

УДК 546.62

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

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

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

Изучены варианты формирования ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного церием (желтого люминофора), полученных методами соосаждения, процесса золь-гель и термохимического синтеза (горения). Установлено, что размеры частиц $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ для порошка, полученного методом соосаждения, находятся в пределах от 0,5 до 2,0 мкм; диаметр частиц граната, синтезированного методом горения в углеводах (фруктозе и сахарозе) составляет 40–60 нм, а для граната, сформированного в смеси карбамида и гексаметилентетрамина, типичен синтез порошков с размерами 0,98–1,3 мкм. Показано, что материалы, синтезированные методом горения, формируются в виде рыхлых агломератов, которые требуют дополнительного размола и рассева, а их морфология зависит от способа получения.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, иттрий-алюминиевый гранат, ионы церия, метод соосаждения, золь-гель процесс, термохимический синтез.

EFFECT OF SYNTHESIS METHOD ON MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF ITTRIUM-ALUMINUM GARNET POWDERS ALLOYED WITH CERIUM

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

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

The article presents versions of formation of ultradispersed powders of yttrium-aluminium garnet doped with cerium (yellow phosphor) obtained by methods of co-precipitation, sol-gel process and thermochemical synthesis (burning). Particle sizes of $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ for the co-precipitation powder have been found to range from 0,5 to 2,0 μm ; particle diameter of the garnet synthesized by the method of burning in carbohydrates (fructose and sucrose) is 40–60 nm, and for the garnet formed in a mixture of carbamide and hexamethylene tetramine, the synthesis of powders with dimensions of 0,98–1,3 microns is typical. It has been shown that materials synthesized by the combustion method are formed in the form of loose agglomerates, which require additional grinding and seeding, and their morphology depends on the production method.

Keywords: ultradisperse powders, yttrium-aluminium garnet, cerium ions, co-precipitation method, sol-gel process, thermochemical synthesis.

Введение

В условиях постоянно растущих потребностей в использовании искусственного освещения остро стоит вопрос создания высокоэффективных источников света, способных минимизировать расход электроэнергии.

Современными источниками света являются светодиоды (СД). В настоящее время наблюдается активное проникновение светодиодов на рынок средств освещения и замена ими ламп накаливания, люминесцентных и галогенных ламп в домах, на предприятиях и улицах [1].

На сегодняшний день наиболее приемлемый способ получения ярких светодиодов с белым цветом излучения – применение люминофоров, преобразующих излучение чипов синего цвета в широкий спектр, соответствующий солнечному, и изготовляемых на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), легированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [2].

Наиболее известными способами получения порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного РЗЭ, являются:

- 1) прямой синтез из оксидов;
- 2) соосаждение;
- 3) золь-гель процесс;
- 4) горение азотнокислых солей в восстановительных средах.

Прямой синтез из оксидов требует высоких температур (около 1500 °С) и наличия восстановительной среды при спекании. В результате формируются микроразмерные порошки широкого гранулометрического состава, которые подвергаются дополнительному размолу и рассеву. Способы «мокрого» синтеза порошков в системе оксидов Y_2O_3 – Al_2O_3 основаны на принципах формирования прекурсоров граната в виде гидратированных осадков [3]. Наибольшее распространение получил метод химического соосаждения смеси гидроксидов алюминия и иттрия из азотно-кислых солей с последующей термообработкой [4]. В качестве осадителя применяются следующие реагенты: щавелевая кислота, карбонат аммония, мочевины [5].

В работе [6] приводится схема синтеза порошка YAG с использованием смеси нитратов иттрия и алюминия и лимонной кислоты. При их смешивании образуется гель, который разлагается, начиная с температуры 600 °С, и кристаллизуется, начиная с 800 °С, с образованием гексагональной фазы перовскита $YAlO_3$, которая полностью трансформируется в кубическую фазу граната $Y_3Al_5O_{12}$ при температуре 1000 °С и выше. Размол полученного порошка в аттриторе в течение 2 ч приводит к получению продукта с размером частиц 0,55 мкм. Недостатками данного процесса являются необходимость длительного размола получаемого спека в аттриторе и невозможность получения порошка YAG со сферической формой частиц и нанометрового размера.

