

УДК 546.2+546.6

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА
И ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ**

© 2024 г. Здравков А. В.^{1,*}, Подденежный Е. Н.², Бойко А. А.²,
Добродей А. О.², Химич Н. Н.³

¹НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ – Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова, 199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
246746, Беларусь, Гомель, пр. Октября, 48

³Военно-Медицинская академия им. С.М. Кирова, 194044, Россия, Санкт-Петербург,
ул. Академика Лебедева, 6

*e-mail: a.v.zdravkov@gmail.com

Поступила в редакцию 3.07.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Разработаны составы и методика изготовления композиционных материалов для удаленных фотолюминесцентных преобразователей светодиодного излучения на основе кварцевого стекла и ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия ($Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$). Оптимизированы условия синтеза граната методом термохимических реакций (горения) азотнокислых солей в лимонной кислоте и получены агломерированные порошки с размерами первичных частиц 0.8–12.3 мкм для реакции с недостатком кислоты и в пределах от 49 до 207 нм для синтеза в условиях избытка лимонной кислоты. Изучены физико-химические, структурные и спектрально-люминесцентные характеристики порошкообразных образцов и композитов «кварцевое стекло – легкоплавкое стекло – люминофор», сформированных при пониженных температурах спекания (650–700 °С). Показано, что при подсветке композиционной пластины синим светодиодом ($\lambda_{\max} = 455$ нм) визуально фиксируется пятно белого света, формируемое из комбинации рассеянного синего излучения и желтого, возбуждаемого в частицах $YAG : Ce^{3+}$ ($\lambda_{\max} = 560$ нм).

Ключевые слова: композиты, кварцевое стекло, люминесценция, микропорошки, иттрий-алюминиевый гранат, активированный церием, фотолюминесцентный преобразователь

DOI: 10.31857/S0132665124060028, **EDN:** DWTPXM

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время при разработке новых классов осветительных приборов на основе полупроводниковых структур появилось новое направление – создание люминесцентных удаленных преобразователей излучения мощных

синих светодиодов в белый свет, со спектром, близким к солнечному (remote converter) [1–5].

Активной частью таких фотопреобразователей являются высокоплотные керамические или стеклокристаллических материалы, чаще всего формируемые на основе ультрадисперсных люминесцентных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ (YAG : Ce) [6–8].

К недостаткам, препятствующим широкому применению керамических преобразователей, относятся малые размеры (диаметр – 5–20 мм, толщина – от 0.5 до 2 мм) и высокая себестоимость изделий вследствие сложной технологии их изготовления (для спекания до состояния прозрачной или светорассеивающей керамики требуются температуры выше 1600 °С, вакуумные или водородные печи, длительное время спекания и отжига) [9, 10].

Недавно появилась информация о возможности изготовления и применения в качестве преобразователей излучения люминофорной стеклокерамики (ситаллов) [11, 12]. Заготовка такой стеклокерамики представляет собой изделие из базового тугоплавкого стекла, в состав которого входят компоненты будущего кристалла граната и легирующего компонента, а также оксиды – стеклообразователи. Технология получения люминофорной стеклокерамики включает в себя следующие этапы: плавление ингредиентов и гомогенизация стекломассы при температурах выше 1500 °С в платиновом или иридиевом тигле; охлаждение по заданной программе; ситаллизацию (керамизацию) – процесс самопроизвольного зарождения в объеме стекломассы микро- или нанокристаллов YAG : Ce при определенной, точно заданной температуре; отжиг стеклокерамики при более низких температурах. Процесс формирования люминофорной стеклокерамики относится к процессам самоуправляемого синтеза кристаллической фазы в аморфной среде при высоких температурах, поэтому является сложным, малоизученным и плохо воспроизводимым, отличается высокой себестоимостью.

Известны работы, посвященные формированию люминофорных композитов, состоящих из микропорошков люминофора, в основном YAG : Ce^{3+} , распределенных в матрице из легкоплавкого стекла (технология Phosphor in Glass – PiG) [13, 14]. Такие композиты формируются путем смешивания порошка люминофора с порошком заранее сваренного стекла с высоким показателем преломления ($n \geq 1.7$ –1.75), плавления смеси при температурах 700–780 °С и последующего закаливания в воде [14]. Достоинством такого варианта получения люминофорного композита является простота его изготовления; недостатками – неоднородное распределения частиц люминофора в матрице стекла, необходимость использования платиновых тиглей, низкая химическая и механическая прочность стеклозаготовок, плохая воспроизводимость характеристик за счет неравномерного оседания частиц люминофора в расплаве стекла при термообработке. Кроме того, свинецсодержащие низкоплавкие стекла неприемлемы с экологической точки зрения при изготовлении, обработке, эксплуатации и утилизации [15].

