

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ
YAG : Ce³⁺, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЕНИЕМ В ЛИМОННОЙ КИСЛОТЕ****О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, Д. И. Покаш***Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь*

Научный руководитель О. В. Давыдова

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь остро стоит проблема энергосбережения и замены ламп накаливания на альтернативные источники освещения. Перспективными световыми приборами для этой цели являются светодиодные лампы и светильники. При создании светодиодных источников для освещения компаунд, состоящий из желтого люминофора, производимый из микропорошка иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами редкоземельных элементов, органической основы и стабилизирующих добавок, наносят на поверхность чипа. В последние годы появились светодиодные приборы с люминофорным преобразователем, удаленным от синего или ультрафиолетового светодиода, что позволяет уменьшить термическую деградацию люминофора, повысить долговечность светового прибора, а также использовать более мощные светодиоды. С учетом вышеизложенного, разработка и изучение новых типов люминофоров для удаленных преобразователей, способов их синтеза имеют важное научное и практическое значение. Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза ультрадисперсных оксидных люминофоров высокой степени чистоты, основанного на процессах горения азотнокислых солей в различных органических соединениях (горючих). Эти процессы привлекательны ввиду своей простоты, низкой стоимости.

Экспериментальная часть. Из литературных данных [1] известно, что YAG : Ce³⁺ с удовлетворительными люминесцентными характеристиками может быть сформирован путем «горения» азотнокислых солей в лимонной кислоте, однако авторами не определены оптимальные концентрации органического горючего и режимы процесса синтеза. Нами были проведены эксперименты по разработке нового варианта синтеза YAG : Ce³⁺, в котором в качестве исходных материалов были использованы: оксид иттрия, азотнокислые соли алюминия и церия, а в качестве комплексобразователя и горючего – лимонная кислота с различным мольным соотношением «нитраты солей : лимонная кислота». В раствор из трех солей: нитрата иттрия, нитрата алюминия, нитрата церия в пропорции, соответствующей формуле Y_{3-x}Al₅O₁₂ : Ce_x, добавляется лимонная кислота (C₆H₈O₇ · H₂O) в пересчете на безводную форму, и далее кислота растворяется в смеси нитратов в количестве, составляющем 0,5, 1,0 и 1,5 доли от общего количества молей металлических солей (условно-малое, среднее и большое количество кислоты). После этого емкость с раствором помещается в термошкаф и при перемешивании выдерживается в течение 2 ч (80–90 °С). По истечении этого времени в емкости образуется прозрачный гель, далее температуру в термошкафу поднимают и при температуре 240 °С происходит реакция горения в течение 15 мин с образованием рыхлого порошка. После завершения процесса горения порошок подвергается обжигу при температуре 700–1200 °С и выдерживается при каждой температуре один час.

Внешний вид прекурсора, получаемого при горении азотнокислых солей в лимонной кислоте (рис. 1), удельная поверхность и размеры агрегатов YAG : Ce в значительной степени зависят от количества кислоты относительно навески солей, а также от температуры прокаливания (таблица).

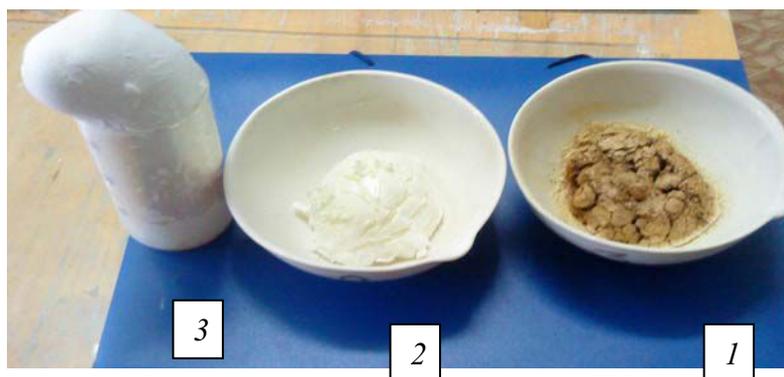


Рис. 1. Внешний вид прекурсора, получаемого при горении азотнокислых солей в лимонной кислоте: 1 – малое; 2 – среднее и 3 – большое количество кислоты (пояснения см. в тексте)

Удельная поверхность порошков YAG : Ce, полученных при горении в лимонной кислоте в зависимости от температуры прокаливания и соотношения «нитраты : лимонная кислота»

T, C	$S_{\text{уд}} \text{ YAG : Ce,}$ горение в лимонной кислоте (малая концентрация), $\text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{мкм}$	$S_{\text{уд}} \text{ YAG : Ce,}$ горение в лимонной кислоте (средняя концентрация), $\text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$	$S_{\text{уд}} \text{ YAG : Ce,}$ горение в лимонной кислоте (большая концентрация), $\text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$
700	1,7	0,78	8,8	150,68	11,5	115,30
900	1,5	0,88	14,0	94,71	17,5	75,77
1000	1,3	1,02	21,0	63,14	27,0	49,11
1100	0,6	2,21	16,0	82,87	14,0	94,71
1200	0,1	13,26	6,0	220,99	6,4	207,18

Максимальная удельная поверхность порошков, полученных методом горения в лимонной кислоте при оптимальном количестве горючего (1,0–1,5 М), экспоненциально увеличивается с ростом температуры прокаливания, что связано с удалением с поверхности агломератов адсорбированных слоев воды, гидроксидов и остатков органики, и достигает максимума при температуре около 1000 °С (21–27 $\text{м}^2/\text{г}$), далее начинает снижаться, что связано с формированием кристаллической решетки граната, ростом нанокристаллов в агрегатах и упорядочиванием их структуры (6,0–6,4 $\text{м}^2/\text{г}$ при 1200 °С). По мере роста температуры с поверхности частиц порошка удаляются примесные группы (ОН, NO, CO₂), открывается поверхность наночастиц с размерами 50–60 нм при 1000 °С, а при дальнейшем повышении температуры они сплавляются в более крупные агрегаты (при 1200 °С – около 0,2 мкм).