Существует также несколько вариантов метода получения порошка YAG путем термохимических реакций (горения), отличающихся в основном использованием различных видов горючего [7], [8].

Цель настоящей работы – установление влияния метода синтеза на морфологию и структуру порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного церием.

Для изучения морфологии получаемых порошков, их структурных характеристик использованы методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) – (микроскоп TESCAN, Чехия), а также рентгенофазового анализа (РФА) – (дифрактометр ДРОН-7, Россия).

Экспериментальная часть

1. Получение порошка YAG : Се методом соосаждения

Схема получения YAG, легированного ионами церия с использованием «обратного осадительного процесса» с последующими операциями отмывки, сушки и прокаливанию прекурсора, включает в себя операции по приготовлению смеси нитратов иттрия и алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле $Y_3Al_5O_{12}$, и добавление горячего раствора солей в 20%-й раствор аммиака (NH_4OH) (рис. 1). Полученный творожистый осадок гидроксидов многократно промывается дистиллированной водой (не менее 7 раз) для уда-

ления ионов аммония, азотно-кислых остатков, затем помещается в сушильный шкаф на 4 ч ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), где он превращается в сухой твердый порошок. После этого порошок растирается в ступке и подвергается заключительной термообработке при температурах $1100\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе в муфельной печи в течение 3–4 ч. Размеры частиц полученного порошка в среднем составляют от 0,5 до 2,0 мкм, порошки состоят из частично сросшихся пластинчатых кристаллов толщиной 0,1–0,5 мкм, встречаются также единичные частицы с размерами в десятки микрометров (рис. 1).

