

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

Фадеева Н.П.¹, Сайкова С.В.^{1,2}, Карпов Д.В.^{1,2}

¹ИХХТ СО РАН, Обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50 стр.24, 660036, г. Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, 660041, Красноярск, Россия

yevsevskaya@mail.ru

Появление полупроводниковых технологий привело к значительному прогрессу в области осветительных приборов, в особенности белых светодиодных диодов. Светодиоды имеют более высокую эффективность, чем люминесцентные лампы, лампы накаливания или галогенные лампы, а также длительный срок службы (до 50000 часов). Светодиоды быстро вытесняют традиционные источники света во всех областях освещения (автомобильного, уличного, внутри помещений, в дисплеях и др.). Наиболее востребованными и эффективными материалами для изготовления белых светодиодов являются люминофоры на основе алюмоиттриевого граната, допированного церием (III) YAG:Ce. Поэтому синтез материалов YAG:Ce с высокими люминесцентными свойствами является актуальной задачей [1-3].

Целью данной работы является подбор метода синтеза порошков ИАГ:Се с высоким квантовым выходом, изучение состава и люминесцентных свойств полученных продуктов.

В работе применяли два метода синтеза образцов – химическое осаждение и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для проведения осаждения использовали 0,25 М растворы $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$,

$Ce(NO_3)_3$, взятые в молярном соотношении, соответствующем стехиометрии граната $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. К смеси растворов по каплям добавляли 6 М раствор аммиака при постоянном перемешивании 300 об/мин на магнитной мешалке и температуре 40°C. Осадок отделяли центрифугированием, промывали до нейтрального значения рН и сушили при 80°C. Отжиг полученных осадков проводили в муфельной печи при 1000 – 1600°C на воздухе либо в восстановительной атмосфере (на углеродной подушке).

Для осуществления метода СВС с двухкомпонентным топливом применяли алюминиевую фольгу высокой чистоты (99,99%), оксид иттрия Y_2O_3 , $Ce(NO_3)_3$ а также мочевины и глицин. В чашку для выпаривания помещали растворенные в азотной кислоте алюминий и оксид иттрия, навески мочевины и глицина, прибавляли необходимое количество допанта в виде 0,5 М раствора $Ce(NO_3)_3$ и растворяли в минимальном объеме воды. Расчёт стехиометрии вели, исходя из общей формулы $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. Количество топлива рассчитывали, исходя из стехиометрии реакций горения; молярное соотношение мочевины : глицин = 1 : 1. Смесь нагревали при 200°C до образования вязкого геля, а затем повышали температуру 300°C до самовоспламенения смеси. Полученный про-

дукт перетирали в агатовой ступке и отжигали в атмосфере СО или на воздухе в муфельной печи при 800 – 1000°С.

Методом химического осаждения было получено 4 серии образцов (таблица 1). В каждой серии экспериментов уменьшали содержание церия; также варьировали температуру, длительность и атмосферу термообработки.

Из полученных данных видно, что уменьшение содержания церия с 1.2 до 0.3% в случае отжига на воздухе при 1000°С в течение 3 ч приводит к увеличению квантового выхода с 18 до 29%, дальнейшее снижение содержания церия до 0.15% не дает увеличения квантового выхода и составляет также 29%. Вероятно, это объясняется concentra-

Таблица 1 – Условия синтеза и квантовый выход, полученных в работе образцов.

№ образца	Содержание Се, ат.%	Метод синтеза	Отжиг			Квантовый выход (PLQY), %
			Т, °С	Время, ч	Атмосфера	
1	1.2	Химическое осаждение	1000	3	воздух	18 ± 2
			1050	5		20 ± 3
			1200	3		25 ± 3
			1400	3		13 ± 4
			1600	3		7 ± 0.7
2	0.6		1200	3	воздух	23 ± 4
			1400	3		9 ± 1
			1600	3		8 ± 2
3	0.3		1000	3	СО	26 ± 4
				3	воздух	29 ± 3
		1000	3	СО	38 ± 6	
			8	воздух	38 ± 2	
4	0.15	СВС	1000	8	СО	57 ± 7
				3	СО	44 ± 4
				8	воздух	29 ± 2
				8	СО	40 ± 3
				3	СО	21 ± 3
5	1.5	СВС	800	3	воздух	66 ± 5
				3	СО	67 ± 6
				6	воздух + СО	55 ± 6
6	0.5	СВС	800	3	воздух	74 ± 8
				3	СО	88 ± 7
7	0.3	СВС	1000	6	воздух + СО	91 ± 5
				3	СО	37 ± 2

ционным тушением при высоких концентрациях ионов церия. Увеличение температуры отжига на воздухе с 1000 до 1600°C не привело к существенно-му росту квантового выхода (серия образцов 1 и 2). Наибольший квантовый выход (25 и 23%) в данных сериях экспериментов наблюдается у образцов, полученных при 1200°C. Дальнейшее увеличение температуры ведет к уменьшению квантового выхода до 6.9 – 8.4% при 1600°C, предположительно, вследствие окисления церия. По данным РФА, все образцы серии 1 и 2 имели схожий фазовый состав, основная фаза $Y_3Al_5O_{12}$ с содержанием $Y_4Al_2O_9$ (YAM) 7 – 10%. Как сообщается в литературе, присутствие небольшого количества фаз YAP, YAM, Al_2O_3 не влияет на свойства люминофоров [4].

