

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОФИЛЯ ВОЛНЫ ТВЕРДОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОРА $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ МЕТОДОМ СВС

© 2016 г. О.Б. ТОМИЛИН, Е.Е. МУРЮМИН, С.Ю. ЩИПАКИН,  
М.В. ФАДИН, А.С. ЗВОНЦОВА

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, г. Саранск  
e-mail: mur\_ee@mail.ru

### Введение

Люминофор на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного Ce(III) ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ), нашел широкое применение в качестве удаленного люминофора в источниках света со светоизлучающими диодами белого свечения для исправления цветности излучения [1]. В настоящее время такой люминофор получают традиционными методами: твердофазный синтез [2], золь-гель метод [3], методы осаждения с последующей обработкой при высоких температурах [4]. К недостаткам этих методов можно отнести высокую энергоемкостью, большую длительность, многооперационность и трудоемкость. Одним из методов лишенных этих недостатков является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5]. Однако, в ходе процесса СВС в зоне догорания могут образовываться побочные фазы, ухудшающие светотехнические характеристики люминофора. В связи с этим исследование температурного профиля волны твердофазного горения реакции получения люминофора  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  методом СВС и установление стадийности синтеза является актуальной задачей.

### Методы исследования

Синтез люминофора состава  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  методом СВС проводился в соответствии со следующим уравнением:

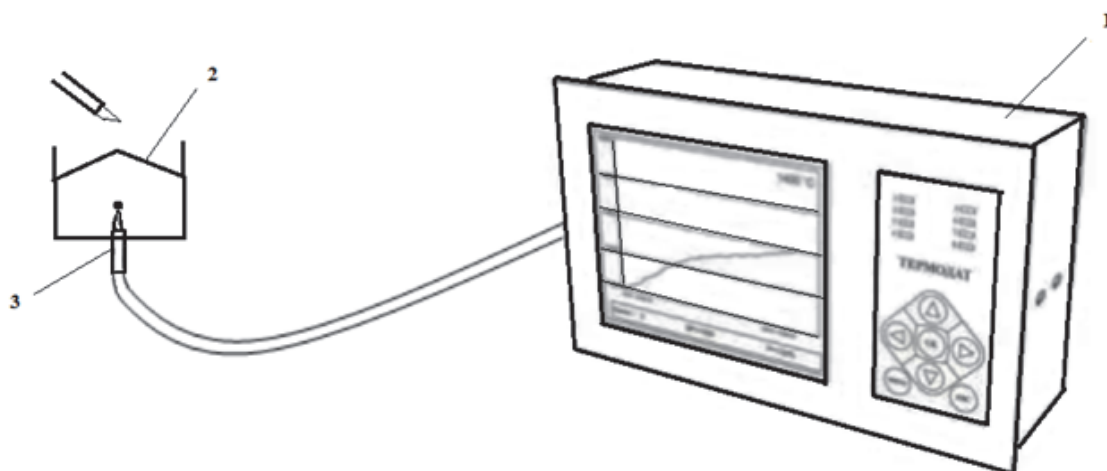
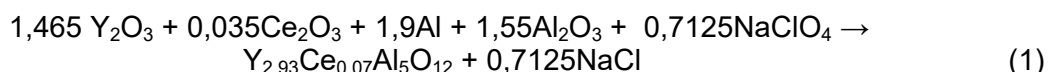


Рис. 1. Схема установки для измерения температуры при твердофазном горении в синтезе люминофора ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ). 1) четырехканальный измеритель температуры Термодат-17; 2) реактор с шихтой; 3) термопара из вольфрам-рениевой проволоки ВР-5 и ВР-20.

Чистота химических компонентов исходной шихты из уравнения (1) контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра ARL9900. Количество примесей в каждом из компонентов не превышало 0,001%. Исходная шихта в стехиометрическом соотношении уравнения (1) гомогенизировалась в планетарной мельнице и затем засыпалась в реактор в виде кварцевой лодочки. Процесс СВС проводился в атмосферных условиях.

Для измерения температуры синтеза использовался термопарный метод. Термопара изготавливалась из вольфрам-рениевой проволоки ВР-5 и ВР-20 толщиной 100 мкм. Максимальная температура измерения термопары 2500 °С. В качестве регистратора использовался четырехканальный измеритель температуры Термодат-17. Полученные данные обрабатывались с помощью программного комплекса Термо 3.3 [6]. Схема установки приведена на рис. 1.

