

УДК 621.3.032

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ YAG:Ce ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

**О. В. ДАВЫДОВА, А. В. ПАВЛЕНКО, А. О. ДОБРОДЕЙ,
Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, А. А. БОЙКО,
А. И. КРАВЧЕНКО, Т. Н. САВКОВА**

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

Введение

Среди многочисленных применений оксидных люминофоров к настоящему времени выделилась наиболее перспективная отрасль светотехники – твердотельное освещение, которая решает глобальную задачу повсеместной 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 синих светодиодов и ярких источников белого света) привели к разработке нового класса осветительных приборов на основе полупроводниковой нитридной структуры, покрытой желтым люминофором, излучение которой для глаза воспринимается как белый свет. В качестве желтого люминофора чаще всего используются микрокристаллические порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce). Такие светодиоды характеризуются повышенной цветовой температурой (холодный белый свет), при этом 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 [1].

Новая идея удаления люминофора от поверхности чипа дает возможность более гибких подходов к конструированию фотолюминесцентных преобразователей, которые могут быть изготовлены на основе композиционных материалов [2]. Для этих конструкций предпочтительнее использовать люминофоры в виде ультрадисперсных порошков, однородно распределенных в прозрачных или светорассеивающих матрицах.

Цель работы – разработка новых вариантов изготовления удаленных светопреобразователей в виде стеклокерамических дисков с использованием в качестве люминофора ультрадисперсного порошка иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия.

Состояние вопроса

Возможность использования удаленного люминофорного преобразователя в светодиодных источниках света позволяет повысить мощность светильника, улучшить однородность излучения по диаметру излучателя, причем светопреобразователь может быть изготовлен из керамики [3], [4] или стеклокерамического композиционного материала [5], [6] (рис. 1).

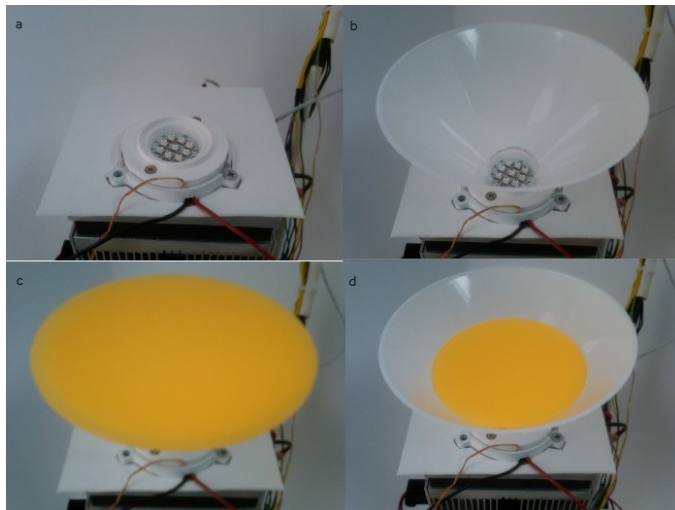


Рис. 1. Удаленный фотолуминесцентный преобразователь на матрице синих светодиодов фирмы Cree [7]

Получение экспериментальных образцов прозрачной керамики, изготовленных из наноструктурированных порошков $Y_3Al_5O_{12}$, описано в работе [3]. Вначале методом осаждения из азотнокислых солей иттрия и алюминия с помощью раствора карбоната аммония был осажден прекурсор. Затем он был прокален в токе кислорода при температурах 1100–1300 °С. Образцы для спекания подвергались процессу изостатического прессования, нагревались на воздухе до температуры 1500 °С со скоростью 8 °С/мин, а после этого спекались в вакуумной печи при температуре 1700 °С. Установлено, что наиболее прозрачная керамика формируется из порошков, прокаленных при температуре 1100 °С. Недостатками данного процесса является его длительность (около 24 ч), необходимость многоступенчатой обработки в разных газовых средах, включая кислород и вакуум, высокие температуры (1700 °С), дорогостоящее нестандартное оборудование.

