

К. Т. Н. Ю. Г. Трифонов¹ (✉), Д. Е. Кузнецова¹, К. Х. Н. Г. А. Досовицкий¹,
К. Т. Н. А. Ю. Омаров², Р. А. Новосёлов², К. Т. Н. В. П. Тарасовский³

¹ ФГУП ИРЕА «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «Московский государственный индустриальный университет», Москва, Россия

³ ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 661.143:622.375]:54.057

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

Представлены результаты исследования механических и люминесцентных свойств образцов керамики из алюмоиттриевого граната, легированного церием ($Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$). Образцы были изготовлены из наноструктурированного порошка с размером первичных частиц порядка 50 нм, полученного методом соосаждения, путем его прессования и спекания.

Ключевые слова: люминесцентная керамика, алюмоиттриевый гранат, легированный церием (YAG:Ce), фотолюминесценция, микротвердость, ударная вязкость.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоиттриевый гранат, активированный церием ($Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$, YAG:Ce), является основой наиболее распространенных люминофоров для получения белого света в твердотельных источниках освещения [1–3]. Он обладает полосой фотовозбуждения с максимумом при 460–470 нм, совпадающим с максимумом излучения наиболее распространенных синих светодиодов на основе (In,Ga)N. Максимум полосы фотолюминесценции YAG:Ce наблюдается при длине волны 530 нм, составов $GdYAG:Ce$ ($Gd_xY_{3-a-x}Ce_xAl_5O_{12}$) при длине волны до 565 нм [4–6]. В последнее время развивается направление так называемых керамических люминофоров, не требующих для нанесения на поверхность светодиода органического связующего, деградация которого ведет к ухудшению характеристик светодиода [7–10]. Для получения высокоплотной керамики в настоящее время используют наноструктурированные порошки. Одним из наиболее технологичных методов получения наноструктурированных порошков алюмоиттриевого граната является метод совместного осаждения из водных растворов [11, 12].

Для практического использования люминесцентной керамики на основе YAG:Ce важными па-

раметрами являются ее микротвердость и ударная вязкость, обуславливающие устойчивость керамики к царапинам и раскалыванию при ударах в условиях производства и при эксплуатации. Керамика из нелегированного алюмоиттриевого граната рассматривалась в качестве перспективного конструкционного материала благодаря ее высокой высокотемпературной прочности [13–16]. Однако сведений, касающихся исследования механических свойств керамики из алюмоиттриевого граната, легированного церием, авторами не обнаружено. Предлагаемая работа посвящена получению плотной керамики YAG:Ce и определению ее люминесцентных свойств, предела прочности при ударном изгибе (ударной вязкости) и микротвердости.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных соединений были использованы оксид иттрия чистотой 99,99 %, нитрат алюминия квалификации ч. д. а., подвергнутый дополнительной очистке, и нитрат церия квалификации ч. д. а. Анализ примесного состава оксида иттрия и нитрата алюминия проводили методами масс-спектрометрии с ионизацией индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Elan DRC-e (PerkinElmer, США) и атомно-эмиссионной спектроскопии с ионизацией индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

Порошок получали методом соосаждения из водного раствора. Для этого рассчитанные коли-



Ю. Г. Трифонов
E-mail: xrixx@mail.ru

чества нитратов алюминия и церия растворяли в воде, оксида иттрия — в азотной кислоте квалификации х. ч. Далее растворы смешивали для получения стехиометрического соотношения катионов $Y_{2,97}Ce_{0,03}Al_5O_{12}$ и разбавляли водой до общей концентрации катионов в растворе 1 моль/л. Полученный раствор добавляли к раствору гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 концентрации 2 моль/л со скоростью 120 мл/мин. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, затем последовательно промывали водой и изопропиловым спиртом, сушили при 100 °С в сушильном шкафу в течение 8 ч. Далее осадок измельчали в ударно-ножевой мельнице и прокачивали в муфельной печи 2 ч при 1000 °С.

