термических обработок на морфологию, структуру и люминесцентные характеристики порошков иттрий-алюминиевого граната, солегированного церием и серой.

Материалы и методы исследований

Для синтеза YAG : Ce, S методом термохимического синтеза (горения) в качестве исходных ингредиентов были использованы: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ЧДА, ГОСТ 3757-75; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4081-84; тиокарбамид CH_4N_2S , ЧДА, ГОСТ 6344-73; гексаметилентетрамин (ГМТА) $(CH_2)_6N_4$, ГОСТ 1381-73.

Величину удельной поверхности синтезированных порошков $S_{уд}$ измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона. Размер частиц оценивали по формуле $d = 6/(\rho S_{уд})$ [8], где ρ – плотность YAG : Ce (4,56 г/см³). ИК-спектры диффузного отражения порошков в интервале 4000–400 см⁻¹ регистрировали с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet Nexus FT-IR (соотношение «образец : KBr = 1 : 9»). Фазовый состав изучали на автоматическом рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» (Россия) в излучении медного анода с никелевым фильтром. Термическую деструкцию образцов исследовали в условиях атмосферного воздуха с помощью дериватографа Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Для изучения морфологии и распределения частиц по размерам использовали растровый электронный микроскоп TESCAN (Чехия). Спектры люминесценции полученных порошков регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2 при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с фильтрами.

Экспериментальная часть

Для процесса синтеза оксидных порошков термохимическим методом был предложен и разработан вариант процесса с использованием в качестве комплексного горючего смеси азотсодержащих органических соединений – тиокарбамида и гексаметилентетрамина. При применении смешанного горючего удалось объединить в одном процессе этапы инициирования реакции, удаление органических примесей, свободной и связанной воды и формирование кристаллической структуры без извлечения промежуточных продуктов.

Данные по удельной поверхности порошкообразных образцов после их размола и прокаливании в интервале 700–1200 °С, а также условный диаметр частиц, рассчитанный на основе полученных данных, приведены в таблице.

Удельная поверхность порошков и условный диаметр частиц в зависимости от температуры прокаливания при использовании комплексного горючего «тиокарбамид – ГМТА»

Температура прокаливания T , °С	Удельная поверхность синтезированных порошков $S_{уд}$, м ² /г	Условный диаметр частиц d , нм
700	96,0	14,0
900	39,0	34,0
1100	4,6	288,0
1200	2,8	474,0

Исходя из данных таблицы можно видеть, что оценочные размеры частиц, формируемых при горении в смеси тиокарбамида и ГМТА, находятся в области нано- и микроразмеров (от 14 нм до 0,47 мкм в зависимости от температуры прокаливания). При термообработке с поверхности агрегатов удаляются адсорбированные газы и гидроксильные группы, а при дальнейшем нагреве происходит рост частиц за счет их припекания друг к другу.

Синтез легированного церием серосодержащего иттрий-алюминиевого граната с использованием азотнокислых солей иттрия и европия при горении азотнокислых солей в комплексном горючем изучали также методами дериватографии (рис. 1). На кривых потери массы (ДТГ, ДТА) при горении азотнокислых солей в смеси тиокарбамида и ГМТА имеются три ступени, границы которых можно определить в пределах 350, 550 и 950 °С. На первом участке в температурном интервале 20–120 °С происходит удаление свободной и сорбированной воды, далее – удаление азотнокислых остатков, что происходит примерно до 300 °С. Процесс горения с экзотермическим эффектом проходит при 300–550 °С с выделением большого количества тепла и газовых примесей, после чего масса навески резко уменьшается, после 600 °С масса продолжает уменьшаться до температуры приблизительно 900 °С за счет удаления связанных газовых остатков и гидроксидов. Формирование кристаллической фазы $Y_3Al_5O_{12}$ происходит, по-видимому, при 920 °С (экзотермический пик на кривой ДТА), а завершение структурных изменений в порошке отмечено при 920–930 °С (пик на кривой ДТГ).

