

М. С. Шама¹ (✉), С. Н. Кичук¹, С. В. Костюков¹, к. т. н. П. Е. Воронов¹,
А. В. Воронова¹, к. т. н. Н. А. Попова², д. т. н. Е. С. Лукин²

¹ ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»,
г. Ставрополь, Россия

² ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 54.057

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАВНЕЙ НА СВОТТЕХНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ YAG:Ce

Проведенное исследование посвящено изучению свойств люминофоров YAG:Ce, полученных методом обратного гетерофазного соосаждения с последующим отжигом. Синтезированы образцы люминофоров с использованием плавней различного состава и с разным размером зерен. Определены показатели свойств полученных образцов методами электронно-зондового анализа химического состава фаз, рентгенофазового анализа и спектрофлуориметрии.

Ключевые слова: ВКВС, люминофоры YAG:Ce, иттрий-алюминиевый гранат, метод соосаждения, влияние плавней, светотехнические параметры люминофоров.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные материалы на основе YAG:Ce нашли широкое применение в светотехнических диодах белого цвета свечения. В настоящее время имеется огромное количество публикаций по синтезу и исследованию алюминиевого граната, активированного церием, однако следует отметить, что в РФ в настоящее время не были получены люминофоры на основе YAG:Ce, сравнимые по яркости и цветовым координатам с ведущими зарубежными аналогами. Имеется большое количество работ о влиянии добавок различных лантаноидов на характеристики люминофоров. В данной работе приводятся исследования по синтезу YAG:Ce с яркостью 97–100 % от яркости люминофоров компании «Intematix» и средним размером частиц не более 10 мкм. Основное внимание уделено роли минерализаторов при синтезе люминофоров.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время существует огромное количество разнообразных методов получения люминесцентных материалов для различных областей применения в науке и технике.

Иттрий-алюминиевый гранат впервые получили американские ученые Кейт и Йодер в начале 1960-х годов. С тех пор было разработано огромное число методик синтеза соединений со

структурой граната. На данный момент наиболее распространенными и отработанными являются метод твердофазных реакций, золь-гель метод, методы осаждения в виде гидроксидов и оксалатов с последующей обработкой при высоких температурах, метод «вымораживания». Этими методами можно получить гранаты, в которых иттрий и алюминий частично или полностью замещены на гадолиний, скандий, галлий, железо и другие элементы [1].

Метод синтеза функциональных материалов влияет на состав, структуру, размеры частиц и определяет технологичность процесса их получения. Одно из важных направлений современных исследований в области синтеза материалов на основе РЗЭ — разработка конкретных методик их создания и выявление наиболее эффективных из них [2].

Наиболее перспективными являются методы, сочетающие простоту и доступность с экологической безопасностью и высоким выходом продукта и гарантирующие достижение высоких показателей яркости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе в качестве оптимального метода синтеза выбран метод осаждения в виде гидроксидов с применением в качестве осаждающего компонента аммиака водного.

Для получения люминофора с высокой яркостью применяются высокочистые редкоземельные компоненты с чистотой не менее 99,999 % и с минимальным содержанием примесей, тушащих люминесценцию, таких как никель, железо, медь, хром. При этом необходим контроль основ-



М. С. Шама
E-mail: m-s-shama@yandex.ru

ных редкоземельных добавок, которые в ряде случаев могут выступать либо донорами, либо акцепторами передаваемой основному активатору энергии.

Для получения люминесцентных материалов с высокими светотехническими параметрами на одном из заключительных этапов синтеза проводят отмывку образцов кислотными растворами. В результате происходит дезагрегация частиц и растворение ряда нежелательных примесей, которые остаются при термообработке готовых составов. Отмывку люминесцентного материала проводят при перемешивании либо при обработке в ультразвуковой ванне. На микрофотографиях (рис. 1) видно, что до отмывки на поверхности люминесцентного материала четко фиксируется остаточное количество фторида бария (в виде белых включений), однако после проведения отмывки такие включения не наблюдаются.

Для модификации люминесцентного материала необходимо проводить поверхностную обработку готового материала, используя кремнийорганические добавки. Обработка люминесцентного состава правильно подобранными кремнийорганическими добавками создает на поверхности частиц люминофора сплошное и прочное защитное покрытие, обеспечивающее по сравнению с исходным люминофором высокую термическую и химическую стойкость, но при этом достаточно прозрачное по отношению к возбуждающему и излучаемому свету.

