

УДК 644.36

А.О. Добродей¹, Е.Н. Подденежный¹,
А.А. Бойко¹, Г.Е. Малашкевич², Т.Г. Хотченкова²

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ

¹Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого
г. Гомель, Беларусь

²Институт физики НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь

The variants of low temperature synthesis of nanostructure powder on basis of cerium contained YAG codoped by manganese and silicon ions are worked out. The powder compositions in system $Y_2O_3 - Al_2O_3$ are defined with assistance of x-ray diffraction. The yellow light-emitting phosphor with composition $Y_3Al_5O_{12} : Ce, (Mn, Si)$ was produced as a result of precipitation method and a single-step auto-combustion process. The luminescence yield is almost analogous to the samples made from other conventional methods. Hence, it could be good candidate for generating white light when coupled to a blue light-emitting diodes.

Введение

Современными высокоэффективными источниками света являются светодиоды. В ближайшее время можно ожидать активного проникновения светодиодов на рынок средств освещения и замены ими ламп накаливания, люминесцентных и галогенных ламп в домах, на предприятиях и улицах. Перспективы глобального рынка освещения на ближайшее время просматриваются как полная замена традиционных источников света на светодиодные в масштабах всей планеты.

Относительно недавно люминофоры со структурой граната, активированные церием стали использовать для светоизлучающих диодов белого цвета свечения (СИД). В настоящее время СИД имеют обширные и многообразные области применения. Они все в большей степени вытесняют лампы накаливания в таких областях как визуальная индикация и подсветка в устройствах отображения информации, в системах записи информации на фотопленку, в измерительной технике для создания бесстрелочных шкал и в устройствах и системах освещения жилых, производственных помещений и т.д. [1].

Традиционная структура СИД «белого» цвета свечения содержит InGaN — кристалл с высокой яркостью свечения (излучающий в области 430–475 нм), покрытый компаундом, в состав которого входит люминофор на основе иттрий-алюминиевого граната, в котором возбуждается желто-зеленое или желто-оранжевое свечение. Суммарное излучение голубого СИД и желто-зеленого люминофора воспринимается глазом как свет белого или тепло-белого цвета [2].

Наиболее известными способами получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, в том числе, легированного церием (YAG: Ce³⁺), являются [3]:

- методы соосаждения;
- золь–гель методы;
- методы вымораживания;
- гидротермальный способ;
- твердофазный синтез;
- методы горения в разных средах.

Экспериментальная часть

В НИЛ ТКН ГГТУ им. П.О. Сухого разработана улучшенная методика синтеза порошковых микрокристаллических люминесцентных материалов в системе оксидов $Y_2O_3 - Al_2O_3$ с использованием золь–гель метода. Схема получения порошков ИАГ путем соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия аммиаком включает в себя приготовление смеси нитратов иттрия и алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ и добавление 20 % раствора аммиака (NH_4OH), раствора гексаметилентетрамина (ГМТА ($CH_2)_6N_4$), либо этилендиамина (ЭД) при интенсивном перемешивании. Для получения легированного порошка ионы примесей (церий, европий) вводятся в шихту в виде азотнокислых солей. Для интенсификации перемешивания и получения устойчивого однородного прозрачного зольа используется одновременно механическое (мешалка) и ультразвуковое (УЗВ) перемешивание. Полученный золь помещается в сушильный шкаф на 4 часа ($T = 80\text{ }^{\circ}C$), где он превращается в гель и далее, в сухой твердый порошок. После этого порошок растирается в ступке или аттриторе, и в него добавляется ТЭОС из расчета на 35 г сухой шихты на 30 мл ТЭОСа. Затем следует вторая термообработка (сушка и гидролиз ТЭОСа) в сушильном шкафу с принудительным обдувом при температуре $100\text{ }^{\circ}C$ (2 часа), прокаливание при $450\text{ }^{\circ}C$ и заключительная термообработка при температуре $1000\text{ }^{\circ}C$ на воздухе в муфельной печи течение 3–4-х часов. Наличие в системе наноразмерного кремнезема, формирующегося путем гидролиза ТЭОС за счет воды, присутствующей в прекурсор иттрий-алюминиевого граната способствует обезвоживанию порошка, препятствует его агломерации, а также при термообработке в закрытом сосуде создает слабо-восстановительную среду в связи с выгоранием органики, что в результате способствует улучшению люминесцентных характеристик.