С применением прогрессивной технологии сверхвысокого давления можно получать вполне прозрачную керамику на основе наноразмерного иттрий-алюминиевого граната при пониженных температурах. Так, украинским исследователям [4] удалось получить керамику ИАГ с прозрачностью в видимом диапазоне спектра в пределах 40–45 %. Порошки ИАГ получали методом обратного осаждения из растворов азотнокислых солей иттрия и алюминия. Исходный порошок $Y_3Al_5O_{12}$, полученный термообработкой прекурсора при 1100 °С в течение двух часов, имел средний размер частиц 38,5 нм. Определены условия получения прозрачной керамики с размером зерен 20–40 нм (давление 7,7 ГПа, температура 350–450 °С). Показано, что спекание порошков при более высоких температурах приводит к распаду фазы граната на иттрий-алюминиевый перовскит $YAlO_3$ и оксид алюминия Al_2O_3 , что приводит к полной потере прозрачности керамики. Кроме того, легирование керамики оптически активными примесями не проводилось.

Еще один вариант формирования керамического фотолуминесцентного преобразователя связан с возможностью создания двухфазной системы «стекло–кристаллическая фаза» [5]. Сущность процесса синтеза такого материала заключается в управляемом формировании микрокристаллов иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, распределенных равномерно в стеклообразной матрице. Процесс начинается с расплавления оксидов иттрия, алюминия, церия вместе с добавками оксидов кремния и бора в платиновом тигле при температуре от 1450 до 1600 °С. После охлаждения по-

лучают прозрачное стекло, которое извлекают из тигля, разрезают на диски, помещают диски на тугоплавкие подложки и подвергают вторичной термообработке – керамизации. При этом в объеме стекла формируются кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, активированные ионами церия, стекло приобретает желтую окраску. Процесс керамизации осуществляют при температурах около $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10–20 мин; он является весьма критичным, а процесс плавления и гомогенизации расплава проходит при высоких температурах в специальных печах (около $1500\text{ }^\circ\text{C}$).

Другое направление создания материала для стеклокерамического фотолуминесцентного преобразователя, связанное с распределением оптически активной кристаллической фазы в стекле, подразумевает использование в качестве матрицы алюмо-силикатно-кальциевых составов стекол и интенсивно развивается последнее время [6].

Материалы и методы исследований

Для формования стеклокерамических образцов в форме дисков на основе ультрадисперсных порошков YAG:Ce в нашей работе используются следующие материалы и реагенты:

Порошок YAG:Ce, полученный двухстадийным методом горения в сахарозе и гексаметилентетраамине (ГМТА) и прокаленный на воздухе при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, слабоагломерированный, с размерами агломератов 10–50 мкм, с размерами наночастиц 40–60 нм.

Порошок YAG:Ce, полученный в настоящей работе методом горения в карбамиде и ГМТА, слабоагломерированный, с размерами агломератов 2,0–20,0 мкм.

Для изучения физико-химических, структурных, оптических и люминесцентных свойств синтезированных материалов были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществляли методом Брюнауэра–Эммета–Телера (БЭТ) в ИХП НАН Украины.

Измерения спектров люминесценции проводились на экспериментальной установке, блок-схема которой представлена на рис. 2, которая состоит из источника возбуждения, монохроматора, электронной схемы измерения и обработки спектров [8].

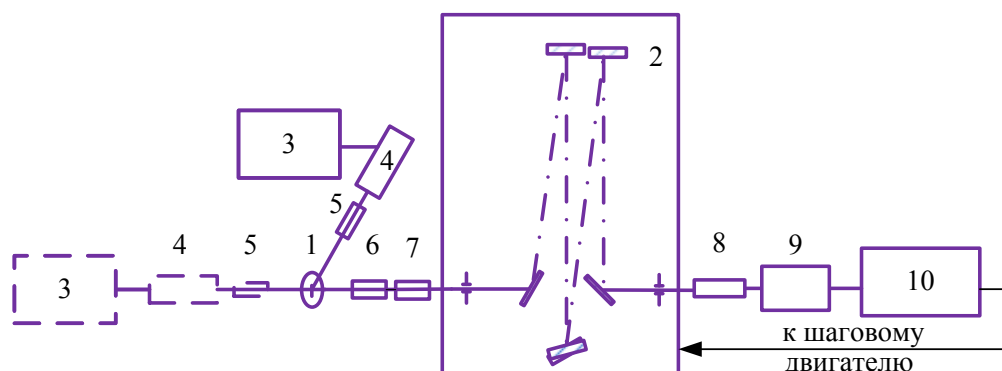


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки:

