

# ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

О. В. Урецкая, Н. Е. Дробышевская, А. В. Павленок, Е. Н. Подденежный

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

Научный руководитель Е. Н. Подденежный

Люминофоры широко применяются в телевидении, системах отображения информации, а в последнее время – и в осветительных приборах: лампочках, светильниках, прожекторах. Для целей освещения чаще всего используются микрокристаллические люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), легированного ионами редкоземельных элементов. Методы синтеза таких люминесцентных порошков требуют высоких температур (1500–1600 °С), специального оборудования, наличия восстановительных газовых сред при синтезе (водород, формирующий газ) или плохо воспроизводимого СВС-процесса [1]. Для систем отображения информации (светящиеся таблички, эвакуационные табло, системы оповещения) используются люминофоры с длительным послесвечением на основе алюминатов щелочноземельных элементов [2]. В НИЛ ТКН ГГТУ им. П. О. Сухого разрабатываются новые варианты получения люминесцентных материалов в виде наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната и алюминатов стронция-бария, активированных ионами РЗЭ. Эти методы основаны на термохимических реакциях (горения) в восстановительной среде (сахарозе, лимонной кислоте, мочеvine, уксусной кислоте), совмещенные с процессами формирования органико-неорганических комплексных соединений [3]. Установлено, что в процессе горения с использованием азотнокислых солей иттрия, алюминия и церия в смеси с сахарозой с последующей термообработкой на воздухе при температурах 1100–1200 °С формируются наноструктурированные порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, с химической формулой

$Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0,02–0,06$ ), ярко-желтого цвета, с насыпной плотностью  $\rho = 12–50$  г/л с выходом по твердой фазе около 90 % (рис. 1, а). В то же время при

использовании в качестве горючего уксусной кислоты при тех же условиях получают порошки более плотные, с более совершенной кристаллической структурой, состоящие из сросшихся кристаллитов (рис. 1, б).

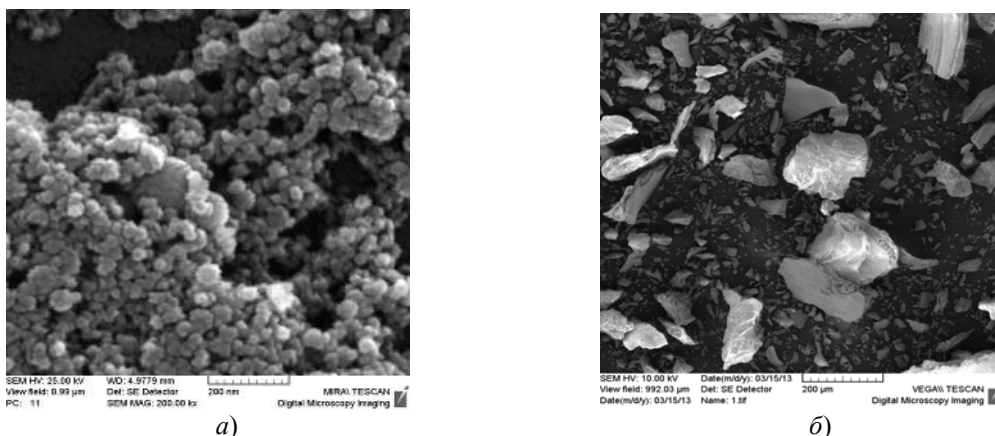


Рис. 1. РЭМ-изображение частиц YAG:Ce, полученных: а – с использованием сахарозы в качестве горючего ( $T_{\text{обр}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); б – методом горения в уксусной кислоте ( $T_{\text{обр}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Последовательность синтеза наноструктурированных порошков граната, легированного ионами церия путем горения, заключается в смешивании расчетных количеств  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , органического соединения горючего, добавлением дистиллированной воды, перемешиванием ингредиентов до состояния однородного геля. Далее следует термическая обработка геля в сушильном шкафу при температуре  $75\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$  или микроволновой печи. И только после термообработки при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  формируются нанокристаллические порошки, проявляющие интенсивные люминесцентные свойства при облучении светом синего светодиода ( $\lambda_{\text{возб}} = 450\text{ нм}$ ) [4].

Спектры люминесценции наноструктурированных порошков YAG:Ce, полученных методом горения, приведены на рис. 2.

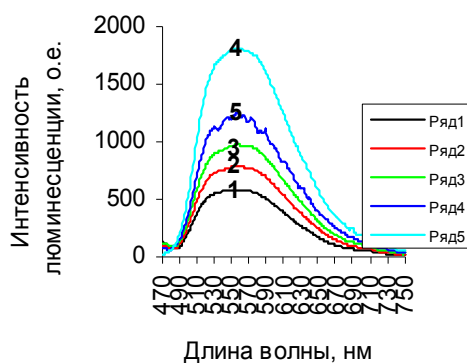


Рис. 2. Спектры люминесценции порошков YAG:Ce ( $\lambda_{\text{возб}} = 450\text{ нм}$ ):  
1 –  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 4 –  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 5 –  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Установлено, что увеличение температуры обработки наноструктурированного порошка YAG:Ce в интервале  $700\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в воздушной среде приводит к росту интенсивности люминесценции примерно в 3 раза.