Рентгенофазовый анализ образцов керамического материала на основе $Al_2O_3 + Y_2O_3$: Се проводился на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-7,0 в CuK_{α} в монохроматизированном излучении, монохроматизация – вторичная, осуществляется пиролитическим графитом, щели после трубки – Соллера $2^{\circ}30'$, 1, 6, перед счетчиком – Соллера $2^{\circ}30'$, 0,25, вращение образца в собственной плоскости. Управление дифрактометром, сбор и обработка информации выполнялись с применением программы «X-RAY» автоматизации рентгеноструктурного анализа.

По данным РФА установлено, что основной фазой порошка, полученного осаждением в аммиаке и ГМТА с последующей термообработкой при $1000\text{--}1300\text{ }^{\circ}C$, является гранат химического состава $Y_3Al_5O_{12}$, в то же время для осадка, полученного путем взаимодействия с ЭД характерно наличие свободных оксидов алюминия и иттрия. ГМТА представляет собой «мягкий» осадитель и при формировании рыхлого осадка отмечено воспроизводимое формирование стехиометрического соединения $Y_3Al_5O_{12}$ кубической сингонии.

Рентгенограмма порошков, полученных методом осаждения в растворе аммиака и ГМТА приведены на рис. 1.

Спектрально-оптические исследования порошков проводили при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с фильтром, вырезающим область длин волн от 300 до 500 нм с центром на 450 нм.

Пример спектра люминесценции церий-содержащего порошка ИАГ, полученного в НИЛ ТКН ГГТУ им. П.О. Сухого и исследованного в лаборатории люминесценции ИФ НАН РБ приведен на рис. 2.

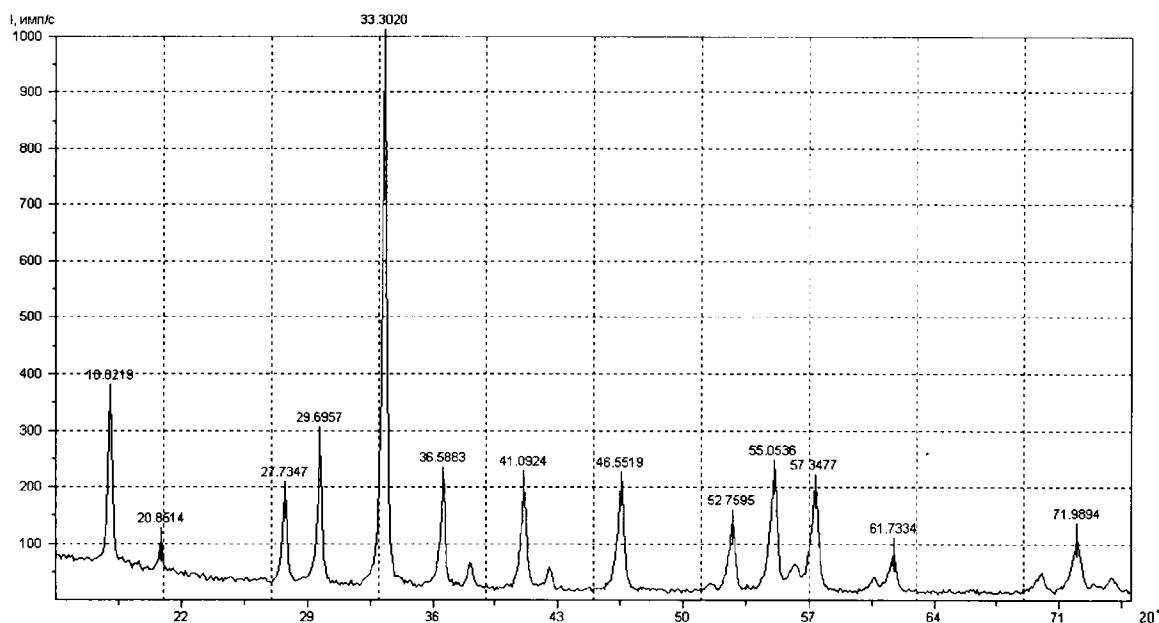


Рис. 1. Дифрактограмма ИАГ, полученного методом осаждения в растворе аммиака или ГМТА

