

Наноструктурированные люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната для дискретных фотолюминесцентных преобразователей светодиодных осветительных приборов

А. О. Добродей, Е. В. Соболев, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко

Разработан новый способ получения ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), активированного ионами церия, гадолиния и лантана, основанный на термохимическом способе синтеза. Оптимизированы режимы синтеза и изучены структурные и спектрально-люминесцентные характеристики порошкообразных образцов люминофоров на основе $Y_3Al_5O_{12}$.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, ультрадисперсные порошки, люминесценция, светодиоды, дискретный фотолюминесцентный преобразователь.

The new method of ultra-disperse powders of yttrium-aluminum garnet activated by cerium ions preparation, based on a thermo-chemical synthesis is developed. The synthesis regimes are optimized and structural and spectral luminescent characteristics of powdery phosphors based on $Y_3Al_5O_{12}$ are studied.

Keywords: Yttrium-aluminum garnet, ultra-disperse powders, luminescence, light-emitting diodes, the discrete photo luminescent converter.

Введение

Относительно недавно люминофоры со структурой граната, активированные церием стали использовать для светоизлучающих диодов (СД) белого цвета свечения.

Традиционная структура СД белого цвета свечения содержит InGaN-кристалл (излучающий в области 450–475 нм), покрытый компаундом, в состав которого входит люминофор на основе ИАГ, в котором возбуждается жёлто-зелёное или жёлто-оранжевое свечение. Суммарное излучение синего СД и желто-зеленого люминофора воспринимается глазом как свет белого цвета [1].

Наиболее подходящими люминофорами для таких светодиодов считают алюминаты иттрия — соединения со структурой граната, активированные ионами Se^{3+} . Структура таких соединений позволяет вводить в матрицу ионы практически всех групп

элементов Периодической системы и существенным образом влиять на положение энергетических состояний активатора, определяя спектральные характеристики люминесценции. Однако в таких сложных люминесцентных кристаллических системах имеется ряд нерешенных проблем, связанных с влиянием способов синтеза, химического состава примесей и режимов термообработки на спектрально-люминесцентные характеристики. Наиболее известными способами получения наноструктурированного порошка ИАГ, в том числе, легированного церием, являются методы соосаждения, золь-гель методы, процессы вымораживания, гидротермальный способ, твердофазный синтез, методы горения азотнокислых солей в разных средах и др. [2–10].

Цель работы — изучение новых вариантов получения ультрадисперсных порошков ИАГ, активированного ионами церия, гадолиния и лантана. Исследование структурных и спектрально-люминес-

центных характеристик порошкообразных образцов люминофоров на основе $Y_3Al_5O_{12}$. Моделирование процесса люминесценции в системе “синий светодиод – желтый люминофор”.

Метод

Разработана новая схема (рис. 1) формирования ультрадисперсных порошкообразных материалов на основе ИАГ, легированного ионами церия методом термохимической реакции горения, в которой используется водный раствор сахарозы, а в качестве окислителя выступают азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия.

Однородность перемешивания, скорость химической реакции синтеза достигается за счет использования в смеси гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$, который входит в состав “сухого” спирта и при горении выделяет большое количество тепла, причем золы после сгорания не остается — все продукты горения газообразны:



Методика процесса синтеза заключается в смешивании расчетных количеств $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА, ТУ 6-09-4676-83), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ЧДА, ГОСТ 3757-75), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ЧДА) с порошками $(CH_2)_6N_4$ и углевода, и добавлением дистиллированной воды до состояния однородного сиропа. Далее следует термообработка в сушильном шкафу при температуре $125^\circ C$ в течение 10–15 мин, где под воздействием температуры быстро испаряется вода и происходит бурная химическая реакция. В результате формируется объемный рыхлый порошок прекурсора — аэрогель с насыпной плотностью 6 г/л, который размалывается в агатовой ступке и подвергается

термообработке в муфельной печи при температуре $900 - 1100^\circ C$ со скоростью $20^\circ / \text{мин}$. В результате получается наноструктурированный порошок ИАГ, легированный ионами церия, желтого цвета, с насыпной плотностью $\rho = 20 - 50 \text{ г/л}$ [11].

С использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) была изучена морфология полученных порошков (рис. 2) и определены средние размеры первичных частиц. Из анализа данных РЭМ было установлено, что получаемые порошки слабо агломерированы, легко распадаются до состояния наночастиц с размерами 40–50 нм.

Для солегирования граната ионами гадолиния или лантана в систему вводят расчетное количество азотнокислого гадолиния или лантана. По данным РФА (рис. 3) установлено, что основной фазой порошка, полученного методом горения в смеси сахарозы и гексаметилентетрамина с последующей термообработкой при $1100^\circ C$, является гранат химического состава $Y_3Al_5O_{12}$.

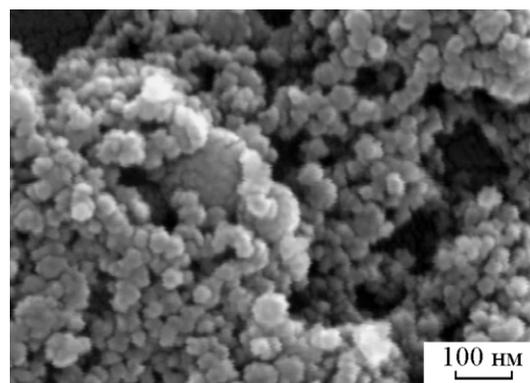


Рис. 2. РЭМ наноструктурированного порошка ИАГ кубической модификации ($T_{обр} = 1100^\circ C$).

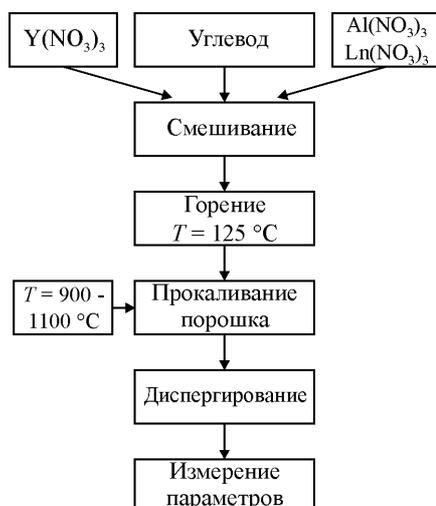


Рис. 1. Схема получения порошка ИАГ методом горения.

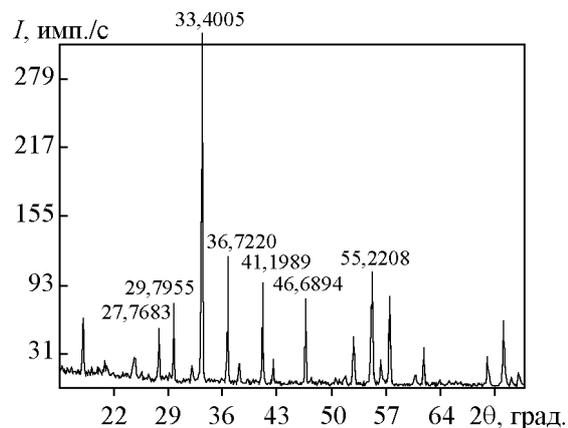


Рис. 3. Дифрактограмма наноструктурированного порошка с преимущественной фазой граната кубической модификации ($1100^\circ C$).

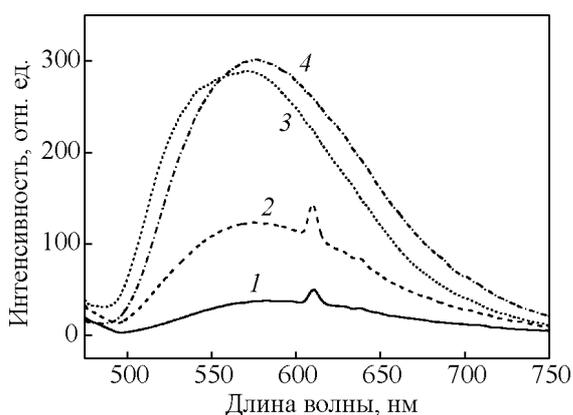


Рис. 4. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм). 1 – YAG: Ce, La; 2 – YAG: Ce, La (концентрация La увеличена в 2 раза по сравнению с образцом 1); 3 – YAG: Ce, Gd (порошок не обработан в среде аргона); 4 – YAG: Ce, Gd (порошок обработан в среде аргона, $T = 1100$ °C, $\tau = 1$ час).

