

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ

О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, В. Н. Шиленкова

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

Научный руководитель Е. Н. Подденежный

Введение. Синтез люминофоров термохимическим методом путем восстановления азотнокислых солей в органических соединениях является универсальной методикой, пригодной для одно- и многокомпонентных оксидных систем, хорошо воспроизводимой, допускает масштабирование и использует широко распространенные и недорогие исходные компоненты, такие как азотнокислые соли металлов, углеводы, органические кислоты [1].

В докладе приведены результаты исследований по оптимизации процесса термохимического синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия с использованием в качестве «горючих» сахарозы и уксусной кислоты.

Экспериментальная часть. Последовательность двухстадийного процесса синтеза $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ с дополнительным прокаливанием прекурсора («длинный процесс») заключается в смешивании расчетных количеств $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, органического соединения – горючего (сахароза, уксусная кислота), добавлением дистиллированной воды, перемешиванием ингредиентов до состояния однородного геля. Последующая термическая обработка геля проводится сначала в сушильном шкафу при температуре 175–185 °С, а затем при 1100–1200 °С в муфельной печи на воздухе, в результате чего формируются нанокристаллические порошки, проявляющие интенсивные люминесцентные свойства при облучении светом синего светодиода ($\lambda_{возб} = 450$ нм).

Удельная поверхность порошков иттрий-алюминиевого граната в значительной степени зависит от вида горючего и температуры обжига (таблица).

Удельная поверхность порошков и средние размеры частиц $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, полученных при синтезе в сахарозе и уксусной кислоте

$T, ^\circ C$	$S_{уд}$, синтез в сахарозе, m^2/g	d , нм	$S_{уд}$, синтез в уксусной кислоте, m^2/g	d , нм
200	0,6	2210	<1	1326
700	1,1	1205	96,0	14
900	17,0	78	39,0	34
1000	31,0	43	13,0	102

Окончание табл.

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}$, синтез в сахарозе, $\text{м}^2/\text{г}$	d , нм	$S_{\text{уд}}$, синтез в уксусной кислоте, $\text{м}^2/\text{г}$	d , нм
1100	8,7	152	4,6	288
1200	10,0	133	2,8	474

Максимальная удельная поверхность порошков, полученных термохимическим методом в сахарозе, экспоненциально увеличивается с ростом температуры обжига, что связано с удалением с поверхности агломератов адсорбированных слоев воды, гидроксидов и продуктов пиролиза, и достигает максимума при температуре около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($31\text{ м}^2/\text{г}$). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению удельной поверхности, что связано с формированием кристаллической решетки, ростом нанокристаллов и упорядочиванием их структуры ($10,0$ при $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Удельная поверхность порошков, получаемых горением в уксусной кислоте, наибольшая при температуре прокаливания $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($96\text{ м}^2/\text{г}$), далее начинает снижаться, а при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ демонстрирует наименьшее значение ($2,8\text{ м}^2/\text{г}$), что свидетельствует о более упорядоченной структуре и формировании плотных микрокристаллических порошков.

С использованием методов СЭМ была изучена морфология порошков $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ и определены средние размеры агломератов (рис. 1). Размеры агломератов составляют от 20 до 200 мкм , причем в случае проведения процесса при синтезе в сахарозе агломераты представляют собой слабосвязанные образования (кружева), в отличие от малопористых более плотных агломератов, формируемых при синтезе в уксусной кислоте.

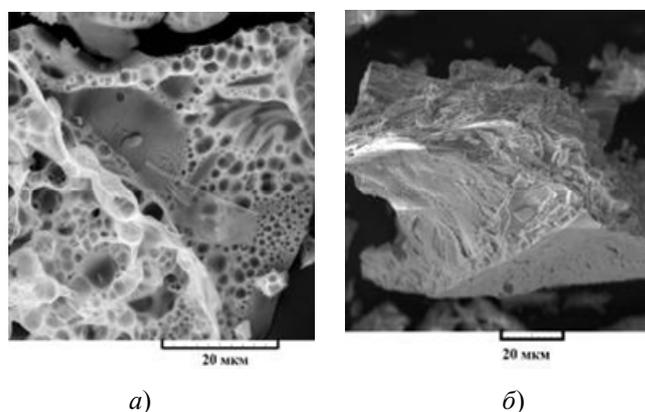


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц $\text{YAG}:\text{Ce}$, полученных:
a – с использованием сахарозы; *б* – уксусной кислоты
 в качестве горючего при $T_{\text{обжига}} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$

При анализе ИК-спектров порошков, полученных термохимическим методом в сахарозе и уксусной кислоте, установлено (рис. 2), что содержание остаточных гидроксильных групп в порошке $\text{YAG}:\text{Ce}$ составляет от $0,01$ до $0,06\text{ мас. \%}$ в зависимости от температуры термообработки. Для сравнения, на графике приведены данные по содержанию гидроксильных групп в порошках, полученных путем синтеза в смеси карбамида и ГМТА [2].