Полученный порошок протирали через сито из полиамидной ткани с размером ячейки 60 мкм, тщательно перемешивали с 7%-ным водным раствором поливинилового спирта (ПВС, марка 11/2, ГОСТ 10779) в пропорции 80 мл раствора на 45 г сухого порошка и сушили в конвекционном сушильном шкафу при 170 °С до постоянной массы при регулярном перемешивании для равномерного распределения ПВС. Полученную массу растирали в фарфоровой ступке и далее из нее на прессе МП-50 компактировали балки размерами 10×10×75 мм массой 11 г. Прессование проводили в следующем режиме: 1 — приложение нагрузки 2,7 т; 2 — полное снятие нагрузки; 3 — приложение нагрузки 8,5 т; 4 — полное снятие нагрузки; 5 — медленная равномерная выпрессовка. Скорость приложения нагрузки 4,5 МПа/с, давление прессования 110 МПа. Пресс-формы перед каждым прессованием смазывали олеиновой кислотой. По аналогичной методике готовили компакты в форме таблеток диаметром 30 и толщиной 1 мм. Органическую связку (ПВС) выжигали при 300 °С в течение 8 ч до достижения постоянной массы образцов. Образцы спекали в камерной печи при 1600 °С в течение 2 ч со скоростью нагрева 350 °С/ч и охлаждали при свободном остывании с печью до 150 °С.

Фазовый состав порошка и керамики определяли методом рентгеновской дифракции на приборе eMMA (GBC Scientific Equipment, Австралия), микроструктуру порошков и керамики — методом сканирующей электронной микроскопии на приборе SU-1510 (Hitachi High-Technologies), распределение по размерам частиц порошка — методом лазерной дифракции на приборе «Mastersizer 2000» (Malvern Instruments). Предел прочности при ударном изгибе (ударную вязкость) оценивали на маятниковом копре HIT 50P (Zwick Co.) на призматических образцах размерами 8×8×50 мм (после спекания). Расстояние между опорами

36 мм, скорость движения ударного диска копра 4–5 м/с. Прочность характеризовали работой, совершаемой ножом маятникового копра для разрушения образца. Микротвердость образцов определяли на автоматическом твердомере 251 VRSD (Affri) по методике Виккерса с применением алмазной пирамиды с углом в основании 136° при нагрузке 980 Н (100 кгс), прикладываемой в течение 15 с. Все испытания проводили при комнатной температуре (20–22 °С). Люминесцентные характеристики образцов керамики определяли с помощью спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама» (Люмэкс, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и микроструктура порошков и керамики YAG:Ce

Поскольку вариации в составе керамики могут влиять на ее как люминесцентные [17], так и механические свойства [18], был определен примесный состав сырья — исходных растворов нитратов иттрия и алюминия, использованных для синтеза порошка (табл. 1); результаты приведены в массовых долях ppm (1 мас. ppm = $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %), принятых при указании содержания микропримесей. Содержание примесей указано в пересчете на содержание примеси в соответствующем оксиде (Y_2O_3 и Al_2O_3). В табл. 1 указаны методы определения примеси каждого из элементов. Относительная погрешность определения содержания примесей находится в пределах 30 %. Есть вероятность перекрестного загрязнения реактивов элементами Y, Al, Ce. Видно, что сумма примесей редкоземельных металлов (La–Lu) в сырье не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, сумма примесей 3d-металлов не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %, а сумма примесей щелочных и щелочноземельных металлов находится в пределах от $2 \cdot 10^{-2}$ мас. % для раствора $Y(NO_3)_3$ до 0,1 мас. % для раствора $Al(NO_3)_3$ главным образом за счет примеси натрия, привносимой в ходе дополнительной очистки нитрата алюминия от примесей 3d-металлов.

Полученный порошок состоял из первичных частиц размерами около 50 нм (рис. 1, з), собранных в агломераты размерами 1–100 мкм, medianный размер в весовом распределении 17 мкм (рис. 1, а–в). Фазовый состав порошка соответствовал алюмоиттриевому гранату с небольшим содержанием Y_2O_3 ; большая полуширина линий на дифрактограмме указывает на низкую степень кристалличности частиц порошка (рис. 2).