Были измерены спектры люминесценции порошкообразных образцов в зависимости от состава легирующей добавки при возбуждении синим светом с длиной волны 450 нм (рис. 4). Все образцы синтезированы путем горения азотнокислых солей в сахарозе с последующей обработкой при $T = 1100$ °C, в течение 1 часа в воздушной среде.

Легирование иттрий-алюминиевого граната ионами церия с добавлением гадолиния или лантана позволяет сдвинуть спектр люминесценции ИАГ в красную область, тем самым получить излучение “теплого” белого света. Дополнительная обработка (прокаливание) порошка YAG: Ce, Gd в среде аргона при $T = 1100$ °C в течение 1 часа приводит к росту интенсивности люминесценции, скорее всего, за счет увеличения концентрации ионов Ce^{3+} в решетке ИАГ и уменьшения доли оптически не активных ионов Ce^{4+} .

Авторами разработана и запатентована светодиодная лампа [12], в конструкции которой используются наноструктурированные порошки люминесцирующего ИАГ, активированного ионами РЗЭ. Лампа предназначена для эксплуатации внутри помещений в качестве источника рассеянного белого света и может использоваться для прямой замены ламп накаливания и галогенных ламп с цоколем типоразмера E27.

Задача, на решение которой направлена конструкция лампы [12], заключается в увеличении срока службы лампы и повышении однородности светового потока.

Основным недостатком конструкций источников света и световых приборов с удаленным люминофором является относительно высокий расход лю-

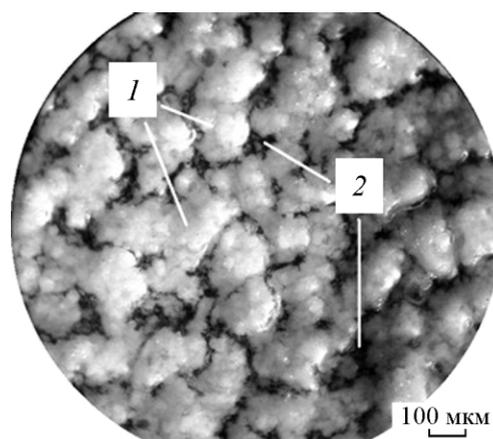


Рис. 5. Образец люминесцентного покрытия с островковой структурой: 1 – агломерированные частицы ИАГ; 2 – области прозрачности.

минофора, а также удорожание технологии нанесения люминесцентного покрытия, обусловленное дополнительными расходами, направленными на уменьшение агломерации наночастиц люминофора. Поэтому актуальной является задача моделирования и разработки перспективных конструкций преобразователей света на основе люминесцентного полимерно-керамического покрытия с пониженным расходом люминесцентного порошка, основанных на принципах формирования островковых структур, состоящих из агломератов люминофорных наночастиц.

Методика получения люминесцентного полимерно-керамического покрытия — плоского фотопреобразователя включает в себя смешивание порошка $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ с кремнийорганическим лаком КО-08, нанесение композиции на поверхность полимерной или стеклянной подложки слоем толщиной 20 – 50 мкм и сушки при температуре 40 – 60 °C. В объеме покрытия формируется островковая структура, состоящая из агломератов наночастиц люминофора и областей прозрачности. Суммарное излучение в виде возбуждаемой в люминофоре желтой люминесценции и синий свет светодиода, проходящий через прозрачные области, фиксируется глазом как белый свет (рис. 5).

Наноструктурированный порошок люминофора при смешивании с кремнийорганическим лаком КО-08 ведет себя как самоорганизующаяся система (за счет взаимного притяжения наночастиц). Площадь островков и областей прозрачности зависит от размеров агломератов люминесцентного порошка, а оттенок получаемого излучения (желтый, белый, теплый белый) можно получать, варьируя соотно-

шение областей прозрачности и агломератов, а также путем дополнительного легирования частиц YAG: Се ионами гадолиния или лантана.