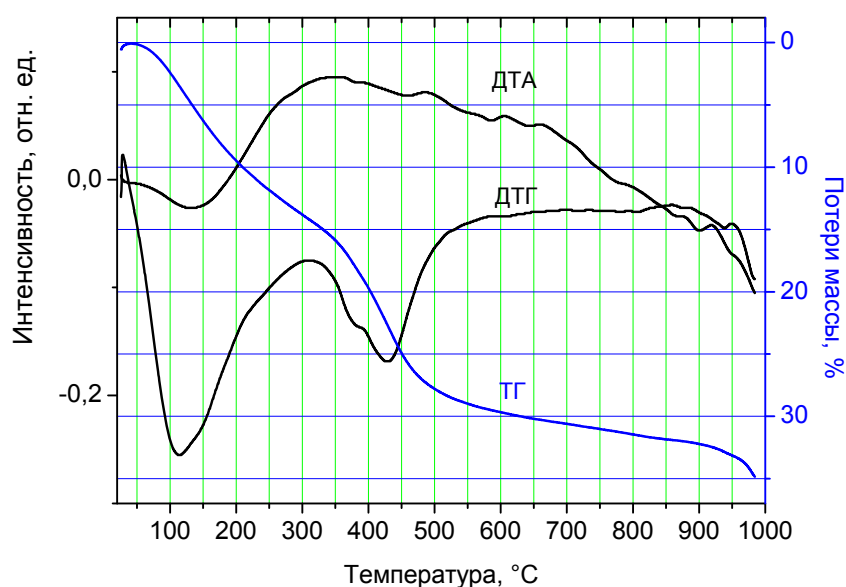


Рис. 1. Кривые ДТА и ДТГ порошков $YAG : Ce, S$, полученных методом горения в тиокарбамиде и ГМТА

Вышеперечисленные результаты подтверждаются и серией дифрактограмм, снятых после прокаливания образцов при 700, 900, 1100 и 1200 °С (рис. 2). При их рассмотрении становится очевидно, что кристаллическая фаза начинает формироваться при 900 °С, а при 1100 °С – уже соответствует кристаллической фазе граната, причем при прокаливании до 1200 °С структура практически не изменяется.

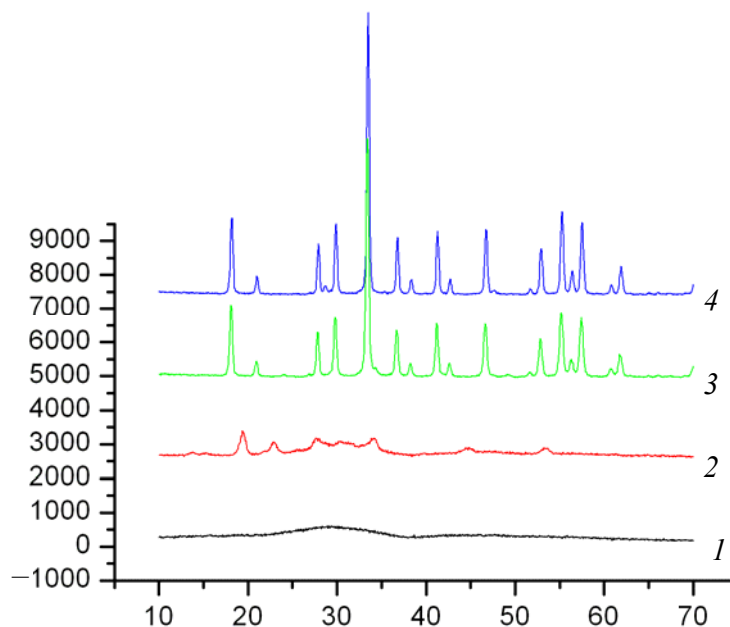


Рис. 2. Дифрактограммы прекурсора и порошка YAG : Ce, S, получаемого методом горения в тиокарбамиде и ГМТА и прокаленного на воздухе (1 ч) при температурах 700 (1); 900 (2); 1100 (3) и 1200 °С (4)

С использованием методов сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология порошков и определены средние размеры агломератов (рис. 3).