- 1 – образец; 2 – монохроматор с дифракционными решетками 1200 штр./мм ;
 3 – блок питания источника света; 4 – источник света (синий светодиод LED-003W-07C-020-030LM-EL-P); 5, 6 – светофильтры; 7 – фокусирующая система;
 8 – ФЭУ-100; 9 – усилитель постоянного тока; 10 – контроллер «ArduinoUnoR3» и персональный компьютер

Возбуждающее люминесценцию излучение светодиода 4 через светофильтр ФС-6 5 попадало на образец 1. Положение светодиода, фильтра и линзы при измерении люминесценции на пропускание показано на рис. 2 пунктиром. Излучение образца через фокусирующую линзу 6 попадало на входную щель монохроматора 2. В монохроматоре были установлены дифракционные решетки с 1200 штр./мм, что соответствовало диапазону измерения люминесценции в пределах от 400 до 800 нм, и предусмотрен как ручной режим установления длины волны, так и установка с помощью шагового двигателя и ПК. За выходной щелью монохроматора помещался фотоумножитель ФЭУ-100(8). Далее фототок умножителя 9 усиливался, попадал в блок управления и регистрации сигнала и далее в ПК 10.

Управление экспериментальной установкой – движением шагового двигателя, проведение измерений аналоговых сигналов и первичной обработки результатов полученных измерений, а также передача этих данных в ПК осуществлялось микроконтроллером «Arduino».

Возбуждение люминесценции покрытий на основе $YAG:Ce^{3+}$ производилось в области полосы поглощения иона Ce^{3+} , расположенной в синей области, светодиодом LED-003W-07C-020-030LM-EL-P с длиной волны излучения в диапазоне 440–460 нм, что соответствовало переходам из $4f^5F_{5/2}$ на расщепленные уровни $5d$ состояния.

Средний размер агломератов оксидных порошков можно рассчитать исходя из данных удельной поверхности S , условно считая форму частиц сферической [9]:

$$S = \frac{\pi d^2 \cdot 1000}{\rho \pi \div 6d^3},$$

$$\text{откуда } d(\text{нм}) = \frac{6000}{\rho S}.$$

Экспериментальная часть

Синтез люминесцентного ультрадисперсного порошка химического состава $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$, используемого в качестве активного наполнителя в стеклокристаллических композитах, проводили в соответствии со схемой рис. 3.

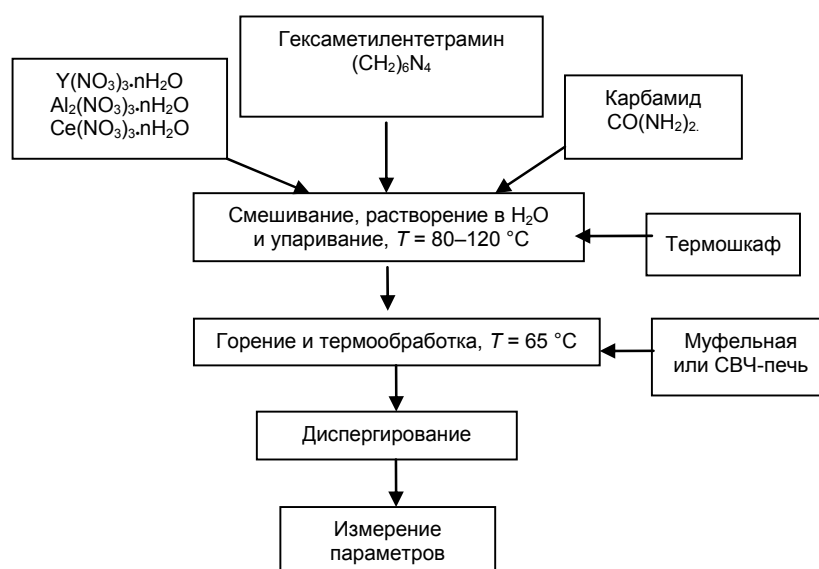


Рис. 3. Схема термохимического синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия

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 включении мощности 700–800 Вт через 3–5 мин происходит процесс испарения воды и бурный процесс горения с выделением большого количества газов и водяного пара. В тигле и на крышке образуется твердый волокнистый продукт ярко-желтого цвета. Весь процесс занимает от 10 до 15 мин в зависимости от объема исходного раствора.