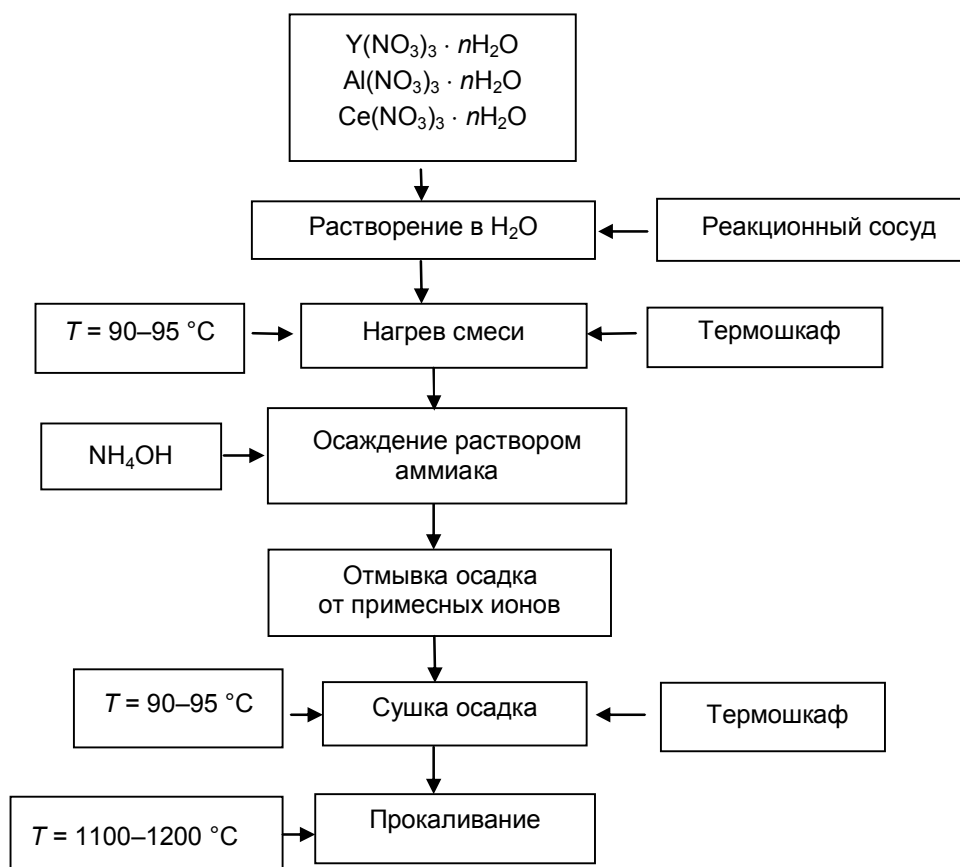
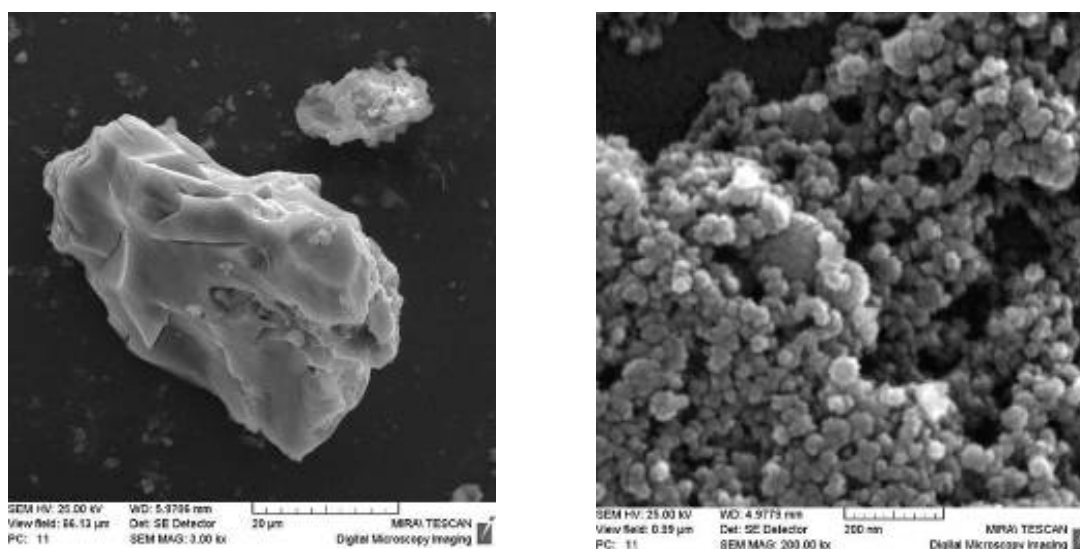


Рис. 1. Схема синтеза порошков иттрий-алюминиевого граната методом соосаждения из горячих растворов азотно-кислых солей

Предложен вариант схемы золь-гель процесса [9], включающий в себя операции по приготовлению смеси нитратов иттрия, алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле иттрий-алюминиевого граната, и добавление смеси 20%-го раствора аммиака и 5 мас. % гексаметилентетрамина (ГМТА). Чтобы получить однородную гелеобразную систему применяли ультразвуковое диспергирование смеси на частоте 48 кГц в течение 30 мин. Для получения легированного церием иттрий-алюминиевого граната ионы Ce^{3+} вводятся в жидкофазную систему в виде твердой соли $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Агломераты полученного порошка состоят из сросшихся сферолитных кристаллов с большим разбросом размеров – от 2,0 до 20,0 мкм.