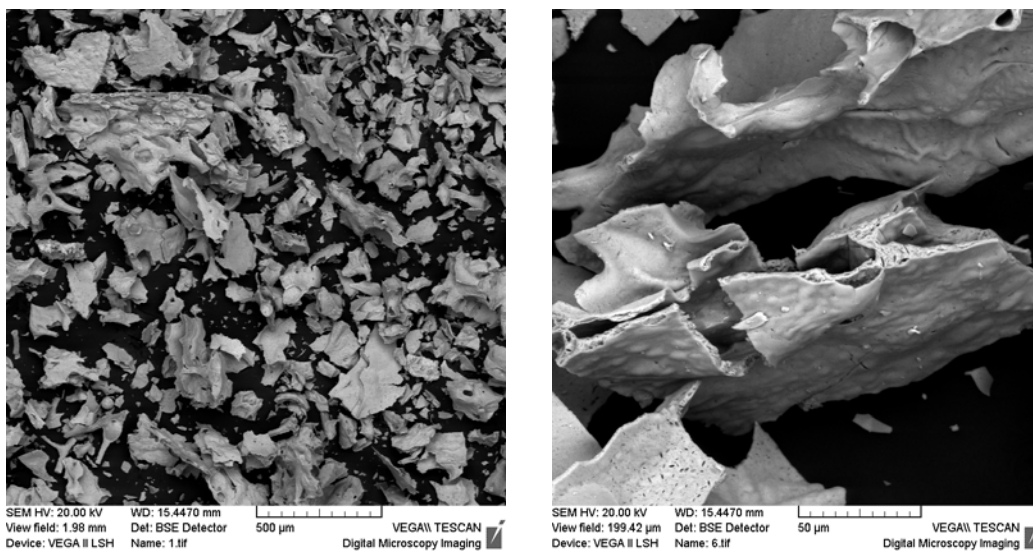


Рис. 3. СЭМ-изображение частиц YAG : Ce, S, полученных с использованием тиокарбамида и ГМТА в качестве горючего, прокаленных при 1100 °С (1 ч) при разном увеличении

После прокаливания прекурсоров на воздухе при температуре 1100 °С формируются порошки YAG : Ce, S в виде пористых объемных агломератов с острыми краями с размерами от 30 до 300 мкм, легко разрушаемые механическими способами (в ступке или в шаровой мельнице). Размол спекшегося продукта для дальнейших исследований проводили в планетарной шаровой мельнице «Пульверизетте 5» (фирма Fritsch, Германия) в стаканах из диоксида циркония в течение 10 мин.

При изучении ИК-спектров образцов YAG : Ce, S, полученных с использованием тиокарбамида и ГМТА в качестве горючего, можно отметить, что полоса на 3500–3800 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями групп OH⁻ для H₂O, абсорбированной пористыми частицами люминофора, присутствует во всех случаях обработки. Однако ее интенсивность с ростом температуры несколько падает, но концентрация OH⁻ групп остается достаточно высокой, что подтверждает наличие разветвленной поверхности частиц и повышенную способность к удерживанию OH⁻ групп при имеющихся примесных ионах серы (рис. 4). Расчет суммарной концентрации НОН и ОН⁻ (полоса на 3500–3800 см⁻¹) дает значения для различных температур прокаливания от 0,02 до 0,05 мас. %.