Полученные в результате спекания керамические образцы имели ярко-желтый цвет, глад-

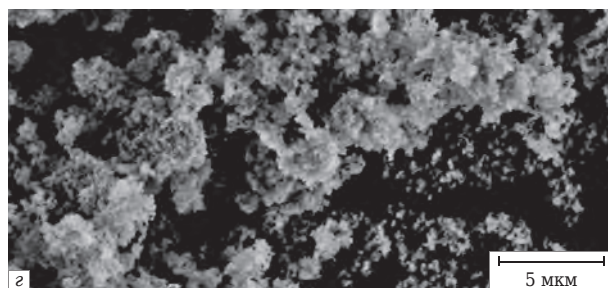
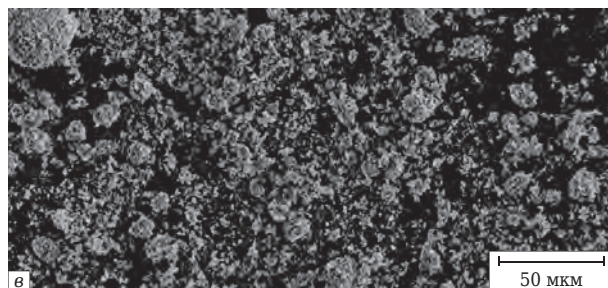
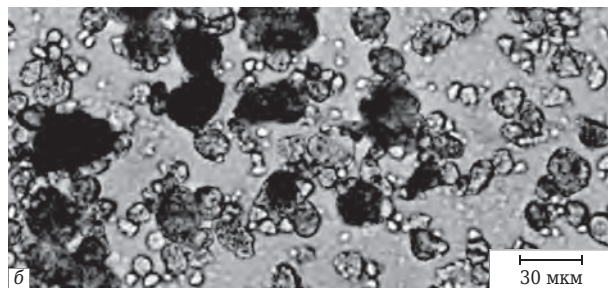
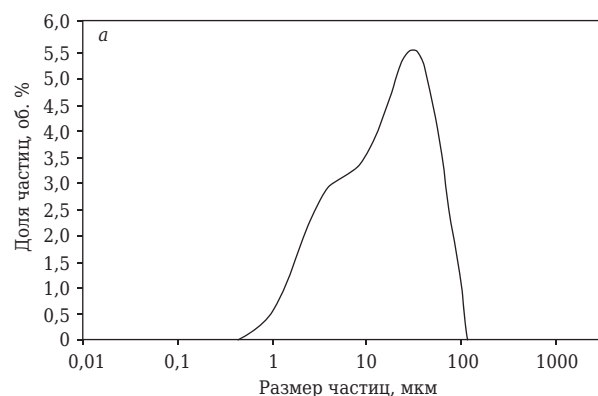


Рис. 1. Данные о микроструктуре порошка YAG:Ce — результаты измерения размеров частиц методом лазерной дифракции (а), изображения оптической микроскопии (б) и сканирующей электронной (в, г)

кую матовую плотноспеченную поверхность и содержали единственную фазу — алюмоиттриевый гранат (см. рис. 2). Линейная усадка вдоль направления наибольшей стороны образца составила 39 %, объемная усадка 73 %. Плотность образцов 4,2 г/см³, что составляет 92 % теоретической плотности алюмоиттриевого граната (4,55 г/см³). Из изображения скола керамического образца можно определить размер зерна, который составляет 1–2 мкм (рис. 3, а). Можно различить поры размерами 0,3–0,5 мкм. Поры распределены в образце не-

Таблица 1. Содержание примесей в растворах нитратов Y и Al, использованных для синтеза порошка