а)

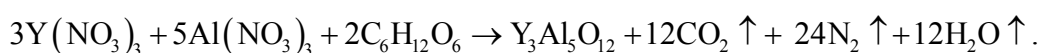
б)

Рис. 2. СЭМ-изображения частиц граната, полученных методом соосаждения (а) и реактивным горением в сахарозе (б)

2. Получение порошка YAG : Ce путем термохимических реакций (метод горения)

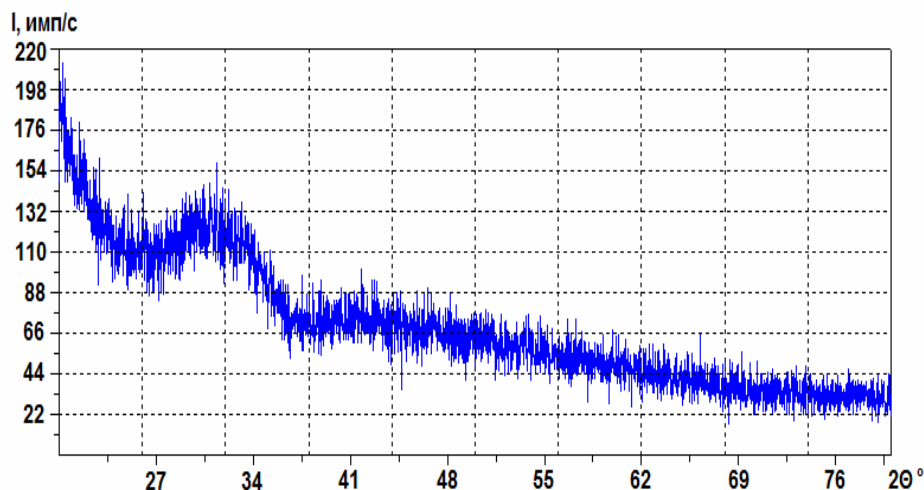
Разработаны этапы экспериментальной технологии синтеза порошков граната, в которой в качестве горючего могут быть использованы углеводы – фруктоза, сахароза. В качестве окислителя в процессе синтеза выступают азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия.

Формируемая смесь растворов солей, углеводов и гексаметилентетрамина нагревается в сушильном шкафу, после чего полученный рыхлый прекурсор подвергается термической обработке в муфельной печи на воздухе или в контролируемой газовой среде (аргон) в температурном интервале 700–1200 °С. Под воздействием тепловой энергии быстро испаряется вода, влажный гель превращается в ксерогель (сухой гель) и между компонентами смеси происходит бурная химическая реакция (на примере горения с добавлением фруктозы):

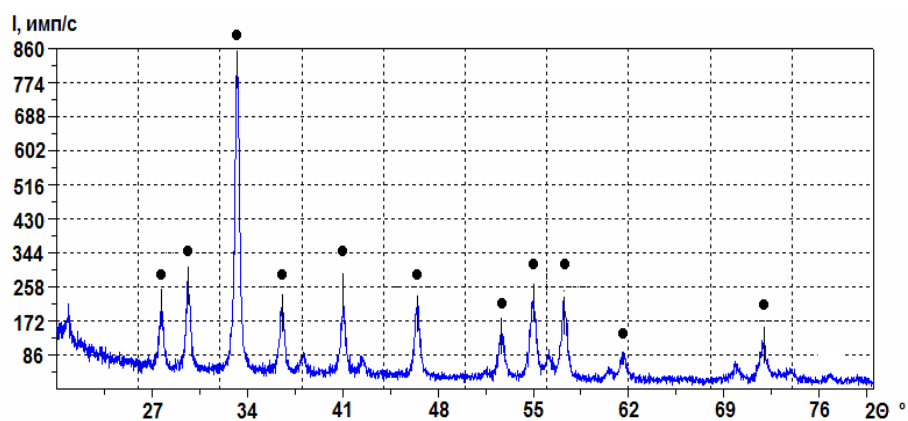


Установлено, что средние размеры частиц граната, получаемых методом горения, с последующим прокаливанием в воздушной среде в значительной степени зависят от режимов термообработки (температуры и длительности прокаливания). Так, после термообработки прекурсоров в воздушной среде при температуре 1100 °С в течение 1 ч средний размер частиц порошка граната в зависимости от вида углевода находился в пределах 40–60 нм, а примерная насыпная плотность порошков составляла от 12 до 50 г/л (рис. 2). Способ получения граната, легированного церием в присутствии гексаметилентетрамина, признан оригинальным и запатентован [10].