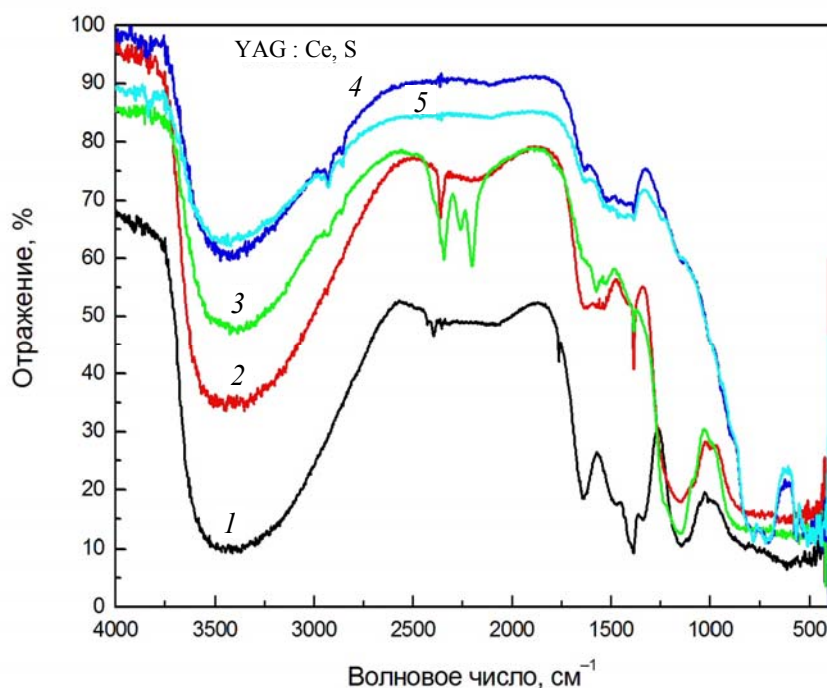


Рис. 4. ИК-спектры порошков $Y_3Al_5O_{12} : Ce, S$, полученных методом горения в смеси тиокарбамида и ГМТА, в зависимости от температуры:
1 – 300 °С; 2 – 700 °С; 3 – 900 °С; 4 – 1100 °С; 5 – 1200 °С

Порошки на основе YAG : Ce, S, синтезированные методом горения азотнокислых солей в тиокарбамиде и ГМТА, при возбуждении синим светом ($\lambda = 440$ нм) люминесцируют в диапазоне 470–720 нм с максимумом на 560 нм (желто-зеленое излучение).

На рис. 5 приведен спектр люминесценции образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием и серой, прокаленных при температурах 700, 900, 1100 и 1200 °С в воздушной среде, а также в среде инертного газа – аргона (1 ч).

