

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
ПОРОШКОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ**

О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, В. Н. Шиленкова

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

Научный руководитель Е. Н. Подденежный

Введение. Синтез люминофоров термохимическим методом путем восстановления азотнокислых солей в органических соединениях является универсальной методикой, пригодной для одно- и многокомпонентных оксидных систем, хорошо воспроизводимой, допускает масштабирование и использует широко распространенные и недорогие исходные компоненты, такие как азотнокислые соли металлов, углеводы, органические кислоты [1].

В докладе приведены результаты исследований по оптимизации процесса термохимического синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия с использованием в качестве «горючих» сахарозы и уксусной кислоты.

Экспериментальная часть. Последовательность двухстадийного процесса синтеза $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ с дополнительным прокаливанием прекурсора («длинный процесс») заключается в смешивании расчетных количеств $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, органического соединения – горючего (сахароза, уксусная кислота), добавлением дистиллированной воды, перемешиванием ингредиентов до состояния однородного геля. Последующая термическая обработка геля проводится сначала в сушильном шкафу при температуре 175–185 °С, а затем при 1100–1200 °С в муфельной печи на воздухе, в результате чего формируются нанокристаллические порошки, проявляющие интенсивные люминесцентные свойства при облучении светом синего светодиода ($\lambda_{возб} = 450$ нм).

Удельная поверхность порошков иттрий-алюминиевого граната в значительной степени зависит от вида горючего и температуры обжига (таблица).

**Удельная поверхность порошков и средние размеры частиц $Y_3Al_5O_{12}:Ce$,
полученных при синтезе в сахарозе и уксусной кислоте**

$T, ^\circ C$	$S_{уд}$, синтез в сахарозе, m^2/g	d , нм	$S_{уд}$, синтез в уксусной кислоте, m^2/g	d , нм
200	0,6	2210	<1	1326
700	1,1	1205	96,0	14
900	17,0	78	39,0	34
1000	31,0	43	13,0	102

Окончание табл.

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}$ синтез в сахарозе, $\text{м}^2/\text{г}$	d , нм	$S_{\text{уд}}$ синтез в уксусной кислоте, $\text{м}^2/\text{г}$	d , нм
1100	8,7	152	4,6	288
1200	10,0	133	2,8	474

Максимальная удельная поверхность порошков, полученных термохимическим методом в сахарозе, экспоненциально увеличивается с ростом температуры обжига, что связано с удалением с поверхности агломератов адсорбированных слоев воды, гидроксидов и продуктов пиролиза, и достигает максимума при температуре около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($31\text{ м}^2/\text{г}$). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению удельной поверхности, что связано с формированием кристаллической решетки, ростом нанокристаллов и упорядочиванием их структуры ($10,0$ при $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Удельная поверхность порошков, получаемых горением в уксусной кислоте, наибольшая при температуре прокаливания $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($96\text{ м}^2/\text{г}$), далее начинает снижаться, а при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ демонстрирует наименьшее значение ($2,8\text{ м}^2/\text{г}$), что свидетельствует о более упорядоченной структуре и формировании плотных микрокристаллических порошков.

С использованием методов СЭМ была изучена морфология порошков $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ и определены средние размеры агломератов (рис. 1). Размеры агломератов составляют от 20 до 200 мкм , причем в случае проведения процесса при синтезе в сахарозе агломераты представляют собой слабосвязанные образования (кружева), в отличие от малопористых более плотных агломератов, формируемых при синтезе в уксусной кислоте.

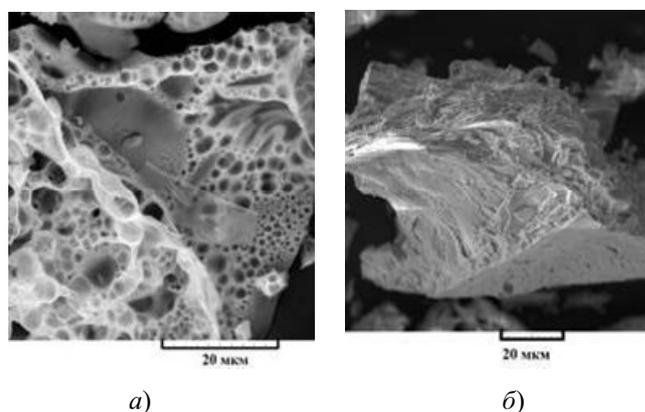


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц $\text{YAG}:\text{Ce}$, полученных:
a – с использованием сахарозы; *б* – уксусной кислоты
 в качестве горючего при $T_{\text{обжига}} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

При анализе ИК-спектров порошков, полученных термохимическим методом в сахарозе и уксусной кислоте, установлено (рис. 2), что содержание остаточных гидроксильных групп в порошке $\text{YAG}:\text{Ce}$ составляет от $0,01$ до $0,06\text{ мас. \%}$ в зависимости от температуры термообработки. Для сравнения, на графике приведены данные по содержанию гидроксильных групп в порошках, полученных путем синтеза в смеси карбамида и ГМТА [2].