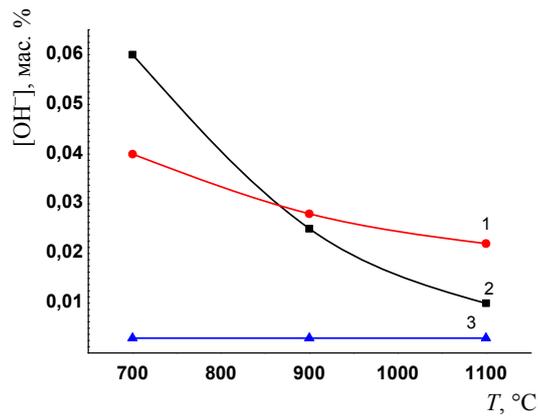
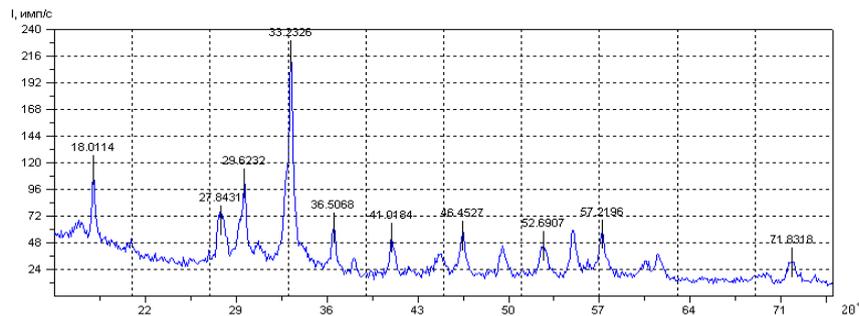
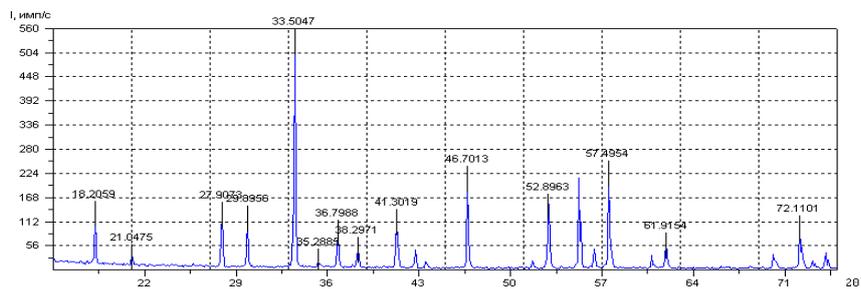


Рис. 2. Зависимость содержания гидроксильных групп в порошке YAG:Ce от температуры обжига:
 1 – синтез в сахарозе; 2 – синтез в уксусной кислоте;
 3 – синтез в смеси карбамида и ГМТА

Данные РФА подтверждают, что в процессе обжига прекурсоров, полученных горением в уксусной кислоте (рис. 3), кристаллическая фаза – $Y_3Al_5O_{12}$, начинает формироваться при 700 °C, а при 900 °C образуются кристаллы иттрий-алюминиевого граната.



а)



б)

Рис. 3. Дифрактограмма порошка YAG:Ce, получаемого методом горения в уксусной кислоте и прокаленного на воздухе при температурах:
 а – 700 °C; б – 900 °C (1 ч)

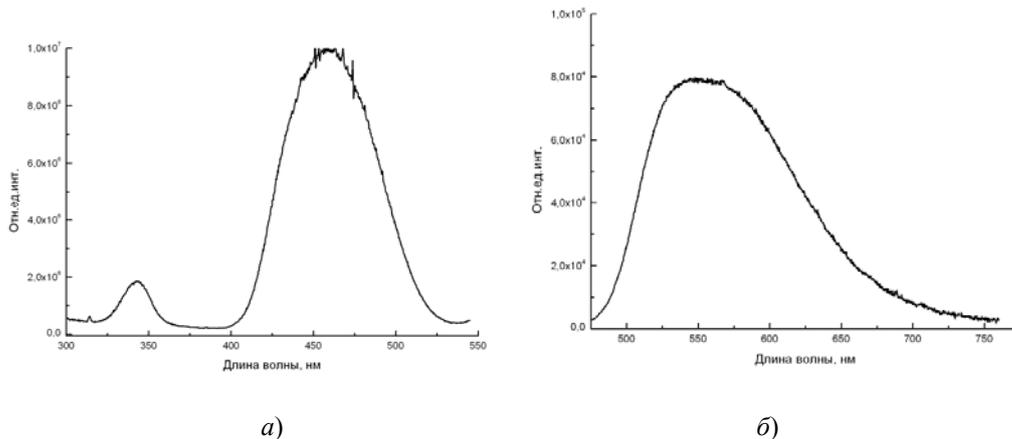


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) порошков YAG:Ce, полученных методом горения в смеси азотнокислых солей и сахарозы и прокаленных на воздухе при температуре 1100 °С

Порошки на основе YAG:Ce³⁺ синтезированные методом горения в сахарозе и уксусной кислоте, при возбуждении синим светом ($\lambda = 460$ нм) люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470–720 нм (спектр белого излучателя) с максимумом на 520–550 нм (рис. 4), однако интенсивность их люминесценции зависит от метода получения и условий термообработки.

Литература

1. Li, J. G. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee // J. Euro. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 20. – P. 2395–2405.
2. Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием. Положительное решение (от 19.02.2018) по заявке на изобретение Респ. Беларусь, № а 20160193 ; заявл. 30.05.2016 / О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко ; заявитель УО «ГГТУ им. П. О. Сухого.