В данной статье предлагается еще один вариант создания люминофорного преобразователя на основе спеченного композиционного материала, состоящего из матрицы стеклянных зерен, между которыми распределены частицы люминесцентного материала и связующего в виде легкоплавкого стекла. Такие композиты могут формироваться методами горячего прессования, а в качестве основы могут быть использованы прозрачные тугоплавкие стекла.

Цель работы — разработка состава и методики изготовления композиционных материалов для удаленных преобразователей светодиодного излучения на основе кварцевого стекла и ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, синтезируемых методом термохимических реакций (горения).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В развитие процесса получения ультрадисперсных порошков YAG : Ce методом горения, описанных нами ранее [16, 17], был разработан вариант термохимического синтеза с использованием в качестве горючего лимонной кислоты при варьировании соотношения «нитраты — кислота». Исходными ингредиентами для синтеза YAG : Ce были выбраны: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, «ч.д.а», ТУ 6-09-4676; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, «ч.д.а», ГОСТ 3757-75; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, «ч.д.а», ТУ 6-09-4081-84; лимонная кислота (ГОСТ 2081-2010). Соотношение кислота—нитраты использовали в двух вариантах — 1 : 1 и 1 : 2.

Количество легирующей добавки — нитрата церия — рассчитывалось с точки зрения оптимальной концентрации примеси Ce^{3+} , в составе структуры YAG для получения люминесцентного излучения с наиболее высоким квантовым выходом и составляет около 6.0 ат. % [18].

Порошок молотого кварцевого стекла (усредненные размеры частиц от 10 до 400 мкм), который использовался в качестве прозрачной матрицы, предварительно подвергали отмывке и протравливанию в ультразвуковой ванне УЗУ-025 (ТУ 1-720-0009-85) на частоте 50 Гц, (мощность УЗ — 250 Вт), в водном 10%-ном растворе NH_4HF_2 в течение 30 мин. После отмывки порошка его прозрачность увеличивается, удаляется пыль и дефекты с поверхности зерен, также увеличивается преломляющая и отражающая способность.

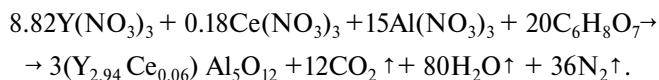
ИК-спектры диффузного отражения полученных порошков в интервале 4000–400 cm^{-1} регистрировали с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet Nexus FT-IR (соотношение образцов : KBr = 1 : 9). Фазовый состав изучали с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в излучении медного анода с никелевым фильтром.

Термическое поведение гелеобразных прекурсоров, полученных после смешивания и завершения процесса гелеобразования в системе «нитраты — лимонная кислота», изучали при нагреве в условиях атмосферного воздуха с помощью дериватографа Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева составляла 10 °C/мин. Величину удельной поверхности ($S_{уд}$) измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона при температуре жидкого азота. Размер частиц оценивали по формуле $d = 6/(\rho \cdot S_{уд})$ [19], где ρ — плотность YAG : Ce (4.56 г/см³). Для изучения морфологии и распределения агломератов по размерам использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) MIRA-3 TESCAN (Чехия). Спектры люминесценции полученных порошков и стеклокристаллических образцов регистрировали на автоматизированном спектрофлуориметре RF-5301 SHIMADZU (Япония) с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез микропорошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия

Последовательность процесса синтеза иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия путем термохимических реакций, заключается в смешивании расчетных количеств $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, лимонной кислоты, добавлении дистиллированной воды, перемешивании ингредиентов до состояния однородного раствора. Далее раствор выливали в выпарительную фарфоровую чашу и помещали в сушильный шкаф при температуре $90^\circ C$ и активном перемешивании. При длительной термообработке в чаше образуется гелеобразная смесь, чаша закрывается алюминиевой фольгой с отверстиями и помещается в муфельную печь. При подъеме температуры в печи до $250^\circ C$ при стехиометрическом соотношении ингредиентов в чаше происходит бурная окислительно-восстановительная реакция [20]:



Далее закрытую фольгой с отверстиями чашу выдерживали в печи при температуре $700^\circ C$ в течение 1 ч. За время выдержки удаляются свободные молекулы воды, выгорают органические остатки. Затем печь выключали и извлекали чашу, в которой формируются высокопористые агломерированные порошки ярко желтого цвета различной морфологии и размера, в зависимости от соотношения «нитраты — кислота» (рис. 1).