Одним из важных аспектов получения высокоярких люминофоров является правильный подбор тиглей для прокаливания люминесцентных материалов. Для этой цели необходимо использовать предварительно обожженные тигли из оксида алюминия с содержанием оксида не менее 99–99,5 % и с минимальным количеством оксида железа и других металлов, которые часто добавляют в состав тигля для увеличения термостойкости. Тигель следует заполнять на 80–90 % от объема. Заполнение меньшего объема тигля приводит к невозможности проведения полноценного спекания состава, что, в свою очередь, значительно снижает яркость получаемых люминофоров.

Механическое измельчение также необходимо проводить достаточно бережно, поскольку использование высокоскоростных планетарных мельниц приводит к сильной деградации и в дальнейшем также влияет на яркость.

Как известно, при синтезе люминофоров на стадии измельчения обычно вводят плавни. Введение плавня способствует увеличению скорости массопереноса, так как происходит образование жидкой фазы на поверхности реагирующих твердых веществ (обволакивание частиц), введение минерализаторов приводит также и к ускорению межзеренной кристаллизации [3].

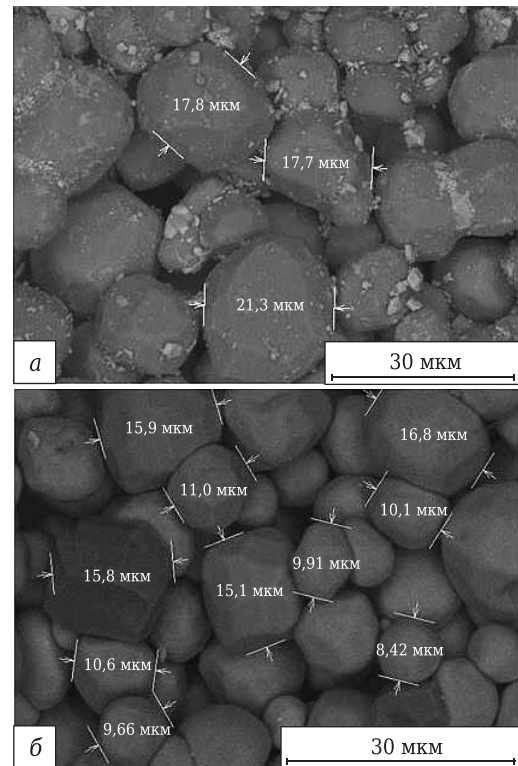


Рис. 1. Микрофотографии образцов до (а) и после (б) отмывки

В настоящей работе в качестве плавней были выбраны фторид стронция чистотой 99,9 % и фторид бария чистотой 99,5 %. Предварительный литературный анализ показал, что эти минерализаторы значительно ускоряют формирование YAG, т. е. являются катализаторами [4].

Синтез образцов осуществляли следующим способом. Полученную соосаждением смесь гидроксидов иттрия, церия и алюминия отжигали в течение 3–4 ч при 700–800 °С. Концентрация ионов церия оставалась постоянной для всех синтезов — 0,3 мас. %. Затем в полученную шихту добавляли плавни и измельчали ее 4–5 ч в шаровой мельнице. Температурную обработку шихты проводили при 1550 °С в течение 7–9 ч. Для отмывки образцов использовали 2 н. раствор азотной кислоты, отмывку вели до pH = 6÷7. Рентгенофазовый анализ и данные электронно-зондового анализа химического состава фаз показали, что применение плавней не приводит к получению однофазного продукта, кроме фазы граната, присутствует в небольших количествах фаза $Y_4Al_2O_9$, а также небольшое количество бария-алюминия. Кроме того, при введении различных соактиваторов в зависимости от концентрации могут образоваться и другие формы кристаллов алюминия с повышенным содержанием РЗЭ. Например, часто образуются сращения призматических кристаллов оксида бария-алюминия с иттрий-алюминиевым гранатом, иногда с их захватом в виде включений (рис. 2).