Элемент	Метод	Содержание примеси, 1 · 10 ⁻⁴ мас. % (мас. ppm)	
		в растворе Y(NO ₃) ₃	в растворе Al(NO ₃) ₃
Li	ИСП-МС	0,2	0,8
Na	ИСП-МС	14,7	550,5
K	ИСП-АЭС	14,6	20,5
Mg	ИСП-АЭС	7,5	8,8
Ca	ИСП-АЭС	117,0	36,0
Sr	ИСП-МС	0,1	0,2
Ba	ИСП-МС	< 0,1	4,9
Al	ИСП-МС	2,3	Основа
Si	ИСП-МС	4,0	< 0,1
Ti	ИСП-АЭС	1,4	0,5
V	ИСП-АЭС	1,2	0,4
Cr	ИСП-МС	0,6	5,1
Mn	ИСП-АЭС	0,2	< 0,1
Fe	ИСП-АЭС	5,9	8,6
Co	ИСП-МС	0,0	< 0,1
Ni	ИСП-МС	0,3	< 0,1
Cu	ИСП-МС	0,1	< 0,1
Zn	ИСП-МС	< 0,1	3,1
Y	ИСП-МС	Основа	4,5
Zr	ИСП-МС	0,2	0,3
La	ИСП-МС	< 0,1	0,1
Ce	ИСП-МС	< 0,1	1,4
Pr	ИСП-МС	< 0,1	< 0,1
Nd	ИСП-МС	< 0,1	< 0,1
Sm	ИСП-МС	< 0,1	< 0,1
Eu	ИСП-МС	< 0,1	0,5
Gd	ИСП-МС	0,4	0,0
Tb	ИСП-МС	0,1	0,2
Dy	ИСП-МС	1,3	< 0,1
Ho	ИСП-МС	0,7	< 0,1
Er	ИСП-МС	1,5	< 0,1
Tm	ИСП-МС	0,2	< 0,1
Yb	ИСП-МС	0,6	< 0,1
Lu	ИСП-МС	0,1	0,3

равномерно, что, по всей видимости, вызвано некоторой неоднородностью прессовки, которую можно различить на изображении скола спрессованного компакта (рис. 3, б).

Люминесцентные свойства керамики

Полученная керамика может быть охарактеризована как светопропускающая. Не являясь прозрачной, она позволяет различить сквозь пластину толщиной около 1 мм контуры приложенного вплотную предмета. При просвечивании керамика создает сильное диффузное рассеяние, однако значительное количество

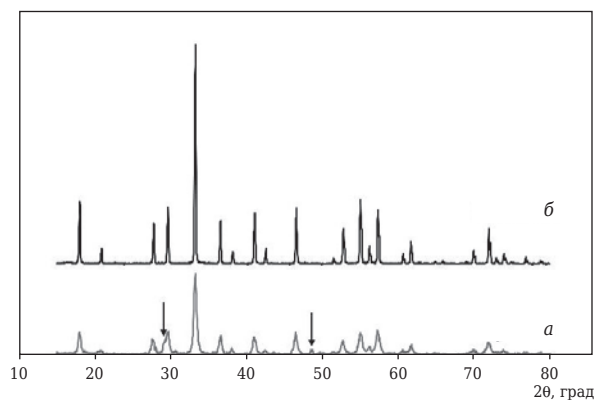


Рис. 2. Дифрактограммы порошка (а) и керамики (б) YAG:Ce; стрелками показаны линии Y_2O_3

