

УДК 621.3.032

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, СОАКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ И ЕВРОПИЯ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

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

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

В. СТРЕНК, Р. ТОМАЛА

*Институт низких температур и структурных исследований
Польской Академии Наук, Республика Польша*

Ключевые слова: синтез, ультрадисперсные порошки, иттрий-алюминиевый гранат, соактивация, ионы церия и европия, метод горения.

Введение

Оксидные люминофоры в последнее десятилетие привлекают повышенное внимание ученых и разработчиков оптических и оптоэлектронных приборов различных классов и назначений. Они применяются в качестве элементов подсветки ЖК-дисплеев, в составе твердотельных источников освещения – светодиодных ламп и светильников, в конструкциях плоских автоэмиссионных экранов (Field Emission Display – FED), экранах цветного телевидения высокого разрешения, для маркировки и контроля товаров и продуктов [1]. Промышленностью выпускаются в основном люминесцентные порошки микрометрового размера частиц. Известно, что при переходе к ультрадисперсным (субмикронным и наноразмерным) порошкам происходит изменение их физических и физико-химических параметров [2].

Среди многочисленных применений оксидных люминофоров к настоящему времени выделилась наиболее перспективная отрасль светотехники и оптоэлектроники – твердотельное освещение, которая решает глобальную задачу повсеместной замены содержащих ртуть люминесцентных ламп и экономии энергетических ресурсов. 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 [3].

Светотехнические характеристики фотолюминесцентных преобразователей можно варьировать путем смещения излучения в сторону более теплого, комфортного для глаза света при добавлении в основу люминофора, излучающего в красной области спектра, либо примеси иона, смещающей излучение в красную область спектра (например, иона Eu^{3+}).

Необходимость разработки ультрадисперсных люминофоров вызвала большое количество вариантов их синтеза: золь-гель процесс, соосаждение гидроксидов, распылительный пиролиз [4]–[7]. Все эти методы включают в себя смешивание исходных реагентов в жидкой фазе, формирование прекурсоров и последующую термическую обработку при температурах 1100–1200 °С. Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза, основанного на процессах горения азотнокислых солей в различных органических соединениях (горючих). Апробированы в качестве восстановителей (горючих) этиленгликоль, карбамид, углеводы (фруктоза, сахароза) и др. [8], [9]. Необходимо отметить, что существующие варианты мало изучены и требуют для получения люминесцирующих порошков стадии прокалывания прекурсоров при повышенных температурах (1100–1200 °С), что практически сводит на нет преимущества метода горения с точки зрения длительности процесса синтеза и экономии энергии.

С учетом вышеизложенного целью работы является разработка новых вариантов энергосберегающих способов синтеза оксидных люминофоров, в том числе иттрий-алюминиевого граната для светопреобразователей.

Материалы, методика синтеза и методы исследований

В качестве исходных ингредиентов для синтеза иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$ и соактивированного ионами церия и европия $Y_{2,95-x}Ce_{0,05}Eu_{0,025}Al_5O_{12}$, 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, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, CAS # 10031-53-5, карбамид – CH_4N_2O , ЧДА, ГОСТ 6691–77, гексаметилентетрамин $(CH_2)_6N_4$ (ЧДА, содержание аминов 99,9 %, код CAS # 100-97-0).

Ингредиенты в следующем соотношении: 23,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 38,0 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; 1,0 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 0,5 г $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 21,6 г CH_4N_2O ; 2,4 г $(CH_2)_6N_4$, растворяем ингредиенты в 30,0 мл дистиллированной воды. Далее размешиваем смесь до полного растворения сухой массы и помещаем раствор 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 температуры 350 °С. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит бурная химическая реакция окисления – восстановления, инициируемая с помощью ГМТА, температура в зоне реакции повышается до 1200–1250 °С (измерение ХА термопарой) и далее продукт выдерживается в печи при температуре 650 °С в течение 1 ч. За время выдержки в печи удаляются остаточные молекулы воды, выгорают органические остатки и после остывания из печи извлекается выпарительная чаша, в которой формируется пенообразная губчатая масса ярко-желтого цвета.