Губчатая структура пенообразного продукта легко разрушается до отдельных агрегатов, и далее полученные крупные частицы порошка подвергаются дроблению в ступке или размолу в планетарной мельнице в течение 15 мин.

Установлено, что структура, морфология частиц порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия в термохимическом процессе, в значительной степени зависит от состава горючего и последующей термической обработки. Диаметр частиц-агрегатов, рассчитанный из данных по удельной поверхности порошкообразных образцов после их размолу и прокаливания в интервале 700–1200 °С, находится в области микроразмеров (от 0,98 до 1,3 мкм в зависимости от температуры прокаливания). При термообработке с поверхности агрегатов удаляются адсорбированные газы и гидроксильные группы, и минимум размеров частиц находится в области температуры 1100 °С (для карбамида, используемого в качестве горючего) и на 900 °С – для сложного горючего «карбамид – ГМТА». Отличия в размерах частиц связаны, скорее всего, с более высокой температурой, развиваемой при горении сложного горючего, и более интенсивным удалением адсорбированных газов и гидроксидов с поверхности агрегатов.

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) ультрадисперсных частиц (условный диаметр d) определяли по величине уширения рентгенографических максимумов (расчет по формуле Шеррера [10]):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta},$$

где d – диаметр наночастицы, нм; k – коэффициент формы частиц (обычно можно считать $k \approx 1$); λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ для медного излучения); β – ширина рентгеновского максимума на полувысоте (рад).

Следует отметить, что уравнение предполагает отсутствие микроискажений в кристаллической решетке анализируемого вещества. Расчет дал значение $D \approx 50,3$ нм для порошка YAG:Ce, полученного в СВЧ-печи. В то же время средний диаметр первичных частиц порошка YAG:Ce, полученного горением в муфельной печи, составляет $D \approx 45,3$ нм.

Данные анализа РФА-спектров говорят о том, что в процессе горения в обоих случаях 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), 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 недостатке ионов кислорода.

Для формирования люминесцентной стеклокерамики на основе YAG:Ce используются легкоплавкие бесвинцовые стекла: висмут-содержащее с $T_{\text{разм}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO - SiO_2 - K_2O (ЛС-6) и цинк-кальциевое стекло с $T_{\text{разм}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ZnO - CaO_2 - B_2O_3 (ЛС-2). В качестве диффузно-рассеивающего наполнителя применяли порошки кварцевого стекла с размерами частиц 10–12 и 250–400 мкм.

Образцы для спекания диаметром 30 мм и толщиной от 2 до 5 мм изготавливали путем смешивания компонентов с последующим уплотнением в стальной пресс-форме при давлении 150 МПа на гидравлическом прессе методом одностороннего прессования. Плотность сырых заготовок в форме диска составляла 37–44 % и зависела от прикладываемого давления.

Относительную плотность получаемых спеченных образцов стеклокерамики определяли в зависимости от соотношения компонентов, начальной плотности прессовок, температуры и длительности выдержки. Параметры процессов уплотнения, спекания и итоговая плотность образцов приведены в таблице.

Параметры процессов уплотнения и спекания композитов с наноструктурированными порошками граната, легированного ионами церия

Номер образца	Исходные данные		Условия спекания		Результаты	
	Состав по гранату, мас. %, тип легкоплавкого стекла	Усилие пресса, МПа	Температура, °С	Плотность до спекания г/см ³	Плотность после спекания, г/см ³	Цвет после спекания
1	30 % YAG:Ce горение в карбамиде и ГМТА, ЛС-6	150,0	650	0,75 (37 %)	1,92 (82,5 %)	Лимонно-желтый
2	15 % YAG:Ce горение в карбамиде и ГМТА, ЛС-6	То же	650	0,72 (35 %)	1,77 (76,5 %)	Лимонно-желтый
3	30 % YAG:Ce горение в сахарозе, ЛС-2	То же	750	0,64 (47 %)	1,64 (68 %)	Бледно-желтый

Плотность сырых заготовок в форме диска составляла 37–44 % и зависела от состава прессовок. Плотность получаемых образцов спеченных композитов составляла от 75 до 82,5 % от теоретической плотности кварцевого стекла, а пористость достигала 25 %. Таким образом, формируемые композиционные диски представляют собой пористую стеклокерамику, в объеме которой распределены агломераты люминоэсцентного порошка.