Заключение

Разработан новый способ получения ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированных ионами церия, гадолиния и лантана, основанный на термохимическом способе синтеза (горении).

Оптимизированы режимы синтеза и изучены структурные и спектрально-люминесцентные характеристики порошкообразных образцов люминофоров. Установлено, что при соблюдении оптимальных режимов в порошках идентифицируется фаза граната кубической модификации $Y_3Al_5O_{12}$.

Легирование иттрий-алюминиевого граната церием с добавлением гадолиния и лантана позволяет сдвинуть спектр люминесценции ИАГ в красную область, тем самым получить излучение “теплого” белого света.

Литература

1. Добродей А.О., Подденежный Е.Н. Современное состояние проблемы светотрансформирующих материалов для создания белых светодиодов. Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого, 2011, № 1, с. 51 – 55.
2. Химич Н.Н., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. и др. Синтез нанодисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (III). Физика и химия стекла, 2009, т. 35, № 5, с. 667 – 673.
3. United States Patent № 6482387 Process for preparing mixed metal oxide powders / заявл. 16.07.1999, опубл. 19.11.1999.
4. Nguyen My H., Sang-Jin Lee, Waltraud M. Kriven Synthesis of oxide powders by way of a polymeric steric entrapment precursor route. J. Mater. Res., 1999, v. 14, no. 8, p. 1234 – 1237.
5. Chyng B.-J., Park J.-Y., Sim S.-M. Synthesis of yttrium aluminium garnet powder by a citrate gel method. Journal of Ceramic Processing & Research, 2003, v. 4, no. 3, p. 145 – 150.
6. United States Patent № 7022262 Yttrium aluminum garnet powders and processing / заявл. 25.11.2003, опубл. 04.04.2006.
7. Беляков А.А., Жариков Е.В., Малыгин А.А. Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного функционального назначения: учебное пособие. С.-Пб.: Гос. технолог. ин-т, 2006, с. 102.
8. Sun Z., Yuan D., Li H. et al. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method. J. Alloys and Compounds, 2004, v. 379, p. L1 – L3.
9. Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б., Комаров А.А., Шемет В.В. Нанопорошки оксида иттрия и алюмоиттриевого граната и лазерные керамики на их основе. Нанотехника: Инженерный журнал, 2006, № 3, с. 62 – 69.
10. United States Patent № 6869544 B2. Process for producing nanoscale yttrium garnet fluorescent powders. In-Gann Chen, Yu-Lin Chen. Заявл. 31.10.2002. Опубл. 22.03.2005.
11. Добродей А.О., Гришкова Е.И., Подденежный Е.Н., Малашкевич Г.Е., Хотченкова Т.Г. Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием: патент Респ. Беларусь № 14779 от 11.05.2011. Заявитель Государственное научное учреждение “Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси” и Учреждение образования “Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого”.
12. Добродей А.О., Подденежный Е.Н. Лампа светодиодная: Патент на полезную модель РБ № 6440, опубл. 30.08.2010. Афіцыйны бюл. Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці., 2010, № 4 (75), с. 236.
13. Kim J.K., Luo H., Schubert E.F., Cho J., Sone C., Park Y. Strongly enhanced phosphor efficiency in GaInN white light-emitting diodes using remote phosphor configuration and diffuse reflector cup. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, v. 44, no. 21, p. 649 – 651.

Статья поступила в редакцию 22.11.2011 г.

***Добродей Александр Олегович** — Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого (Беларусь), магистр технических наук, ассистент. Специалист в области светотехники. E-mail: dobrodey2007@yandex.ru.*

***Соболев Евгений Викторович** — Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого (Беларусь), магистр технических наук, младший научный сотрудник. Специалист в области светотехники. E-mail: mseugen@tut.by.*

***Подденежный Евгений Николаевич** — Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого (Беларусь), доцент, доктор химических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области технологии материалов электронной техники и оптики. E-mail: podd-evgen@yandex.ru.*

***Бойко Андрей Андреевич** — Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого (Беларусь), доцент, кандидат физико-математических наук, проректор по научной работе. Специалист в области физики твердого тела.*