Для изучения физико-химических, структурных, оптических и люми-несцентных свойств синтезированных материалов использованы методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп VEGA TESCAN, Чехия), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7). Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществлялись с помощью установки «Акусорб-500», Украина. Спектры люминесценции и ее возбуждения регистрировались с помощью спектрофотометра FLS980 (Edinburgh Instruments).

Экспериментальная часть

Губчатая структура пенообразного продукта, полученного методом горения азотнокислых солей в смеси карбамида и ГМТА, легко разрушается механически до отдельных агрегатов, и далее полученные крупные частицы порошка подвергаются дроблению в ступке или размолу в планетарной мельнице в течение 15 мин (рис. 1).

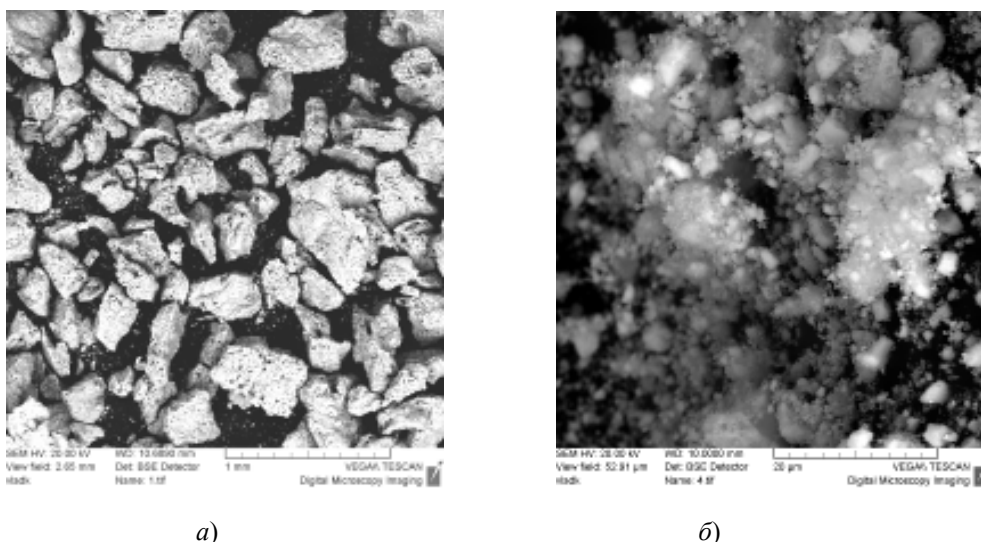
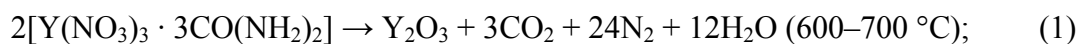


Рис. 1. Морфология порошков YAG : Се, полученных методом горения в смеси карбамида и ГМТА: *a* – порошок сразу после синтеза; *б* – после размола в планетарной мельнице

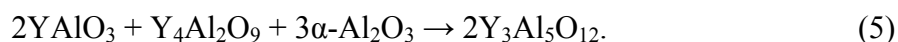
Химические реакции, проходящие при процессе синтеза иттрий-алюминиевого граната с использованием карбамида в качестве горючего, можно представить по схеме (1) - (5) [10]:



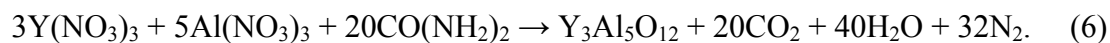
При температуре около 900 °С начинается реакция взаимодействия оксидов иттрия и алюминия:



И, наконец, монофаза граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ кристаллизуется при температурах около 1100 °С:



Суммарная реакция синтеза граната без церия для безводных солей представлена в виде уравнения (6) [11]:



Установлено, что структура, морфология частиц и интенсивность люминесценции полученных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, в значительной степени зависит от состава горючего и последующей термической обработки. Данные по удельной поверхности порошкообразных образцов после их размола и прокаливании в интервале 650–1200 °С, а также условный диаметр частиц, рассчитанный из данных по удельной поверхности, приведены в таблице. Средний размер первичных частиц агломератов оксидных порошков можно также рассчитать исходя из данных удельной поверхности, условно считая форму частиц сферической [12]:

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

откуда $d = 6000/\rho S$, где S – удельная поверхность сферических частиц диаметром d , состоящих из материала плотностью ($4,85 \text{ г/см}^3$).