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают образование при горении пористых агломератов в виде частиц неправильной формы с острыми углами и размерами от 50 до 500 мкм (рис. 2), которые при прокаливании становятся более «рыхлыми» и легко рассыпаются под действием небольших механических усилий (дробление в ступке, размол в шаровой мельнице).

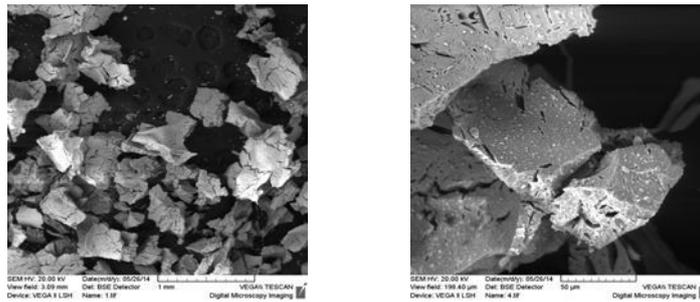


Рис. 2. СЭМ-изображение прекурсора, полученного при 240 °С с использованием лимонной кислоты (среднее количество), в качестве горючего при разном увеличении

Данные ИК-спектроскопии подтверждают формирование кристаллической фазы граната $Y_3Al_5O_{12}$ с лимонной кислотой в качестве восстановителя при температуре около 900 °С.

Порошки на основе $YAG : Ce^{3+}$, синтезированные методом горения в сахарозе, уксусной и лимонной кислоте, при возбуждении синим светом ($\lambda = 460$ нм) люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470–720 нм с максимумом на 520–550 нм (рис. 3), однако интенсивность их люминесценции разная и связана в значительной степени с методом получения и условиями термообработки прекурсора. Так, наибольшей интенсивностью люминесценции обладают порошки на основе $YAG : Ce^{3+}$, синтезированные методом горения в лимонной кислоте, прокаленные при 1200 °С (рис. 3). Измерение спектров люминесценции образцов, получаемых горением в лимонной кислоте, прокаленных при различных температурах на воздухе, демонстрирует слабую люминесценцию при 900 °С (начало формирования кристаллической фазы) и резкий рост интенсивности при обжиге образцов выше 1100 °С. Так, при температуре 1200 °С (1 ч) интенсивность люминесценции возрастает примерно в 10 раз. Недостатком процесса синтеза люминесцентного порошка горением в лимонной кислоте является повышенная температура формования (1200 °С).

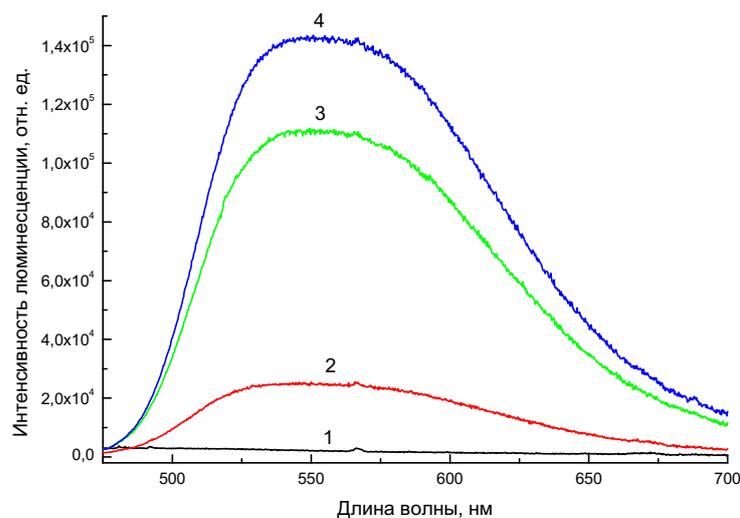


Рис. 3. Спектры люминесценции порошков $YAG : Ce$, полученных методом горения в лимонной кислоте ($\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм): 1 – 240 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С; 4 – 1200 °С

Заключение. Порошки YAG : Ce³⁺, синтезированные методом горения в лимонной кислоте, при возбуждении синим светом ($\lambda = 460$ нм) люминесцируют в диапазоне 470–720 нм с максимумом 520–550 нм. Наибольшую интенсивность демонстрируют порошки, прокаленные при 1200 °С, причем интенсивность при этом возрастает в 10 раз по сравнению с таковой для 900 °С. Это связано с увеличением размеров агрегатов от десятков нм до субмикронных (около 0,2 мкм).

Литература

1. Chung, D. N. Synthesis and Characterization of Ce-Doped Y₃Al₅O₁₂(YAG : Ce) Nanopowders Used for Solid-State Lighting / D. N. Chung, Do Ngoc Hieu, Tran Thi Thao, Vo-Van Truong, and Nguyen Nang Dinh // Journal of Nanomaterials. – 2014. – Article ID 571920. – Mode of access: [http://dx.doi.org/ 10.1155/2014/571920](http://dx.doi.org/10.1155/2014/571920). – Date of access: 07.08.12.