### Обсуждение результатов исследования

Температурный профиль волны твердофазного горения реакции получения  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  методом СВС приведен на рис. 2.

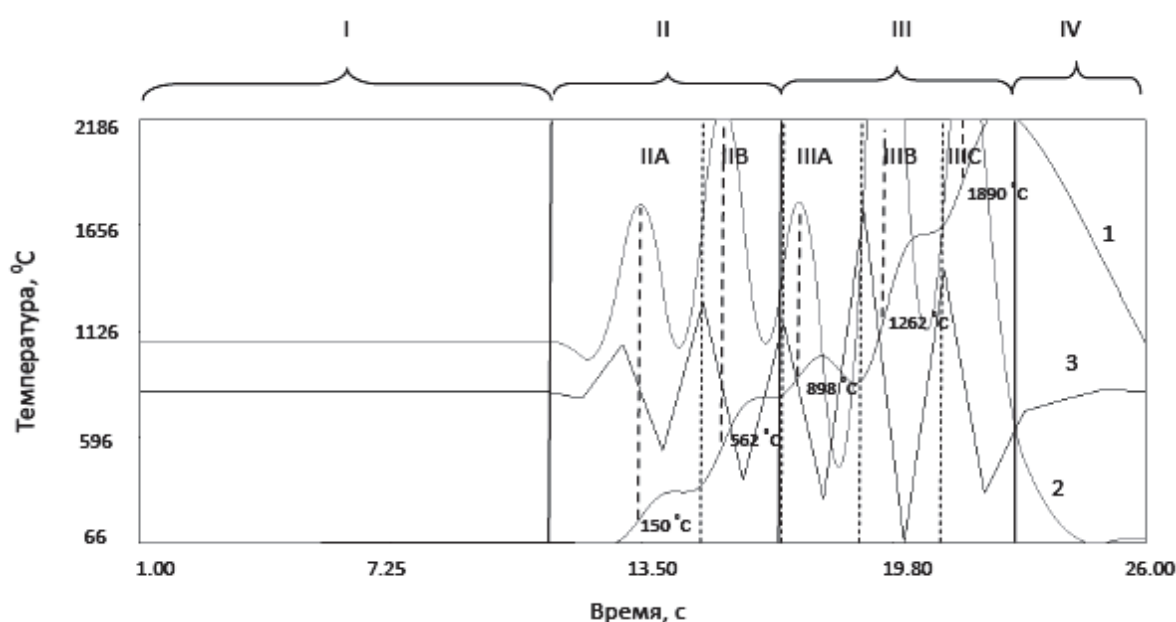
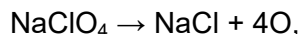


Рис. 2. Температурный профиль волны твердофазного горения реакции получения ИАГ: $Ce^{3+}$  (1), первая (2) и вторая (3) производные распределения температуры в зонах горения.

Как видно из рис. 2, температурный профиль волны твердофазного горения реакции получения  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  имеет достаточно сложную структуру и может быть представлен в соответствии с [7] четырьмя зонами: I зона – исходная зона, шихта находится при температуре 66 °С, которая соответствует температуре предварительной подсушки гидрофильных исходных компонентов шихты; II зона – зона прогрева шихты (66-810 °С), температура которой определяется теплопередачей от зоны горения и зависит от температуры в волне твердофазного горения, теплопроводности шихты и тепловых эффектов возможных химических реакций, протекающих в интервале температуры зоны. Возможные химические реакции при этом или не протекают, или протекают с очень невысокой скоростью из-за невысоких значений температуры зоны; III зона - зона твердофазного горения шихты, зона протекания экзотермических реакций (74-2050 °С). В этой зоне происходит воспламенение и осуществляется процесс твердофазного горения. Система становится тепловыделяющей, на фронте волны горения достигается максимум тепловыделения. В данной зоне происходят основные химические реакции; IV- зона догорания, зона за фронтом волны твердофазного горения