Удельная поверхность и средние размеры частиц порошков иттрий-алюминиевого граната, полученного при горении в смеси карбамида и ГМТА в зависимости от температуры прокаливания

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}} \text{ YAG : Ce, горение в карбамиде и ГМТА, м}^2/\text{г}$	$d, \text{ мкм}$
650	0,6	1,3
900	0,8	0,98
1100	0,5	1,56
1200	0,7	1,12

Условный диаметр агрегатов, формируемых при горении в смеси карбамида и ГМТА, находится в области микроразмеров (от 0,98 мкм 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 900 °С. Дальнейшее увеличение диаметра частиц связано с ростом агрегатов при слиянии первичных частиц при повышенных температурах.

Для определения фазового состава исследуемых образцов и условного диаметра первичных частиц исследовались дифрактограммы образцов порошка YAG : Ce, полученного горением в смеси карбамид–ГМТА в фарфоровой чашке в муфельной печи, с последующей обработкой на воздухе при $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч (на рис. 2 приведена дифрактограмма образца).

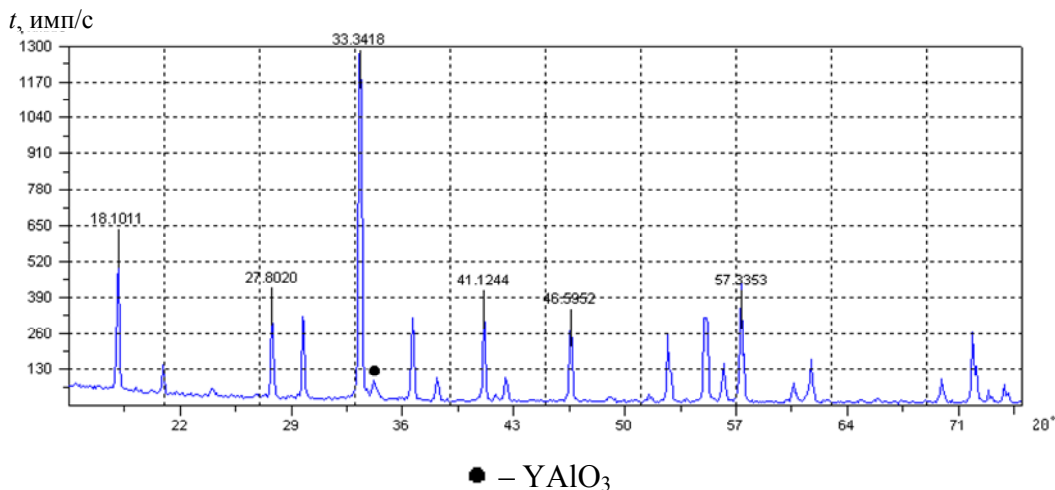


Рис. 2. Дифрактограмма порошка YAG : Ce, Eu

Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) частиц (условный диаметр D) определяли по величине уширения рентгенографических максимумов (расчет по формуле Шеррера [13]). Расчет дал значение $D \approx 45,3 \text{ нм}$ – для порошка, полученного горением в муфельной печи при температуре поджига 350 °С, кратковременном

высокотемпературном горении и последующем прокаливании на воздухе при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч.

Данные РФА говорят о том, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ пространственной группы $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 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, причем при отжиге на воздухе в результате термообработки на максимальной температуре ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч) происходит рост фазы основного материала в виде поликристаллов, состоящих из наноразмерных первичных частиц.