Дифрактограмма прекурсора, прокаленного при 800 °С, констатирует его полную аморфность, а при 1000 °С порошки проявляют устойчивую кристалличность с заметным уширением рефлексов, подтверждающих наноструктурированную природу составляющих их частиц (рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. Дифрактограммы порошков прекурсоров YAG, полученных методом горения в смеси сахарозы и гексаметиленetetрамина и прокаленных на воздухе при различных температурах:
 а – 800 °С; б – 1000 °С; ● – $Y_3Al_5O_{12}$

Для усовершенствования процесса синтеза оксидных порошков термохимическим методом был предложен и разработан более простой вариант с использованием в качестве комплексного горючего смеси азотсодержащих органических соединений – карбамида и гексаметилентетрамина (ГМТА). При применении смешанного горючего удалось объединить в одном процессе этапы инициирования реакции, удаления органических примесей, свободной и связанной воды и формирования кристаллической структуры без извлечения промежуточных продуктов.

Особенностью данного процесса синтеза является отсутствие операции осаждения прекурсора, причем смесь превращается в аморфный гель в сушильном шкафу, а кристаллический оксид, активированный ионами РЗЭ, формируется одновременно с реакцией синтеза (рис. 4), к тому же дополнительные процессы обжига осуществляются в печи без извлечения реакционного сосуда [11].

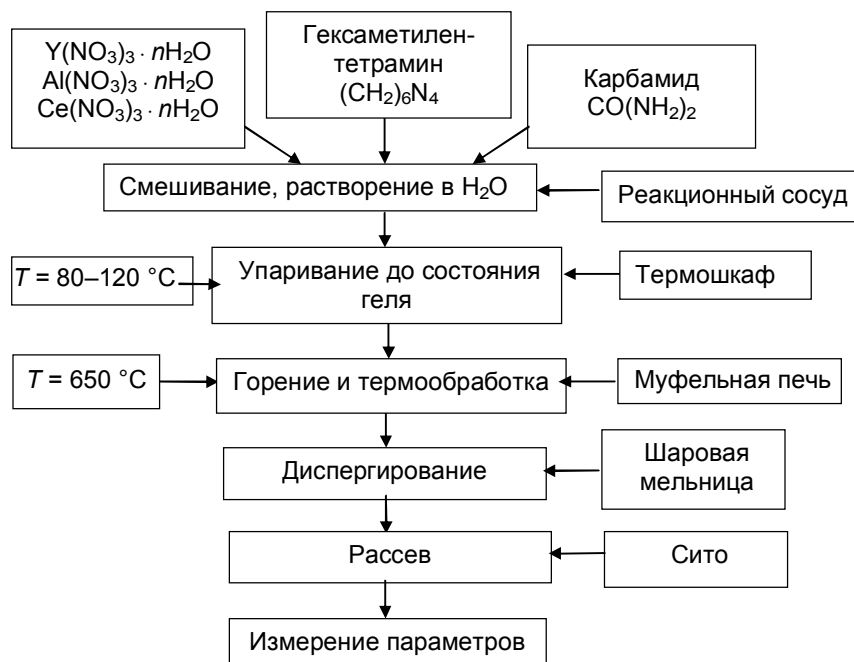
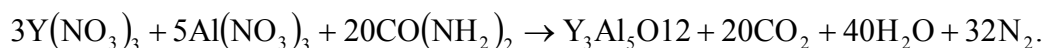
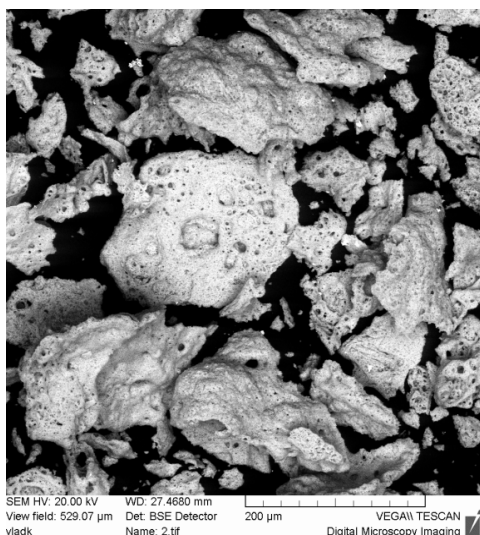