С целью предотвращения окисления ионов церия проводили отжиг в восстановительной атмосфере CO. Лучший квантовый выход 57% был получен в случае отжига образца серии 3 с содержанием церия 0.3% в течение 8 часов. Продолжительность отжига существенно влияет на квантовый выход в данном случае, так при отжиге в течение 3 ч квантовый выход составил всего 38%. Для образцов серий 1, 2 и 4 подобного эффекта не наблюдалось, существенного увеличения квантового выхода за счет применения атмосферы CO и увеличения времени термообработки не происходило.

Методом СВС получены образцы серий 5 – 7, с содержанием церия 1.5, 0.5 и 0.3% соответственно (таблица 1). Образцы серии 5 демонстрируют довольно высокий квантовый выход 55 – 67%, постсинтетическая обработка не оказывает существенного влияния на люминесцентные свойства. Для образцов серии 6 удалось увеличить квантовый выход до 74 – 91% за счет уменьшения концентрации церия. Дополнительный отжиг на воздухе и в восстановительной атмосфере позволяет увеличить квантовый выход на 19-23%. По данным РФА, образцы серии 5 – 7 имеют идентичный состав, содержат около 90% $Y_3Al_5O_{12}$, а также примеси $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$.

В данной работе показаны методики получения $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ с высоким квантовым выходом. Метод СВС является предпочтительным, поскольку позволяет увеличить квантовый выход вплоть до 91% при 800°C, в то время как для других методов требуются температуры от 1000°C и выше. Метод экспрессный, не требует сложного оборудования и контроля условий синтеза. Полученные материалы перспективны для создания высокоэффективных светодиодов белого свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

- 1 Nakamura, S. Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel Lecture) / S. Nakamura // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V.54. – P. 7770 – 7788.
- 2 Cantarano, A. Garnet-Type Nanophosphors for White LED Lighting / A. Cantarano, A. Ibanez, G. Dantelle // *Front. Mater.* – 2020. – 7:210.
- 3 Fledmann, C. Inorganic Luminescent Materials: 100 Year of Research and Application / C. Fledmann, T. Justel, C.R. Ronda, P. Schmidt // *Adv. Funct. Mater.* – 2003. – V. 13, №. 7. – P.511-516.
- 4 George, N. C. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor $Y_3-xCexAl_5O_{12}$ / N.C. George [et al.] // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 3979–3995.

THE SYNTHESIS OF THE MATERIALS WITH HIGH LUMINESCENT PROPERTIES BASED ON YTTRIUM ALUMINUM GARNET

Fadeeva N.P.¹, Saikova S.V.^{1, 2}, Karpov D.V.^{1, 2}

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russian Federation

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

yevsevskaya@mail.ru

The development of semiconductor technology has led to significant advances in the field of lighting products, especially white light emitting diodes. LEDs have a higher efficiency than fluorescent, incandescent or halogen lamps, as well as a long service life (up to 50000 hours). LEDs are rapidly replacing traditional light sources in all areas of lighting (automotive, outdoor, indoor, display, etc.). The most popular and effective materials for the manufacture of white LEDs are phosphors based on yttrium aluminum garnet doped with cerium (III) YAG:Ce. Therefore, the synthesis of YAG:Ce materials with high luminescent properties is an actual task [1–3].

The purpose of this work is to select a method for the synthesis of YAG:Ce powders with a high quantum yield, to study the composition and luminescent properties of the obtained products.

Two methods of sample synthesis were used in the work: chemical deposition and the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Precipitation was carried out using 0.25 M solutions of $Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, taken in a molar ratio corresponding to the garnet stoichiometry $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. A 6 M ammonia solution was added dropwise to the mixture of solutions with constant stirring at 300 rpm on a magnetic stirrer at a temperature of 40°C. The precipitate

was separated by centrifugation, washed to neutral pH and dried at 80°C. The precipitates obtained were annealed in a muffle furnace at 1000–1600°C in air or in a reducing atmosphere (on a bed of carbon).

To implement the SHS method with two-component fuel, high-purity aluminum foil (99.99%), yttrium oxide Y_2O_3 , $Ce(NO_3)_3$, urea and glycine were used. Yttrium oxide and aluminum dissolved in nitric acid, weighed portions of urea and glycine were placed in an evaporation dish. The required amount of dopant in the form of a 0.5 M $Ce(NO_3)_3$ solution was added. The stoichiometry was calculated based on the general formula $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$. The amount of fuel was calculated based on the stoichiometry of combustion reactions; the molar ratio of urea : glycine = 1 : 1. The mixture was heated at 200°C until a viscous gel was formed, and then the temperature was raised to 300°C until the mixture spontaneously ignited. The resulting product was ground in an agate mortar and annealed in a CO atmosphere or in air in a muffle furnace at 800–1000°C.