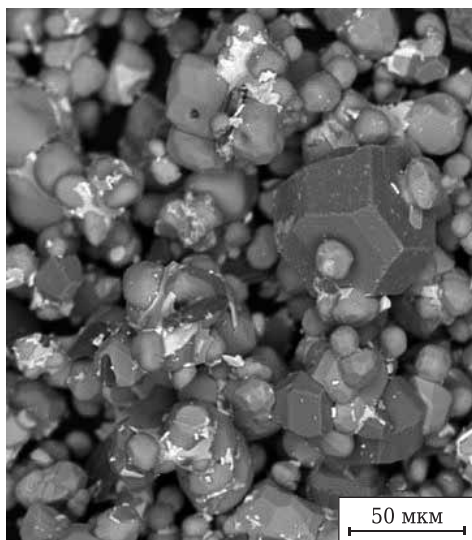


Рис. 2. Срастание призматических боченковидных кристаллов оксида бария-алюминия с иттрий-алюминиевым гранатом

Исследования проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV» с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Перед началом измерений зерна и гранулы, входящие в состав образца, наклеивали на углеродный скотч и покрывали углеродной пленкой толщиной 25–30 нм. Предварительные наблюдения показали, что изображения во вторичных электронах малоинформативны, поскольку практически не позволяют выявить фазовую неоднородность материала. С другой стороны, контрастный химический состав фаз и относительно крупные размеры индивидов (более 5 мкм) позволяют получать изображения в отраженных электронах, дающие представление о химической неоднородности материала и характеризующие его морфологические особенности. Стандартными параметрами исследования являются ускоряющее напряжение величиной 20 кВ и сила тока электронного зонда около 1 нА.

Электронно-зондовый анализ химического состава фаз выполняли на энергодисперсионном спектрометре X-Max(N)-50. Обработку полученных спектров осуществляли в программе INCA (версия 21). Энергодисперсионный метод характеризуется относительной простотой компонентного состава системы и отсутствием интерференций используемых для анализа эмиссионных линий обнаруженных в составе образца элементов. Исключением является F, у которого $K_{\alpha 1/2}$ линия интерферирует с M-сериями линий Ba и Ce. Однако в представленном образце F не встречается в значимых количествах в соединениях, содержащих Ce. Для измерений концентраций бария используются L-серии линий, а интенсивность эмиссионной линии F вычисляется с использованием заданного в программе

обработки спектров алгоритма путем деконволюции интегрального пика на основании расчетных значений интенсивностей M-серии линий этого элемента. По аналогии с измерением стандарта BaF_2 точность этой операции для измерения концентрации фтора можно оценить в 20 %.

Недоступными для энергодисперсионного измерения элементами являются водород, литий и бериллий. Жесткая интерференция эмиссионной линии бора с L-линией Cl и сериями N-линий Ba и Ce также не позволяет делать выводы о наличии или отсутствии этого элемента. Использование углеродного покрытия исключает возможность обнаружения и анализа углерода. Для остальных элементов, идентифицированных в составе фаз исследуемого образца, приведенные ниже условия измерений обеспечивают пороги обнаружения на уровне 0,03–0,07 мас. %.

Для измерения спектров возбуждения и излучения использовали спектрофлуориметр «Cary Eclipse Varian». Измерение проводили при нормальной температуре помещения 20–25 °C и относительной влажности не более 70 %.

Масса пробы люминофора, необходимая для измерения, составляла 5–7 г. Пробу затирали в кварцевую кювету с круглым отверстием толщиной 10 мм. Перед установкой в кюветное отделение спектрофотометра наружную поверхность кюветы тщательно протирали чистой хлопчатобумажной тканью. Кювету с анализируемым образцом устанавливали в кюветное отделение. Интенсивность люминесценции измеряли в диапазоне длин волн от 300 до 600 нм, монохроматор возбуждения устанавливали на длину волны 450 нм. Полученные данные были доступны для дальнейшего анализа в виде таблицы в текстовом документе формата dat.

Результаты измерений на растровом электронном микроскопе показали, что использование плавней приводит к улучшению кристаллической структуры (рис. 3) и огранки кристаллов. Использование фторидов стронция и бария при синтезе гранатов увеличивает яркость на 10–15 %.

Гранаты синтезировали при следующих условиях: 1-й отжиг при 800 °C в течение 3 ч, отжиг в восстановительной атмосфере при 1550 °C в течение 7 ч, выход на температурный режим 2 ч.