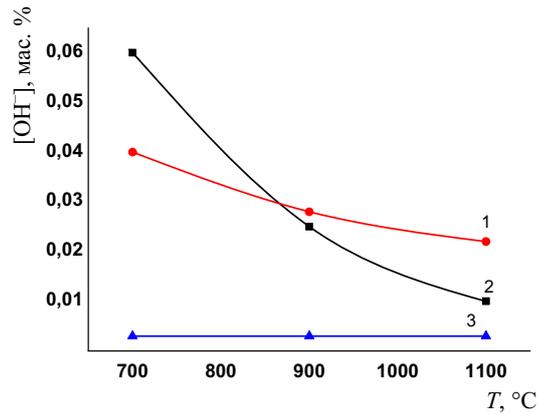


Рис. 2. Зависимость содержания гидроксильных групп в порошке YAG:Ce от температуры обжига:
 1 – синтез в сахарозе; 2 – синтез в уксусной кислоте;
 3 – синтез в смеси карбамида и ГМТА

Данные РФА подтверждают, что в процессе обжига прекурсоров, полученных горением в уксусной кислоте (рис. 3), кристаллическая фаза – $Y_3Al_5O_{12}$, начинает формироваться при 700 °C, а при 900 °C образуются кристаллы иттрий-алюминиевого граната.

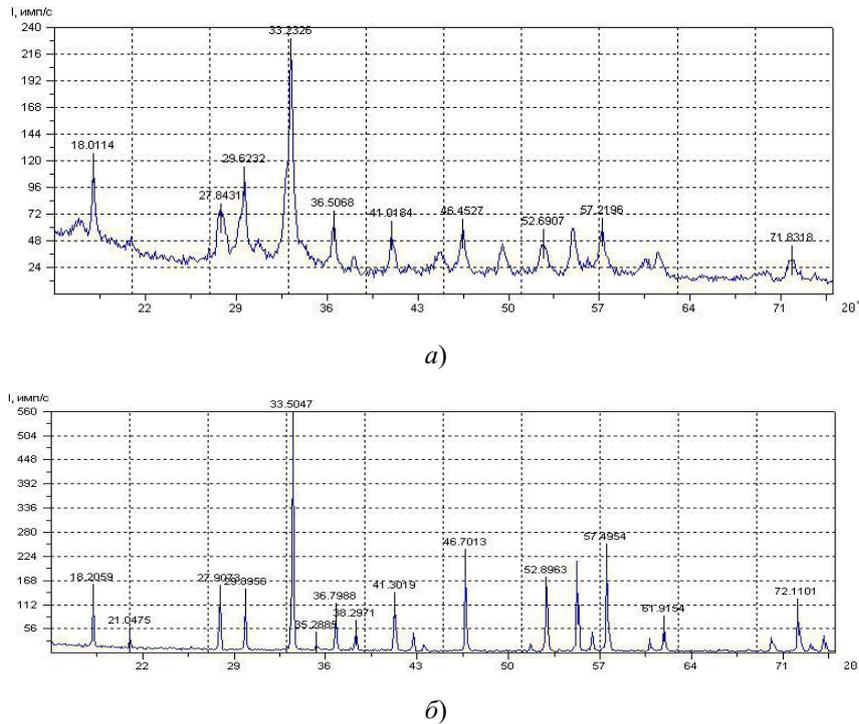


Рис. 3. Дифрактограмма порошка YAG:Ce, получаемого методом горения в уксусной кислоте и прокаленного на воздухе при температурах:
 а – 700 °C; б – 900 °C (1 ч)

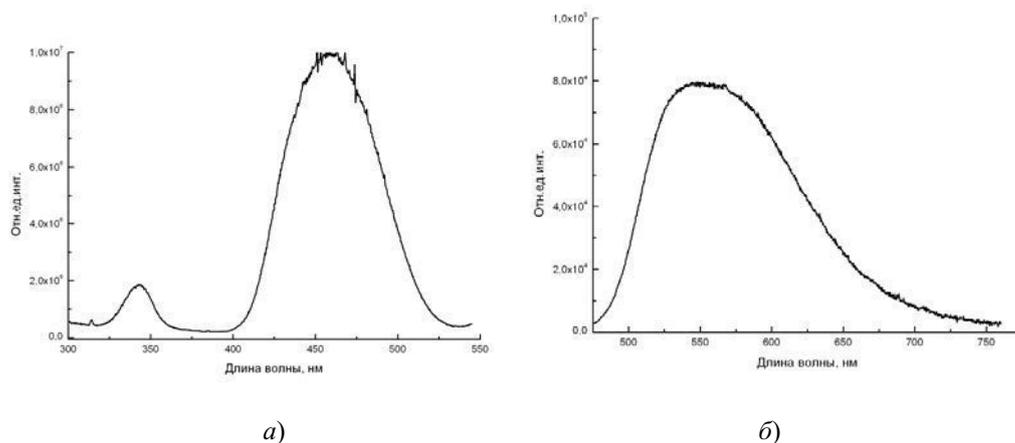


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) порошков YAG:Ce, полученных методом горения в смеси азотнокислых солей и сахарозы и прокаленных на воздухе при температуре 1100 °С

Порошки на основе YAG:Ce³⁺ синтезированные методом горения в сахарозе и уксусной кислоте, при возбуждении синим светом ($\lambda = 460$ нм) люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470–720 нм (спектр белого излучателя) с максимумом на 520–550 нм (рис. 4), однако интенсивность их люминесценции зависит от метода получения и условий термообработки.

Литература

1. Li, J. G. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee // J. Euro. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 20. – P. 2395–2405.
2. Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием. Положительное решение (от 19.02.2018) по заявке на изобретение Респ. Беларусь, № а 20160193 ; заявл. 30.05.2016 / О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко ; заявитель УО «ГГТУ им. П. О. Сухого.