На рис. 3 приведены спектры возбуждения и спектры люминесценции образцов иттрий-алюминиевого граната, солегированного церием и европием, полученные горением в смеси карбамида и гексаметилентетрамина и прокаленные при различных температурах на воздухе и в среде аргона.

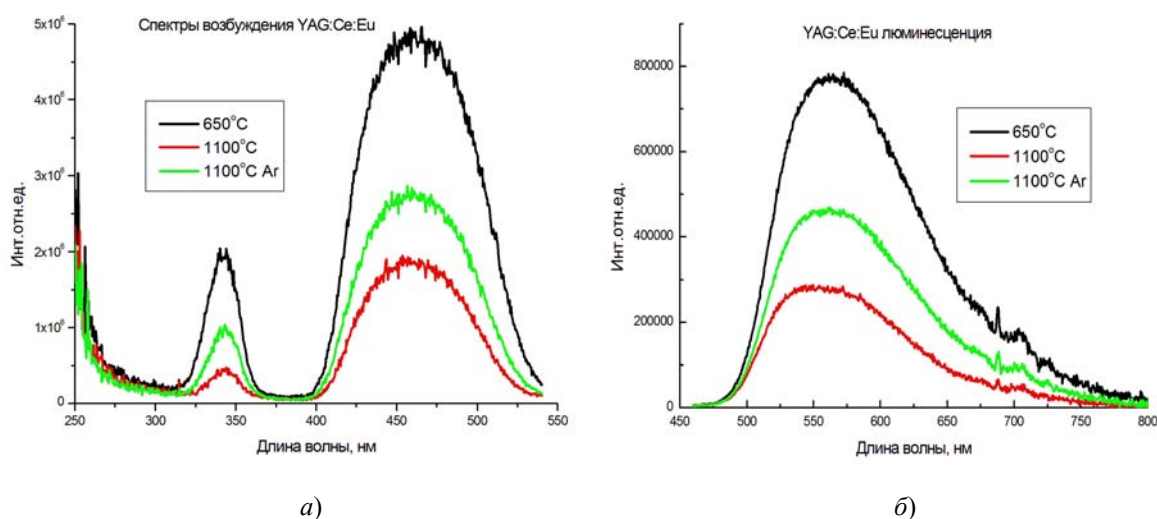


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (а) и интенсивности люминесценции (б) порошков иттрий-алюминиевого граната $\text{YAG} : \text{Ce}, \text{Eu}$, полученных методом горения и прокаленных при температурах 650 и $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различных средах ($\lambda_{\text{возб}} = 460\text{ нм}$)

Порошки на основе $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$, синтезированные методом горения в муфельной печи с использованием смеси нитратов иттрия, алюминия и церия и сложного горючего (карбамид и ГМТА), при возбуждении синим светом люминесцируют в широкой полосе в диапазоне $470\text{--}750\text{ нм}$ с центром на 550 нм (желто-зеленое излучение).

Из рассмотрения рис. 3 можно констатировать, что увеличение температуры обработки порошка $\text{YAG} : \text{Ce}, \text{Eu}$ в интервале $650\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции относительно спектра люминесценции образца, полученного сразу после процесса горения и раздробленного в ступке (кривая 1). Однако при повышении температуры прокаливании до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе (кривая 2) интенсивность падает примерно в 2,5 раза). Связано это, по-видимому, с ростом доли ионов четырехзарядного церия в подрешетке оксида иттрия и соответственно с уменьшением доли ионов Ce^{3+} , который является ответственным за желто-зеленую люминесценцию в интервале длин волн $530\text{--}590\text{ нм}$. Прокаливание порошка в среде аргона приводит к некоторому увеличению интенсивности люминесценции (кривая 3), однако этого недостаточно для получения максимального значения интенсивности, характерной для $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, можно констатировать, что при получении порошка $\text{YAG} : \text{Ce}, \text{Eu}$ методом го-

рения 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 Се в трехзарядовом состоянии.