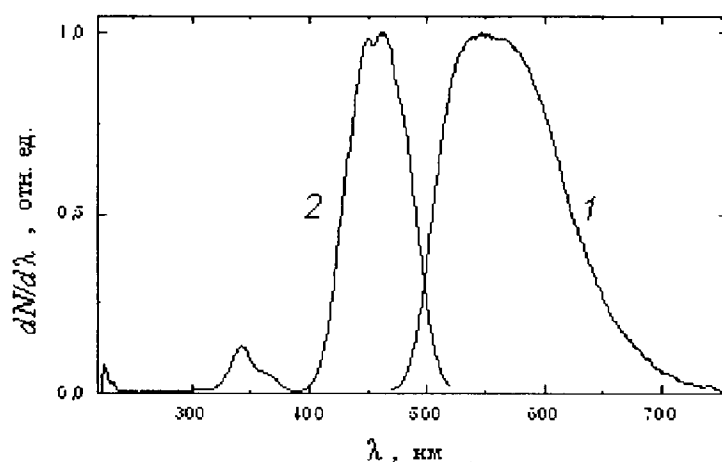


Рис. 2. Корректированные спектры люминесценции (1) и ее возбуждения (2) для люминофора на основе ИАГ: Ce^{3+} , полученного методом соосаждения в среде аммиака

Одним из эффективных методов повышения эффективности передачи энергии от структуры светодиода к люминофору является уменьшение размеров частиц до наноуровня. Работы в этом направлении проводятся рядом ведущих фирм в области светодиодной техники и университетами США, Японии, Кореи. Так в статье [4] описан процесс синтеза наноразмерного порошка иттрий-алюминиевого граната YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) через формирование полимеризованного органико-неорганического комплекса полимера с

длинной цепью — поливинилового спирта ($[\text{CH}_2 - \text{CHON}]_n$ или ПВС) или полиэтиленгликоля ($[\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n\text{OH}$ или ПЭГ) с азотнокислыми солями иттрия и алюминия. Прокаливание этого комплекса при температурах 900–1000 °С привело к получению смеси очень пористых и неомогенных порошков.

В статье [5] Приводится схема синтеза порошка иттрий-алюминиевого граната с использованием смеси нитратов иттрия и алюминия и лимонной кислоты. При их смешивании образуется гель, который разлагается начиная при 600 °С, и кристаллизуется начиная с 800 °С с образованием гексагональной фазы перовскита YAlO_3 , которая полностью трансформируется в кубическую фазу граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при температуре 1000 °С и выше (900 °С — 6 часов, 1000 °С — 2 часа или более). Размол полученного порошка в атриторе в течение 2-х часов приводит к получению продукта с размером частиц 0,55 мкм.

В патенте США [6] описан способ получения порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного и легированного примесями — ионами редкоземельных элементов, методом термохимической реакции горения, с размерами частиц от 30 до 60 нм. В качестве исходных компонентов используются азотнокислые соли алюминия и иттрия в смеси с окисляющим и восстанавливающим реагентами. Процесс приготовления порошка заключается в следующем. Азотнокислые соли алюминия и иттрия растворяют в дистиллированной воде, в мольном отношении алюминия и иттрия, равном 3:5, добавляют к этой смеси окисляющий агент (нитрат аммония) и восстанавливающий агент (аланин), в соотношении 1,4–1,5 к соли иттрия, затем нагревают смесь до температуры 200–220 °С, при которой смесь загорается. Полученный порошок размалывают в планетарной мельнице и затем прокаливают при температуре 800–1000 °С на воздухе в течение времени, необходимого для формирования кубической фазы иттрий-алюминиевого граната.

В докладе приводится также новая схема формирования ультрадисперсных порошкообразных материалов на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия методом термохимической реакции горения, в которой используется водный раствор углевода, выбранного из следующего ряда: сорбит, глюкоза, фруктоза, сахароза, в качестве окислителя выступают азотнокислые соли иттрия, алюминия, церия и марганца, а однородность перемешивания, скорость химической реакции синтеза достигается за счет использования в смеси азот-содержащего гексаметилентетрамина ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$), 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 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ТУ 6-09-4676-83), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА, ГОСТ 3757-75), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) с порошками $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ и фруктозы и добавлением дистиллированной воды до состояния однородного сиропа. Далее следует термообработка в сушильном шкафу при температуре 75–85 °С в течение 10–15 мин. В сушильном шкафу под воздействием температуры быстро испаряется вода и происходит бурная химическая реакция. В результате формируется объемный рыхлый порошок прекурсора — аэрогель с насыпной плотностью $\rho = 6$ г/л. Полученный аэрогель размалывается в агатовой ступке и подвергается термообработке в муфельной печи при температуре 600–1000 °С со скоростью 20 °/мин. В результате получается наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированный ионами церия, желтого цвета, с насыпной плотностью $\rho = 20$ –50 г/л (рис. 3). Для солегирования граната ионами марганца в систему вводят расчетное количество азотнокислого марганца, а солегиrowание ионами кремния осуществляют путем добавления в смесь тетраэтоксисилана (ТЭОС) в необходимых количествах.