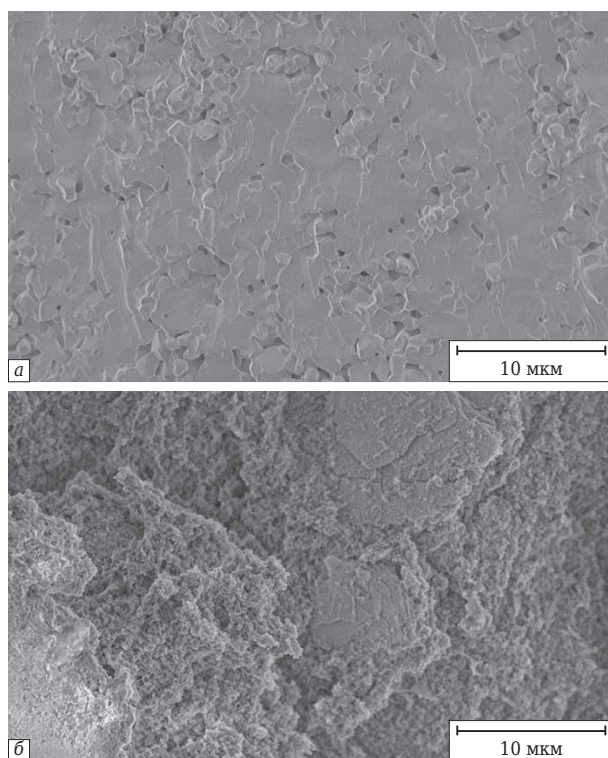


Рис. 3. Изображения спеченной керамики (а) и компакта (б) с применением сканирующей электронной микроскопии

света проходит сквозь керамику (рис. 4). Спектр фотовозбуждения имеет интенсивную широкую полосу при длине волн 420–520 нм, характерную для YAG:Ce, с максимумом при длине волны 470 нм. Спектр фотолюминесценции при съемке на отражение и возбуждении монохроматическим излучением с длиной волны 470 и 455 нм, полученным в спектрофлуориметре из спектра ксеноновой лампы, имеет максимум при длине волны 538 нм (рис. 5, а). При съемке на пропускание и возбуждении фотолюминесценции светодиодом с максимумом излучения при длине волны 455 нм максимум спектра

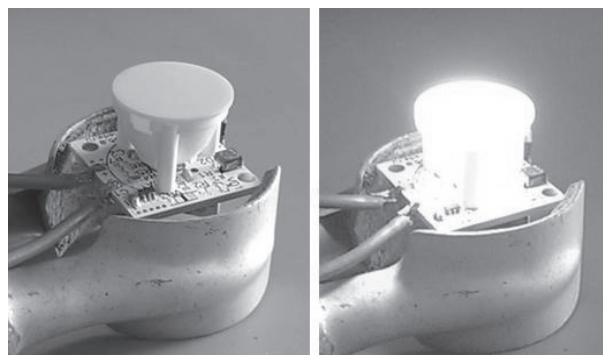


Рис. 4. Фотография керамической пластины, просвечиваемой синим светодиодом с длиной волны излучения 455 нм

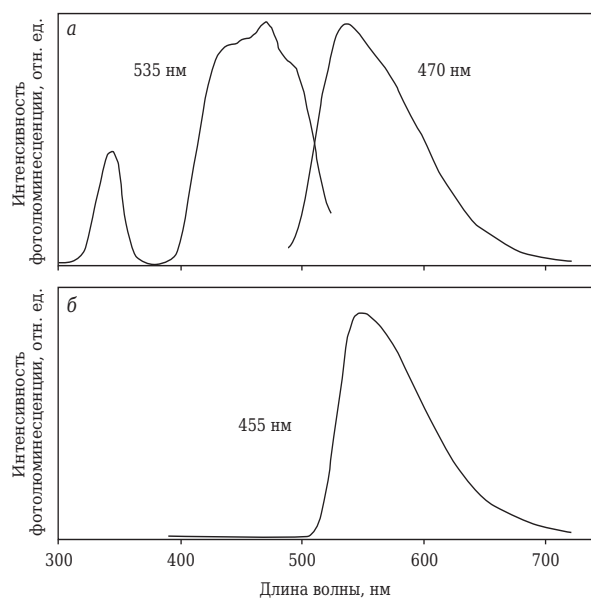


Рис. 5. Спектр фотовозбуждения (при регистрации длины волны 535 нм) и фотолюминесценции (при возбуждении длиной волны 470 нм) керамики YAG:Ce, (а, съемка на отражение); спектр излучения пластины из керамики YAG:Ce при возбуждении синим светодиодом с длиной волны 455 нм (б, съемка на пропускание)

фотолюминесценции керамики смещается в сторону больших длин волн — до 450 нм (рис. 5, б).