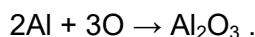
(2050-2186 °С). В этой зоне происходит охлаждение продуктов реакции, сопровождающийся плавным спадом скорости тепловыделения. В этой зоне формируется окончательный состав и структура продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Как видно из рис. 2, температурный профиль в зоне прогрева имеет два экстремума, что свидетельствует о протекании двух процессов, связанных с поглощением и выделением теплоты. Максимальные скорости данных процессов будут соответствовать максимуму (или минимуму)  $dT/dt$  в зависимости от эндо- или экзотермичности процесса. В зоне IIA (74 - 342 °С) максимальная скорость первого процесса достигается при температуре 150 °С, что соответствует температуре плавления  $\text{NaClO}_4$ . В зоне IIB, в которой реализуется второй процесс, (342 - 810 °С) происходит разложение



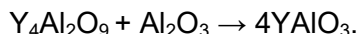
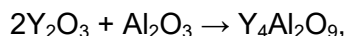
максимальная скорость достигается при температуре 562 °С.

Выделившийся в результате разложения  $\text{NaClO}_4$  кислород взаимодействует с алюминием по реакции

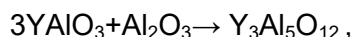


Данная реакция является экзотермической, ее протекание в зоне твердофазного горения обеспечивает значительное тепловыделение, которое поддерживает дальнейший рост температуры в реагирующей системе.

Как видно из рис. 2, температурный профиль в зоне твердофазного горения свидетельствует о протекании трех процессов. В зоне IIIA (810 -1038 °С) происходит образование моноалюмината иттрия



Максимальная скорость реакции образования моноалюмината иттрия достигается при температуре 898 °С. В зоне IIIB (1038 – 1646 °С) образуется алюмо-иттриевый гранат, целевой продукт рассматриваемого процесса СВС



максимальная скорость образования алюмо-иттриевого граната достигается при температуре 1262 °С.

В зоне IIIC (1646 – 2050 °С) не наблюдается экстремумов на температурном профиле, однако можно предположить, что возможно протекает реакции



которая также приводит к образованию целевого продукта рассматриваемого процесса СВС. Максимальная скорость этой реакции достигается при температуре 1890 °С.

Зона догорания не характеризуется экстремумами на измеренном температурном профиле. Это свидетельствует, что в зоне догорания не происходит новых химических процессов, осуществляется структурообразование целевого продукта рассматриваемого процесса СВС - алюмо-иттриевого граната.

### Выводы

Экспериментально измерен температурный профиль волны твердофазного горения в процессе синтеза  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  методом СВС. Показана многостадийность

процесса синтеза алюмо-иттриевого граната. Не соблюдение температурных режимов процесса СВС может приводить к образованию побочных фаз наряду с основной фазой, что в свою очередь будет ухудшать светотехнические характеристики люминофора  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ .

Публикация выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания, проект №1384.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kim J.K., Luo H., Schubert E.F., Cho J., Sone C., Park Y.* Strongly enhanced phosphor efficiency in GaInN white light-emitting diodes using remote phosphor configuration and diffuse reflector cup // *Jap. J. Appl. Physics*, 2005. - V. 44. - №21. - P. L649-L651.
2. *Guo X., Sakurai K.* Formation of yttrium aluminium perovskite and garnet by mechanical solid-state reaction // *Jpn.J.Appl.Phys.*, 2000. - V. 39. - № 3. - P. 1230-1234.
3. *Vaqueiro P., Lopez-Quintella M.A.* Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process // *J. Mater. Chem.*, 1998. - V. 8. - № 1. - P. 161-163.
4. *Ming C., Teng-Chen S.C., Jung Y.S.* Preparation and charakterisation of garnet phosphor nanoparticles derived from oxalate coprecipitation // *J. Solid State Chem.*, 1999. - V. 144. - P. 437-441.
5. *Томилин О.Б., Мурюмин Е.Е, Фадин М.В., Щипакин С.Ю.* Синтез люминофора желтого свечения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и его свойства // *Фундаментальные проблемы электронного приборостроения*, 2015. - Т. 15. - № 3. - С.71-74.
6. *Дудырев А.С., Климентьева Ю.И., Королев Д.В., Суворов К.А.* Программно-аппаратный комплекс для анализа температурного профиля волны горения ГКС // *Сборник трудов международной конференции молодых ученых и специалистов "Современные проблемы аэрокосмической науки"*. - Жуковский, 2000. - С. 455-456.
7. *Зенин А.А., Мержанов А.Г., Персисян Г.А.* Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // *Физика горения и взрыва*, 1981. - № 1. - С. 79-90.