СЭМ – изображение сколов стеклокерамики, полученной с разными светорассеивающими наполнителями, демонстрирует довольно равномерное распределение частиц кварцевого стекла в объеме образцов (рис. 4), причем заметно, что при использовании более тонкого порошка кварца люминофор YAG:Ce, полученный горением в карбамиде и ГМТА (концентрация 30 %), распределен в объеме легкоплавкого стекла (белые области на рис. 4, а), а при введении в состав наполнителя со средним размером зерна 250 мкм люминофор располагается по границам зерен светорассеивающего наполнителя (рис. 4, б).

Измеренные и исправленные спектры излучения полученных композиционных материалов состава «YAG:Ce – SiO₂ – легкоплавкое стекло» имеют широкую полосу в области 500–700 нм, что соответствует переходам иона Ce³⁺ из состояния 5d на уровни 4f – оболочки с максимумом примерно при 550–560 нм (рис. 5, а), причем наибольшей интенсивностью обладают композиты, сформированные на основе субмикронного порошка YAG:Ce, полученного горением в карбамиде и ГМТА, с концентрацией 30 мас. %. Квантовая эффективность люминесценции дисков, полученных с применением 30 мас. % субмикронного порошка YAG:Ce, примерно в пять раз выше, чем с порошком люминофора, синтезированным методом горения в сахарозе и прокаленным при 1100 °С при той же концентрации (30 мас. %) (рис. 5, б). Такие композиционные материалы могут быть использованы для светопреобразователей мощных источников излучения белого света, с рабочей температурой до 500 °С.

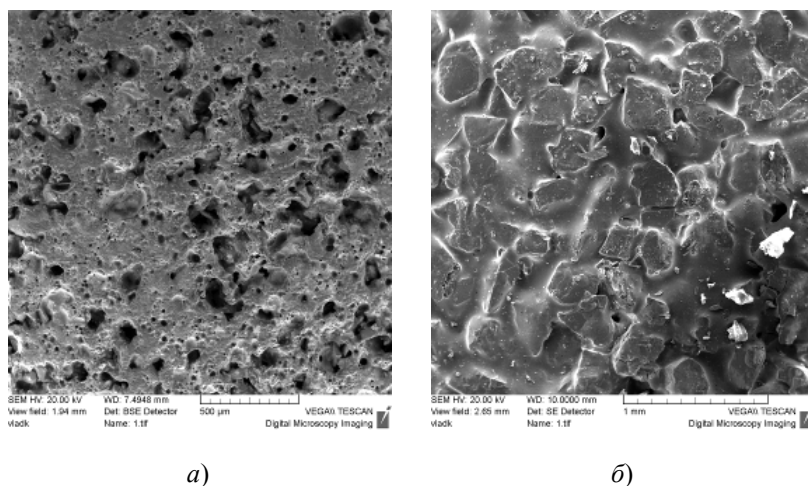


Рис. 4. СЭМ-изображение сколов стеклокерамики, полученной с разными светорассеивающими наполнителями:

a – прессованная стеклокерамика на основе субмикронного порошка YAG:Ce, горение в карбамиде и ГМТА, концентрация 30 %, кварцевый наполнитель 10–12 мкм;
б – тот же состав, но кварцевый наполнитель со средним размером зерна 250 мкм