Механические свойства керамики

Микротвердость образцов спеченной керамики HV 440. Данные, зафиксированные при исследовании образцов на маятниковом копре, приведены в табл. 2. Результаты ударного испытания представлены как отношение работы разрушения образца (A , Н·м) к площади его поперечного сечения (S , m^2), т. е. A/S (Дж/ m^2). Средняя ударная вязкость испытуемой керамики YAG:Ce составила 4,1 кДж/ m^2 .

Микротвердость и ударная вязкость керамики характеризуют ее устойчивость к ца-

Таблица 2. Измеренные механические характеристики образцов керамики YAG:Ce

Номер образца	Работа разрушения, Н·м	Ударная вязкость, кДж/м ²
1	0,21	3,7
2	0,25	4,3
3	0,24	4,4

рапинам и раскалыванию при ударах соответственно, а эти параметры, в свою очередь, определяют удобство работы с керамическими пластинами, используемыми в качестве люминофоров. Для наглядности можно сопоставить характеристики исследованной керамики с прочностными характеристиками широко используемых для оптических применений материалов. Так, ударная вязкость полученной керамики близка к аналогичному значению для конструкционной алюмооксидной керамики из Al₂O₃ чистотой 96 % (имеет ударную вязкость 4,1 кДж/м² [19]) и в 2–3 раза превышает ударную вязкость наиболее широко используемых силикатных стекол (1,5–2,0 кДж/м² [20]). Измеренная микротвердость керамики уступает приводимым в литературе значениям для стекол (5,4–5,8 ГПа для листового и 9–10 ГПа для кварцевого стекла [20]). Однако проведенные авторами измерения микротвердости листового стекла дали значение 4,0 ГПа. Кроме того, полученная керамика с легкостью царапала как листовое, так и кварцевое стекло и, в свою очередь, не царапалась ими. Различие экспериментальных результатов и литературных данных, по-видимому, связано с большой нагрузкой — 9800 Н, использованной при измерении микротвердости в настоящей работе.

Библиографический список

1. **Schotter, P.** Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schotter, R. Schmidt, J. Schneider // Appl. Phys. — 1997. — А 64 (4). — P. 417.
2. **Baur, J.** Festkörperprobleme white light emitting diodes / J. Baur, P. Schotter, J. Schneider // Adv. Solid State Phys. — 1998. — № 37. — P. 67.
3. **Thomas, J.** Materials for phosphor-converted LEDs / J. Thomas // Luminescence, From Theory to Applications. — 2008. — P. 179–190.
4. **Pan, Y. X.** Correlation between structure variation and luminescence red shift in YAG:Ce / Y. X. Pan, W. Wang, G. K. Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — № 488. — P. 638–642.
5. **Yuexiao, P.** Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods / P. Yuexiao, Wu Mingmei, Su Qiang // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2004. — № 65. — P. 845–850.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная в ходе работы люминесцентная керамика продемонстрировала яркую желтую фотолюминесценцию с максимумом при длине волны 550 нм при возбуждении проходящим светом синего светодиода с длиной волны 455 нм. При этом механические характеристики такой керамики (микротвердость HV 440 и ударная вязкость 4,1 кДж/м²) сопоставимы с аналогичными характеристиками широко используемых в оптике материалов. Механические характеристики, по-видимому, не должны являться ограничением при промышленном использовании керамики YAG:Ce в качестве люминофорного слоя. В то же время можно сделать вывод, что прессование по приведенной методике не является оптимальным способом компактирования такого типа керамики. Вероятно, применение для ее получения методов шликерного или инъекционного литья позволит получить керамику с большей однородностью.

* * *

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ФГУП ИРЕА за возможность использования оборудования ЦКП при выполнении данной работы.

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.576.21.0006 от 17 июня 2014 года (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0006).