При введении плавня BaF_2 *:

Масса плавня, г	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Яркость (относительно люминофоров Intermatrix), %	72	74	82	85	88	95	95

При введении плавня SrF_2 *:

Масса плавня, г	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
Яркость (относительно люминофоров Intermatrix), %	73	77	82	85	88	90	90

* $\lambda_{\max} = 543$ нм.

При этом для соблюдения корректности эксперимента термообработку проводили при одной и той же температуре и при одной и той же выдержке, концентрация церия оставалась величиной постоянной. Таким образом, применение фторида бария является наиболее оптимальным для получения структуры YAG:Ce.

Далее была проведена работа по исследованию влияния гранулометрического состава фторида бария на светотехнические параметры люминофора. Для работы были выбраны образцы фторида бария квалификации х. ч. для оптических целей без предварительного размолта и фторида бария, предварительно молотого в планетарной мельнице, средний размер которого < 2 мкм.

При изучении влияния степени кристалличности плавня BaF_2 на люминесцентные характеристики люминофоров условия синтеза были следующими: 1-й отжиг при $800^\circ C$ в течение 3 ч, отжиг в восстановительной атмосфере $1550^\circ C$ в течение 7 ч, выход на температурный режим 2 ч, масса навески 1 г. При введении BaF_2 фракции 2–3 мкм яркость составила 98, 99 и 99 %, при введении BaF_2 крупнокристаллического 94, 93 и 95 %; $\lambda_{max} = 543$ нм. При применении предварительно размолотого фторида бария наблюдается прирост яркости 5–7 %. Таким образом, одним из перспективных направлений следует считать применение мелкодисперсных плавней при синтезе люминофоров на основе YAG.

Библиографический список

1. **Сокульская, Н. Н.** Синтез и исследование гранатов РЗЭ и алюминия для светоизлучающих диодов : дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь, 2004. 141 с.
2. Fluorescent lamp including fi red non-luminescent material : Pat. USA, № 5614783 USA, МПК С 09 К 11/02, Н 01 J 61/38 / S. Fujino - fil. 31.01.1995 ; publ. 03.25.1997. Vol. 150.
3. **Бендерский, Л. А.** Разработка методов синтеза и изучение люминесцентных свойств некоторых окисных

люминофоров, активированных Ce и Eu : дис. ... канд. техн. наук. Ленинград, 1977. 145 с.

4. **Ohno, K.** The synthesis and particle-growth mechanism of bright green phosphor: YAG:Tb / K. Ohno, T. Abe // Electrochem. Soc. — 1994. — Vol. 141, № 5. ■

Получено 29.04.15

© М. С. Шама, С. Н. Кичук, С. В. Костюков,
П. Е. Воронов, А. В. Воронова, Н. А. Попова,
Е. С. Лукин, 2015 г.

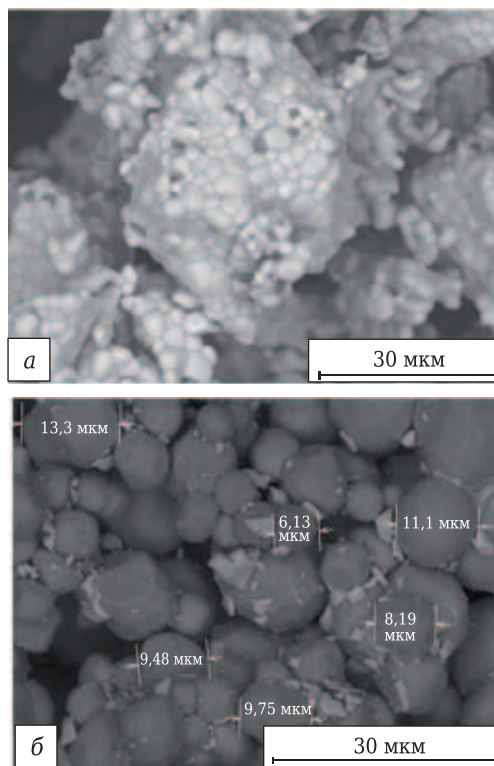


Рис. 3. Микрофотографии образцов, синтезированных при различных условиях: а — при отсутствии плавня; б — при применении плавня

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramic 2015

Technologies · Innovations · Materials

October 20 – 23 · Messe München

ceramic.de



Ceramic 2015 — Технологии, Инновации, Материалы

20–23 октября 2015 г

г. Мюнхен Германия

<http://www.ceramic.de/en/home>