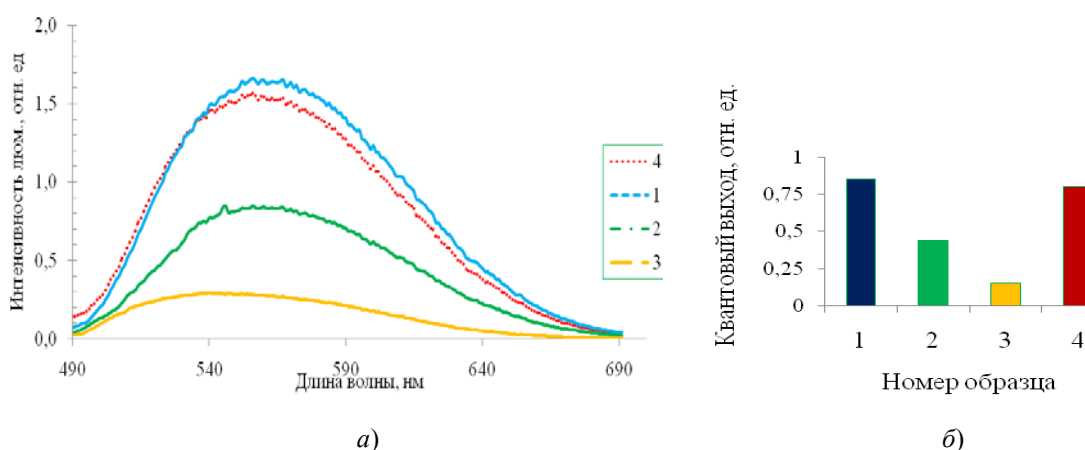


Рис. 5. Спектры люминесценции люминофорных дисков относительно эталона (порошок YAG:Ce в прозрачном акриловом лаке) – кривая 4:

1 – субмикронный порошок YAG:Ce, горение в карбамиде и ГМТА, концентрация 30 %;
 2 – то же, что 1, но концентрация 15 %; 3 – YAG:Ce, горение в сахарозе

Заключение

Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. Предложен и апробирован новый метод формирования стеклокерамических образцов, которые могут служить в качестве материала люминофорных преобразователей, отличающийся пониженными температурами спекания (700–750 °С) по сравнению с вакуумной технологией формования керамики и применением в качестве матрицы зерен кварцевого стекла, причем оптически активными наполнителями при этом служат порошки YAG:Ce, полученные методом горения и равномерно распределенные в объеме матрицы.

2. Относительную плотность получаемых спеченных образцов стеклокерамики определяли в зависимости от соотношения компонентов, начальной плотности прессонок, температуры и длительности выдержки.

3. Показано, что квантовая эффективность люминесценции дисков, полученных с применением 30 мас. % субмикронного порошка YAG:Ce, примерно в пять раз

выше, чем с порошком люминофора, синтезированным методом горения в сахарозе и прокаленным при 1100 °С при той же концентрации. Такие композиционные материалы могут быть использованы для светопреобразователей мощных источников излучения белого света, с рабочей температурой до 500 °С.

Литература

1. Kitai, A. Luminescent Materials and Applications / A. Kitai. – John Wiley & Sons, Ltd, 2008. – 374 p.
2. Получение и свойства люминофорных покрытий на основе наноструктурированного иттрий-алюминиевого граната и легкоплавкого стекла / О. В. Урецкая [и др.] // Тонкие хим. технологии. – 2015. – Т. 10, № 3. – С. 85–90.
3. Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives // J.-G. Li [et al.] / J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 4. – P. 961–963.
4. Получение прозрачной наноструктурированной керамики $Y_3Al_5O_{12}$ / Е. А. Вовк [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 4. – С. 55–63.
5. Fujita, S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED / S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe // IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron. – 2008. – Vol. 14. – P. 1387–1391.
6. Tsai, Chun-Chin. Color Rendering Index Thermal Stability Improvement of Glass-Based Phosphor-Converted White Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting / Chun-Chin Tsai // International Journal of Photoenergy. – 2014. – Article ID 407239. – Mode of access: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/407239>. – Date of access: 07.08.12.
7. XLamp CXA3050 // CREE. – Mode of access: <http://www.cree.com/LED-Components-and-Modules/Products/XLamp/Arrays-Non-Directional/>. – Date of access: 07.08.12.
8. Савкова, Т. Н. Экспериментальная спектрометрическая установка на базе монохроматора MDP-6 / Т. Н. Савкова, А. В. Яцино, А. И. Кравченко // Естественные науки – базис подготовки специалиста для органов и подразделений по чрезвычайным ситуациям : материалы III Респ. науч.-практ. конф. курсантов, студентов, магистрантов и адъюнктов, Гомель, 1 апр. 2015 г. / М-во по чрезвычайн. ситуациям Респ. Беларусь, Гомел. инженер. ин-т, каф. «Естеств. науки». – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2015. – С. 50–56.
9. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1970. – 407 с.
10. 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.

Получено 05.09.2016 г.