Four series of samples were obtained by chemical deposition method (table 1). In each series of experiments, the cerium content was reduced; also varied the temperature, duration and atmosphere of heat treatment.

Table 1 – Synthesis conditions and quantum yield of obtained samples.

Sample number	Cerium content, at.%	Synthesis method	Annealing			Quantum yield (PLQY), %
			T, °C	Time, h	Atmosphere	
1	1.2	Chemical deposition	1000	3	air	18 ± 2
			1050	5		20 ± 3
			1200	3		25 ± 3
			1400	3		13 ± 4
			1600	3		7 ± 0.7
2	0.6		1200	3	air	23 ± 4
			1400	3		9 ± 1
			1600	3		8 ± 2
3	0.3		1000	3	CO	26 ± 4
			1000	3	air	29 ± 3
		3		CO	38 ± 6	
		8		air	38 ± 2	
		8		CO	57 ± 7	
4	0.15	1000	3	CO	44 ± 4	
			8	air	29 ± 2	
			8	CO	40 ± 3	
			3	CO	21 ± 3	
			3	air	66 ± 5	
5	1.5	800	3	CO	67 ± 6	
			6	air + CO	55 ± 6	
			3	air	74 ± 8	
6	0.5	800	3	CO	88 ± 7	
			6	air + CO	91 ± 5	
			1000	3	CO	37 ± 2
7	0.3					

It can be seen that a decrease of the cerium content from 1.2 to 0.3% in the case of annealing in air at 1000°C for 3 h leads to an increase of the quantum yield from 18 to 29%. Further decrease in the cerium content to 0.15% does not increase the quantum yield and it remained 29%. This is probably due to concentration quenching at high concentrations of cerium ions. An increase of the annealing temperature in

air from 1000 to 1600°C did not lead to a significant increase of the quantum yield (series of samples 1 and 2). The highest quantum yield (25 and 23%) in these series of experiments is observed for samples obtained at 1200°C. A further increase of the temperature leads to a decrease in the quantum yield to 6.9–8.4% at 1600°C, presumably due to the oxidation of cerium. According to XRD data, all samples of series

1 and 2 had a similar phase composition. The main phase was $Y_3Al_5O_{12}$ with a $Y_4Al_2O_9$ (YAM) content of 7–10%. As reported in the literature, the presence of a small amount of YAP, YAM, Al_2O_3 phases does not affect the properties of phosphors [4].

To prevent the oxidation of cerium ions, annealing was carried out in a reducing atmosphere of CO. The best quantum yield of 57% was obtained in the case of annealing a sample of series 3 with a cerium content of 0.3% for 8 hours. The duration of annealing has a significant effect on the quantum yield in this case; for example, upon annealing for 3 h, the quantum yield was only 38%. For samples of series 1, 2, and 4, such an effect was not observed. A significant increase in the quantum yield due to the use of a CO atmosphere and an increase in the heat treatment time did not occur.

Samples of series 5–7 were obtained by the SHS method, with a cerium content of 1.5, 0.5, and 0.3%, respectively (Table 1). Samples of series 5 demonstrate a rather high quantum yield of 55–67%, post-synthetic treatment does not significantly affect the luminescent properties. For series 6 samples, it was possible to increase the quantum yield to 74–91% by reducing the

cerium concentration. Additional annealing in air and in a reducing atmosphere makes it possible to increase the quantum yield by 19–23%. According to XRD data, samples of series 5–7 have an identical composition, contain about 90% $Y_3Al_5O_{12}$, impurity phases $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$.

In this work, we show methods for obtaining $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ with a high quantum yield. The SHS method is preferred because it allows increasing the quantum yield up to 91% at 800°C, while other methods require temperatures of 1000°C and higher. The method is express, does not require complex equipment and control of synthesis conditions. The obtained materials are promising for the creation of high-efficiency white light-emitting diodes.

The work was financially supported by the basic project FWES-2021-0014 of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences with using the equipment of the Krasnoyarsk regional center for collective use of the Federal Research Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

References

- 1 Nakamura, S. Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel Lecture) / S. Nakamura // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V.54. – P. 7770 – 7788.
- 2 Cantarano, A. Garnet-Type Nanophosphors for White LED Lighting / A. Cantarano, A. Ibanez, G. Dantelle // *Front. Mater.* – 2020. – 7:210.
- 3 Fledmann, C. Inorganic Luminescent Materials: 100 Year of Research and Application / C. Fledmann, T. Justel, C.R. Ronda, P. Schmidt // *Adv. Funct. Mater.* – 2003. – V. 13, №. 7. – P.511-516.
- 4 George, N. C. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ / N.C. George [et al.] // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 3979–3995.