По данным РФА (рис. 4) установлено, что основной фазой порошка, полученного методом горения в смеси фруктозы и гексаметилентетрамина с последующей термообработкой при 1000 °С, является гранат химического состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

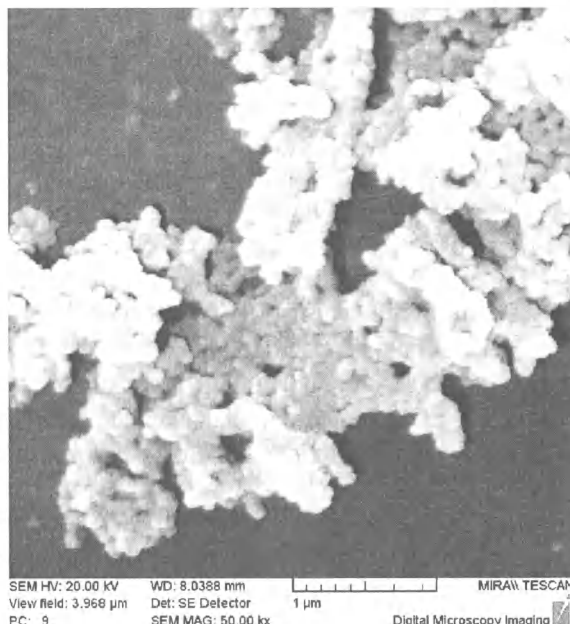


Рис. 3. РЭМ-изображение наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната кубической модификации ($T_{\text{обп.}} = 1000$ °С)

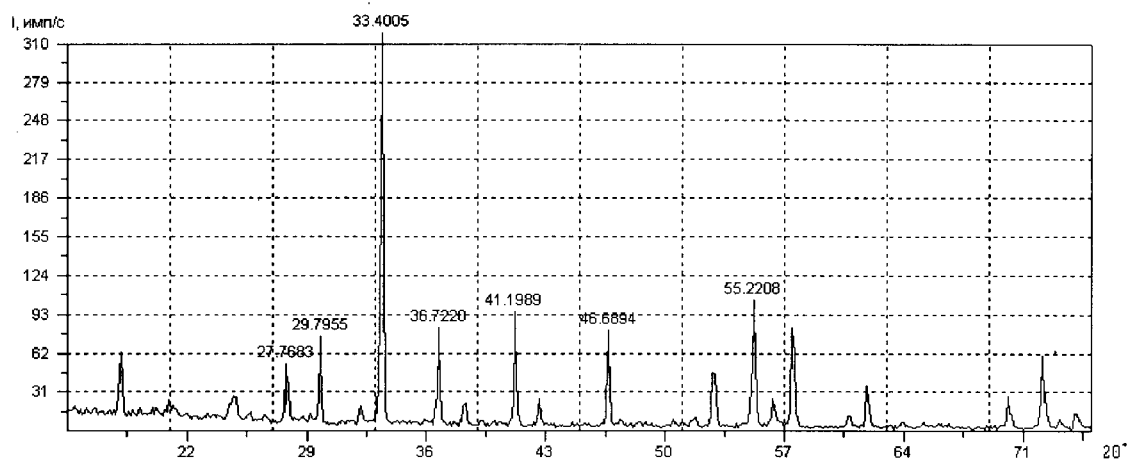


Рис. 4. Дифрактограмма наноструктурированного порошка с преимущественной фазой граната кубической модификации (1000 °С)

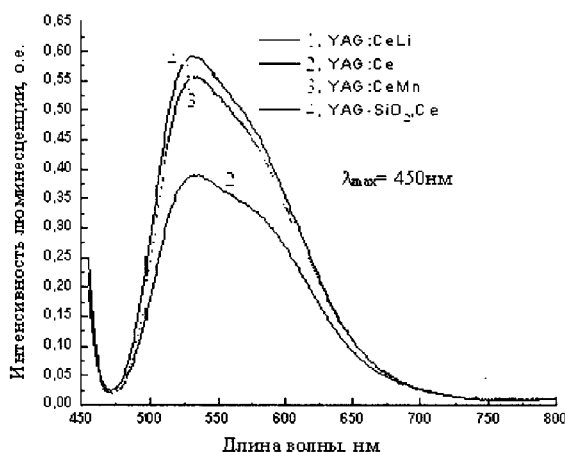


Рис. 5. Спектры люминесценции порошкообразных образцов в зависимости от состава легирующей добавки

Из рассмотрения рис. 5 можно сделать заключение, что порошки на основе Ce:YAG , синтезированные с использованием стехиометрической смеси нитратов иттрия и алюминия, и легирующих добавок с Si и Mn, люминесцируют в диапазоне 470–700 нм, причем наибольшей интенсивностью люминесценции обладают образцы с примесями кремния и церия.