Рис. 4. Схема термохимического синтеза оксидных ультрадисперсных порошков с использованием азотсодержащих соединений

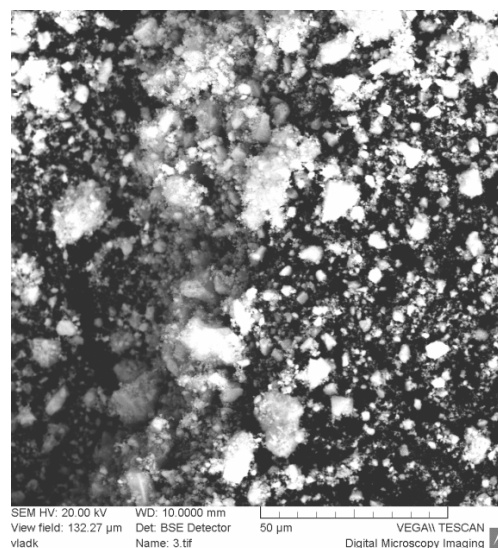
Суммарная реакция синтеза граната представлена в виде



Размол спекшегося продукта проводили в планетарной шаровой мельнице «Пульверизетте 5» (фирма Fritsch, Германия) в стаканах из диоксида циркония в течение 10 мин. СЭМ-изображения полученных агломерированных порошков YAG : Ce сразу после синтеза и размола в планетарной мельнице приведены на рис. 5.



а)



б)

Рис. 5. Морфология порошков YAG : Ce, полученных методом горения в смеси карбамида и ГМТА (а); порошок после размола в планетарной мельнице (10 мин) (б)

Дифрактограмма образца порошка $\text{YAG} : \text{Ce}$, полученного в результате термохимической реакции в смеси «нитраты – карбамид – ГМТА» в муфельной печи и прокаливания при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, представлена на рис. 6 и подтверждает формирование хорошо закристаллизованной фазы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в процессе горения.

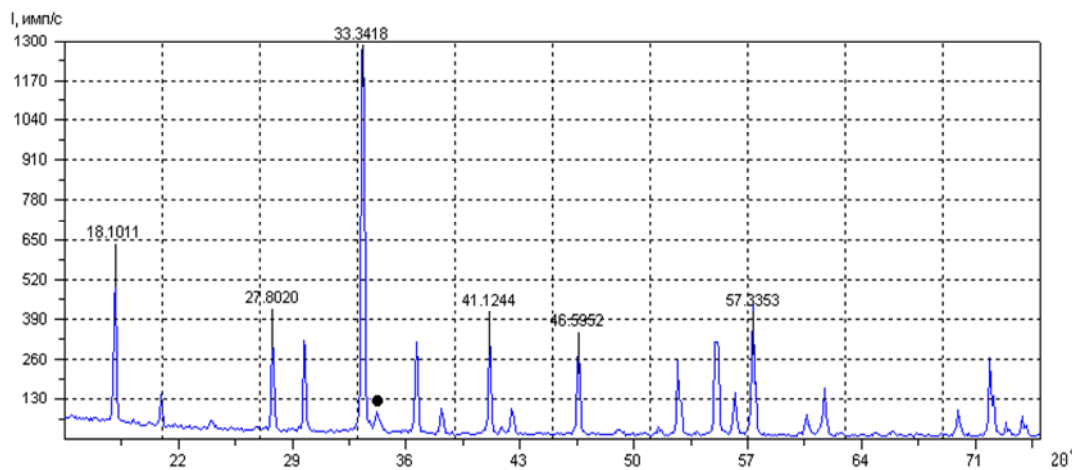


Рис. 6. Дифрактограмма порошка $\text{YAG} : \text{Ce}$ после прокаливания при 650°C (1 ч); ● – YAlO_3