6. **Kottaisamy, M. P.** Color tuning of Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor and their blend for white LEDs / M. P. Kottaisamy, J. Thiagarajan, J. Mishra [et al.] // Materials Research Bulletin. — 2008. — № 43. — P. 1657–1663.
7. **Nishiura, Sh.** Transparent Ce³⁺:GdYAG ceramic phosphors for white LED / Sh. Nishiura, T. Setsuhisa, K. Fujioka [et al.] // Proc. of SPIE. — Vol. 7934.
8. **Nishiura, S.** Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, Y. Tanabe, K. Fujioka [et al.] // Optical Materials. — 2011. — № 33. — P. 688–691.
9. **Nishiura, S.** Preparation and optical properties of transparent Ce:YAG ceramics for high power white LED / S. Nishiura, Y. Tanabe, K. Fujioka [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2009. — № 1. — P. 1–5.
10. **Raukas, M.** Ceramic phosphors for light conversion in LEDs / M. Raukas, J. Kelso, Y. Zheng [et al.] // ECS

J. Solid State Sci. Technol. — 2013. — Vol. 2, № 2. — P. R3168–R3176.

11. **Ji-Guang, Li.** Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / *Li Ji-Guang, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima* // J. Europ. Ceram. Soc. — 2000. — № 20. — P. 2395–2405.

12. **Ji-Guang, Li.** Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives / *Li Ji-Guang, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — № 83. — P. 961–963.

13. **Keller, K.** Processing and mechanical properties of polycrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (yttrium aluminum garnet) / *K. Keller, T. Mah, T. A. Parthasarathy* // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1990. — № 11 (7–8). — P. 1122–1133.

14. **Corman, G. S.** High-temperature creep of some single crystal oxides / *G. S. Corman* // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1991. — № 12 (9–10). — P. 1745–1766.

15. **Parthasarathy, T. A.** High-temperature deformation behavior of polycrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) / *T. A. Parthasarathy, T. Mah, K. Keller* // Ceram. Eng. Sci. — 1991. — № 12 (9–10). — P. 1767–1773.

16. **Parthasarathy, T. A.** Creep mechanism of polycrystalline yttrium aluminum garnet / *T. A. Parthasarathy, T. Mah, K. Keller* // J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — № 75. — P. 1756–1759.

17. **Blasse, B. K.** Grabmaier luminescent materials / *B. K. Blasse*. — Heidelberg : Springer Verlag, 1994. — 232 p.

18. **Barry, C. C.** Ceramic materials — science and engineering / *C. C. Barry, N. M. Grant*. — Heidelberg : Springer Verlag, 2007. — 716 p.

19. **Трифонов, Ю. Г.** Структура и свойства керамических материалов из химически диспергируемых литийсодержащих алюминиевых сплавов : дис. ... канд. техн. наук / Юрий Геннадьевич Трифонов. — М., 2013. — 110 с.

20. **Павлушкин, Н. М.** Химическая технология стекла и ситаллов / *Н. М. Павлушкин*. — М. : Стройиздат, 1983. — 429 с. ■

Получено 27.10.14

© Ю. Г. Трифонов, Д. Е. Кузнецова,

Г. А. Досовицкий, А. Ю. Омаров,

Р. А. Новосёлов, В. П. Тарасовский, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



14th Biennial Worldwide Congress

UNITECR

2015

VIENNA · AUSTRIA
SEPTEMBER 15–18

Unified International Technical
Conference on Refractories

Partnership in Materials
and Technology

UNITECR 2015 — 14-й Всемирный конгресс и Объединенная техническая конференция по огнеупорам

15–18 сентября 2015 г.

г. Вена, Австрия

Темы:

- Огнеупоры для промышленности, *A. Buhr*
- Сырье и переработка, *W. Schönwelski*
- Достижения в области производства, контроля и применения огнеупоров, *P. Tassot*
- Тесты, испытание оборудования и стандартизация, *O. Krause*
- Инновационные материалы и технологии, *B. Buchberger*
- Фундаментальная наука об огнеупорах, *Ch. G. Aneziris*
- Огнеупорный инжиниринг — проектирование, моделирование и модернизация, *H. Harmuth*
- Окружающая среда и устойчивое развитие, *F. Maier*
- Образование, *P. Quirmbach*
- Экономические и политические проблемы, *Ch. Dannert*

www.unitecr2015.org



**UNITECR 2015 пройдет одновременно
с 58-м Международным коллоквиумом
по огнеупорам.**