Заключение

1. Разработаны методики получения порошкообразных наноструктурированных материалов, активированных ионами церия, европия, кремния, марганца для целей преобразования коротковолнового излучения синих СИД в белый свет с оттенком розового.

2. Изучены структурные и морфологические характеристики наноструктурированных частиц, формируемых в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$,

легирующей ионами церия (3+), и солегирующей ионами кремния (4+) и марганца (2+).

3. Показано, что определяющей фазой YAG -керамики является иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легируемый ионами Ce^{3+} , содержание основной фазы составляет 98,7 %. Спектрально-люминесцентные исследования продемонстрировали значительную зависимость характеристик образцов от химического состава и режимов формирования порошков.

Список использованных источников

1. Подденежный, Е.Н. Светодиодное освещение — новое направление энергосбережения / Е.Н. Подденежный, А.О. Добродей, А.А. Бойко // Технологии, оборудование, качество: сборник материалов 10-го Международного симпозиума, Минск, 15–18 мая, 2007 г. — Минск, 2007. — С. 103–104.
2. Малашкевич, Г.Е. Се-содержащие люминофоры на основе граната и наноструктурированных стекол для преобразования светодиодного излучения в белый свет / Г.Е. Малашкевич, Г.И. Семкова, Е.Н. Подденежный и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: сборник докладов Международной научной конференции «Физика твердого тела — 2007». — Минск, 2007. — Т. 3. — С. 138–139.

3. Подденежский, Е.Н. Ультрадисперсные порошки иттрий-алюминиевого граната и керамика на их основе / Е.Н. Подденежский, А.А. Бойко, А.О. Добродей, Е.Ф. Кудина, Г.Е. Малашкевич // Актуальные проблемы физики твердого тела: сборник докладов Международной научной конференции, Минск, 23–26 октября, 2007 г. / Издательский центр БГУ. — Минск, 2007. — Т. 2. — С. 321–323.
4. Nguyen, My H. Synthesis of oxide powders by way of a polymeric steric entrapment precursor route / My, H. Nguyen, Sang-Jin Lee, and Waltraud M. Kriven // J. Mater. Res. — 1999. — Vol. 14. — No. 8. — P. 1234–1237.
5. Chyng, B-J. Synthesis of yttrium aluminum garnet powder by a citrate gel method / B-J Chyng, J-Y Park, S-M Sim // Journal of Ceramic Processing & Research. — 2003. — Vol. 4, No. 3. — P. 145–150.
6. United States Patent № US 7022262, C04B 35/44 // Yttrium aluminum garnet powders and processing / заявл. 25.11.2003, опубли. 04.04.2006.

УДК 621.-365.5

Л.Р. Дудецкая, Ю.Г. Орлов, М.Б. Дудецкий

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАРЦИТОВО-ЦИРКОНОВОЙ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННОЙ ПЕЧИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ

ФТИ НАН Беларуси

УО «Белорусский государственный аграрный технический университет»
г. Минск, Беларусь

The investigation is made of distinctive features characterizing melting in induction furnaces with quartzitic-zircon tamped lining. It is established that when 10–12 % of zirconium is added in lining quartzitic mass the service durability of furnace crucible is increased by a factor of 2 to 3 on melting of the 5XHMJ die steel. It is shown that zircon can be used in the composition of lining mass in both initial state and after its regeneration (removal of thermoreactive resin residues).

Огнеупорная футеровка является одним из основных элементов плавильных агрегатов, обеспечивая возможность проведения процесса плавки металла. Ее стойкость и качество оказывают влияние на производительность процесса плавки, качество и себестоимость выпускаемой продукции. С особой полнотой значение качества огнеупорной футеровки выявляется в индукционных тигельных плавильных печах при выплавке легированных сталей на машиностроительных предприятиях, где качество литья имеет особо важное значение.

Выплавка высоколегированных сталей, в том числе, штамповых, предъявляет особые требования к футеровке индукционной плавильной печи, главными из которых являются следующие [1]:

- минимально возможная толщина стенок тигля для уменьшения расхода электроэнергии и продолжительности плавки;
- высокая механическая прочность для противодействия нагрузке от массы жидкого металла, ударов крупногабаритной шихты при загрузке и др.;