Данные анализа РФА-спектров говорят о том, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза иттрий-алюминиевого граната – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ пространственной группы Ia^3d кубической сингонии (JCPDS–1996), а пик на $34,2138^\circ$ принадлежит примесной фазе иттрий-алюминиевого перовскита – YAlO_3 (JCPDS–1996), которая образуется при недостатке кислорода при горении.

Заключение

В результате обобщения вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Проведен анализ методов получения люминофоров, преобразующих излучение синих чипов в широкий спектр, соответствующий солнечному, для создания светодиодов белого цвета.
2. Изучены варианты формирования ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, методами соосаждения, золь-гель технологии и термохимического синтеза (горения).
3. Установлено, что размеры агломератов порошка $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$, полученного методом соосаждения, находятся в пределах от 0,5 до 2,0 мкм, а диаметр частиц граната, синтезированного методом горения в углеводах (фруктозе и сахарозе), равен 40–60 нм.
4. Разработан и запатентован энергосберегающий способ получения наноструктурированного люминесцентного порошка $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ термохимическим синтезом в азотсодержащих горючих. Размеры агрегатов, формируемых при горении в смеси карбамида и ГМТА, составляют от 0,98 до 1,3 мкм в зависимости от температуры прокаливания ($700\text{--}1200^\circ\text{C}$).

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 г. в Республике Беларусь.

Литература

1. Шуберт, Ф. Светодиоды : пер. с англ. / Ф. Шуберт ; под ред. А. Э. Юновича. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2008. – 496 с.
2. 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.
3. Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Precursor Powders by Homogeneous Precipitation / D. J. Sordelet [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 1994. – Vol. 14, № 2. – P. 123–130.
4. Zhang, S. Study on coprecipitation synthesized $Y_3Al_5O_{12}$: Ce yellow phosphor for white LED / S. Zhand, W. Zhuand, T. Heetal // Journal of Rare Earths. – 2010. – Vol. 28, № 5. – P. 713–716.
5. Matsushita, N. Precipitation and calcination process for yttrium aluminium garnet precursors synthesized by the urea method / N. Matsushita, N. Tsuchiya, K. Nakatsuka // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 82, № 8. – P. 1977–1984.
6. 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.
7. Preparation of YAG : Ce^{3+} 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.
8. Pabhakaran, K. Sucrose combustion synthesis of nanocrystalline yttrium aluminium garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) powder / K. Pabhakaran // Advances in Applied Ceramics. – 2009. – Vol. 108, № 4. – P. 217–221.
9. Получение нанодисперсных частиц легированного иттрий-алюминиевого граната с использованием золь-гель процесса / Е. Н. Подденежный [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2011. – Т. 84, № 9. – С. 1450–1453.
10. Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием : пат. 14779 Респ. Беларусь : МПК⁷ С 30 В 29/28 / Добродей А. О., Гришкова Е. И., Подденежный Е. Н., Малашкевич Г. Е., Хотченкова Т. Г. ; заявитель и патентообладатель Ин-т физики им. В. И. Степанова НАН Беларуси ; Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20090923 ; заявл. 24.06.09 ; опубл. 30.08.11 // Аф×ц бюл. / Нац. цэнтр ×нтэлектуал уласнасц× – 2011. – № 4 (81). – С. 109–110.
11. 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 и патентообладатель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20160193 ; заявл. 30.05.16 ; опубл. 30.08.18 // Аф×ц бюл. / Нац. цэнтр ×нтэлектуал уласнасц× – 2018. – № 4 (123). – С. 93–94.

Получено 20.05.2021 г.