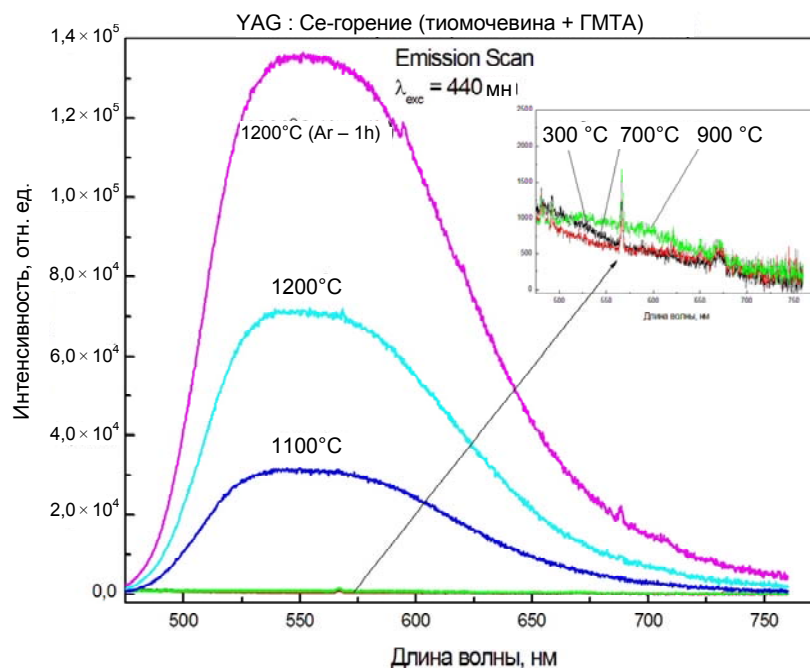


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием и серой, прокаленных при температурах 700 (1); 900 (2); 1100 (3) и 1200 °C (4) в воздушной среде, а также в среде инертного газа – аргона при температуре 1200 °C (1 ч) (5)

Проанализировав рис. 5, можно сделать заключение, что до 900 °C порошки практически не люминесцируют, а интенсивная люминесценция наблюдается только при нагреве порошков до 1200 °C, причем дополнительное прокалывание порошков в среде аргона приводит к росту интенсивности люминесценции в 1,5 раза. Это можно объяснить дополнительным вкладом в люминесценцию ионов Ce^{3+} , формирующихся за счет трансформации части четырехзарядных ионов Ce^{4+} в трехзарядовое состояние в слабовосстановительной среде.

Заключение

В результате обобщения вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Изучен вариант формирования ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного церием и серой, путем термохимического синтеза (горения) в смеси азотнокислых солей, тиокарбамида и ГМТА.

2. Установлено, что размеры первичных частиц YAG : Ce, S составляют от 14 нм до 0,47 мкм в зависимости от температуры прокалывания (700–1200 °C).

3. Показано, что структура и морфология частиц иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия и серы, в значительной степени зависят от последующей термической обработки.

4. Ультрадисперсные порошки, синтезированные методом горения, обладают яркой желто-зеленой люминесценцией с максимумом на длине волны 560 нм при возбуждении при $\lambda = 440 \text{ нм}$, а интенсивность люминесценции зависит от температуры прокалывания и состава газовой среды.

Работа выполнена в рамках задания 1.2 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», финансируемого из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2021–2025 гг. в Республике Беларусь.

Литература

1. Светодиодное освещение – технология сегодняшнего дня. – Режим доступа: <https://www.ixbt.com/infopages/verbatim-led-light.shtml>.
2. Шуберт, Ф. Светодиоды : пер. с англ. / Ф. Шуберт ; под ред. А. Э. Юновича. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2008. – 496 с.
3. Steven, C. A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode / C. Steven, Allen and Andrew J. Stecki // Applied physics letters. – 2008. – Vol. 92, № 143309. – P. 1–3.
4. Нейман, А. Я. Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия/ А. Я. Нейман, Е. В. Ткаченко, Л. А. Квичко // Неорганическая химия. – 1980. – Т. 25, № 9. – С. 2340–2345.
5. Влияние метода синтеза на морфологию и структуру порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного церием / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2021. – № 2. – С. 44–51.
6. Способ получения порошков соединений диоксосульфидов редкоземельных элементов Ln_2O_2S и твердых растворов на их основе $Ln'_2O_2S-Ln''_2O_2S$ ($Ln, Ln', Ln'' = Gd-Lu, Y$) : пат. 2554202 Рос. Федерация : МПК С 2 / Андреев П. О., Сальникова Е. И. ; опубл. 27.06.15.
7. Михитарьян, Б. В. Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов $Gd_2O_2S-Tb_2O_2S$ и $Y_2O_2S-Tb_2O_2S$: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Б. В. Михитарьян. – Ставрополь, 2007. – 171 с.
8. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
9. Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием : пат. 22052 Респ. Беларусь : МПК С 30 В 29/28, С 01 F 7/02 / Давыдова О. В., Дробышевская Н. Е., Подденежный Е. Н., Бойко А. А. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20160193 ; заявл. 30.05.16 ; опубл. 30.08.18 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2018. – № 4 (123). – С. 93–94.

Получено 24.02.2022 г.