Ультрадисперсные порошки алюмината стронция-бария, легированного ионами европия  $Sr_xBa_{1-x}Al_2O_4:Eu$ , были получены методом горения, (термохимическая реакция) с использованием нитратов стронция и бария и в качестве горючего ряда органических соединений: сахарозы, лимонной кислоты и мочевины. Начальная температура поджига смеси солей и органического горючего составляла 175 °С. Далее полученный прекурсор прокаливали на воздухе в муфельной печи при температурах 700 и 1200 °С в течение одного часа. Один из образцов (4а) был получен при поджиге смеси в бытовой СВЧ-печи при мощности 800 Вт.

Удельная поверхность образцов  $Sr_xBa_{1-x}Al_2O_4:Eu$  была измерена с помощью установки АКУСОРБ-500 методом адсорбции-десорбции аргона. Результаты измерений удельной поверхности порошков, полученных методом горения в сахарозе, представлены в таблице.

**Удельные поверхности порошков, полученных методом горения в сахарозе**

Номер образца	Температура, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
1а	175	0,21
2а	700	1,04
3а	1200	0,69
4а	горение в СВЧ-печи	1,11

Из таблицы следует, что удельная поверхность порошков вначале незначительно растет с повышением температуры прокаливания, а затем падает примерно в 2 раза при температуре 1200 °С. Это связано, скорее всего, вначале с удалением примесных групп (ОН, NO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>) с поверхности частиц порошка, а затем уплотнением кристаллической структуры частиц матрицы  $SrBaAl_2O_4$  и формированием более совершенной кристаллической структуры с увеличением размера кристаллитов. При горении прекурсора в СВЧ-печи сразу формируется порошок с довольно высокой удельной поверхностью, так как при воздействии микроволнового излучения на влажный порошок происходит поджиг органики и температура резко растет.

Этот вывод подтверждают и дифрактограммы (ДРОН-7), снятые от образцов  $Sr_xBa_{1-x}Al_2O_4$ , полученных методом горения с последующем прокаливанием прекурсора при температурах 700 и 1200 °С (рис. 3).

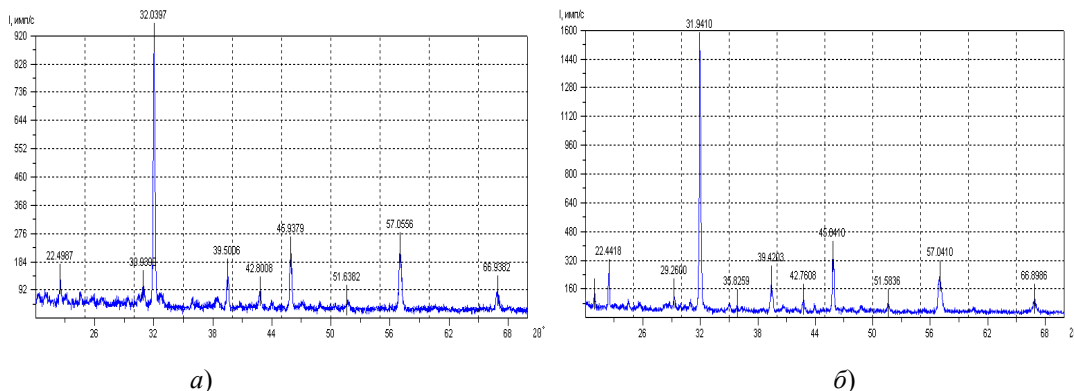


Рис. 3. Дифрактограмма порошка  $Sr_xBa_{1-x}Al_2O_4$ , прокаленного при температуре 700°С (а) и 1200 °С (б) на воздухе

## 120 Секция II. Материаловедение и технология обработки материалов

Видно, что порошки, полученные из азотнокислых солей стронция, бария и алюминия, полученные методом горения и последующего прокаливания при 700 и 1200 °С не содержат других фаз, кроме кубического алюмината стронция-бария. По уширению пиков на дифрактограмме рисунка 3а было найдено, что средний размер агломератов кристаллических порошков, прокаленных при 1200 °С, составляет 2,5–3 мкм.

Полученные порошки  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  интенсивно люминесцируют под воздействием УФ-излучения в интервале 400–700 нм с максимумом на 520 нм (желто-зеленая люминесценция), что позволяет предположить перспективность их применения в системах отображения информации.

### Л и т е р а т у р а

1. Получение нанодispersных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. С. Балабанов [и др.] // Неорган. материалы. – 2009. – Т. 45. – № 2. – С. 194–198.
2. Z. Qiu, Y. Zhou, M. Lü, A. Zhang and Q. Ma. Combustion synthesis of long-persistent luminescent  $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$  (M=Sr, Ba, Ca, R=Dy, Nd and La) nanoparticles and luminescence mechanism research // Acta Materialia. – 2007. – Vol. 55. – № 8. – P. 2615–2620.
3. Lengauer, C. L. Strontium Acetate Nitrate Trihydrate  $[\text{Sr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  / C. L. Lengauer, G. Giester // Acta Crystallographica. Section C. Crystal Structure Communications. – 1997. – Vol. 53. – № 7. – P. 870–872.
4. Формирование наноструктурированных частиц иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, методом горения / Е. Н. Подденежный [и др.] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 63–67.