При введении в состав матрицы YAG : Се солегирующих ионов Eu^{3+} на спектральной кривой появляются пики, соответствующие $\lambda = 680\text{--}710$ нм, которые связаны, скорее всего, с переходами ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ в ионе Eu^{3+} [14]. Кроме того, заметно смещение основной полосы люминесценции иона Se^{3+} в красную область спектра, что вместе с дополнительными пиками на спектральной кривой может быть перспективным для создания светодиодных приборов с эффектом «теплого» белого света.

Заключение

1. Синтезированы ультрадисперсные порошки иттрий-алюминиевого граната, солегированного ионами церия и европия методом горения путем термохимических реакций с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина.

2. Определено влияние процесса горения азотнокислых солей иттрия, алюминия, церия и европия в азотсодержащих горючих веществах-восстановителях (смеси карбамида и гексаметилентетрамина) на структуру и морфологию люминесцентных порошков, причем температура обжига ($650\text{ }^\circ\text{C}$) – намного ниже, чем в прямом методе синтеза ($1550\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$), а выход готового продукта по твердой фазе составляет около 95 %.

3. Показано, что полученные при прокаливании на $650\text{ }^\circ\text{C}$ ультрадисперсные порошки граната при возбуждении синим светом люминесцируют в широкой полосе в диапазоне $470\text{--}750$ нм с центром на 550 нм (желто-зеленое излучение), а увеличение температуры обработки до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной среде приводит к уменьшению интенсивности люминесценции примерно в 2,5 раза, что связано с ростом доли ионов четырехзарядного церия в подрешетке оксида иттрия и соответственно с уменьшением доли ионов Se^{3+} , который является ответственным за желто-зеленую люминесценцию в интервале длин волн $530\text{--}590$ нм.

4. Установлено, что прокалывание порошка в среде аргона приводит к некоторому увеличению интенсивности люминесценции (в полтора раза), а при введении в состав матрицы YAG : Се солегирующих ионов Eu^{3+} на спектральной кривой появляются пики, соответствующие $\lambda = 680\text{--}710$ нм, которые связаны, скорее всего, с переходами ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$ в ионе Eu^{3+} [14]. Кроме того, смещение основной полосы люминесценции иона Se^{3+} в красную область спектра может быть перспективным для создания светодиодных приборов с эффектом «теплого» белого света.

Литература

1. Kitai, A. Luminescent Materials and Applications / A. Kitai. – John Wiley & Sons, Ltd, 2008. – 374 p.
2. Shionoya, S. Phosphor Handbook / S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto // CRC Press Laser and Optical Science and Technology. – 2nd ed., 2006. – 1018 p.
3. 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.
4. Synthesis and Characterization of YAG:Ce³⁺ LED Nanophosphors / D. Jia [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2007. – Vol. 154, № 1. – P. J1–J4.
5. 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.

6. Pan, Y. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor / Y. Pan, M. Wu, Q. Su // *Materials Science and Engineering B*. – 2004. – Vol. 106, № 3. – P. 251–256.
7. Sol-gel based YAG:Ce³⁺ powders for applications in LED devices / A. Potdevin [et al.] // *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics*. – 2007. – Vol. 4, № 1. – P. 65–69.
8. 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.
9. Наноструктурированные люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната для дискретных фотолюминесцентных преобразователей светодиодных осветительных приборов / А. О. Добродей [и др.] // *Перспектив. материалы*. – 2013. – № 1. – С. 19–22.
10. Process for preparing amorphous complex oxyde precursors and products produced therefrom: pat. US 6274110, USA: PCT/KR1995/000042, WO1995029379A1/ Yeun Shik Kim, Geon Bae Kim, Min Young Jo; publ. date: 14.08.2001.
11. Fu, Y.-P. Preparation of Y₃Al₅O₁₂:Ce powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties / Y.-P. Fu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 414, № 1–2. – P. 181–185.
12. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1970. – 407 с.
13. 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
14. Boiko, A. *Optyczne materialy zol-zelowe* / A. Boiko, D. Hreniak, A. Lukowiak, E. Lukowiak, E. Poddenezny, W. Stręk. – Wrocław, 2015. – 150 s.

Получено 23.11.2017 г.