С использованием СЭМ была изучена морфология порошков и определены средние размеры агломерированных частиц. Размеры агломератов для серии 1 находятся в пределах от 20 до 200 мкм и представляют собой малопористые сросшиеся образования с грубой поверхностью, а для серии 2 — рыхлые, высокопористые частицы с размерами 10–50 мкм.

Агломерированные порошки размалывали на планетарной шаровой мельнице Пульверизетте 5 (Fritsch, Германия) в стаканах из диоксида циркония с шарами из диоксида циркония диаметром 10 мм (30 шт.) Размол проводили в течение 10 мин, после чего порошки прокаливали при температурах 900, 1100 и $1200^\circ C$ на воздухе.

Удельная поверхность и размеры первичных частиц порошков иттрий-алюминиевого граната в значительной степени зависят от температуры прокаливания и соотношения «нитраты:кислота» при синтезе (табл. 1). Для порошков микро размеров (серия 1) $S_{уд}$ монотонно уменьшается с ростом температуры прокаливания, а размеры микрокристаллов растут, что вызвано удалением газообразных примесей и свободной воды, уплотнением структуры, уменьшением пористости и ростом кристаллитов внутри агломератов, тогда как для порошков наноразмеров, формируемых при избытке кислоты (серия 2), удельная поверхность растет за счет удаления больших количеств кислотных остатков, затем проходит через максимум при температуре около $1000^\circ C$ ($21\text{--}27\text{ м}^2/\text{г}$), далее начинает снижаться, что указывает на формирование кристаллической решетки в наночастицах граната.

Средний размер первичных частиц, составляющих агломераты, для порошков, синтезированных при недостатке лимонной кислоты в смеси, находится

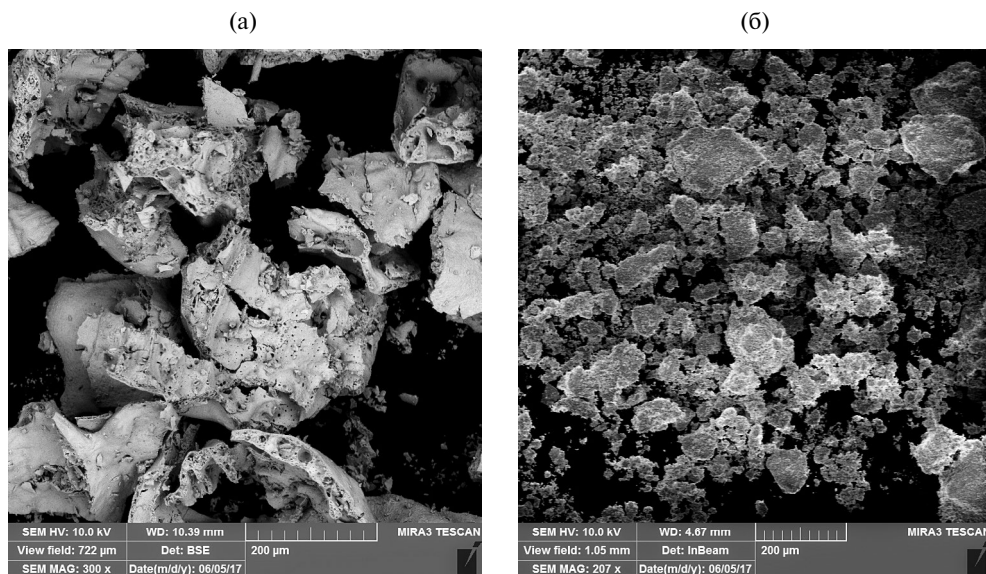


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц YAG : Се, полученных в горючей смеси при малой (а) и большой (б) концентрациях лимонной кислоты.

Таблица. 1. Удельная поверхность порошков и размеры первичных частиц порошка YAG : Се, полученного при горении в лимонной кислоте, в зависимости от температуры прокаливании и соотношения “нитраты – лимонная кислота”

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{сер. 1}$ (нитраты : кислота = 1 : 1), $\text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{мкм}$	$S_{\text{уд}}, \text{сер. 2}$ (нитраты : кислота = 1 : 2), $\text{м}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$
700	1.7	0.8	11.5	115
900	1.5	0.9	17.5	75
1000	1.3	1.0	27.0	49
1100	0.6	2.2	14.0	94
1200	0.1	12.3	6.4	207

в пределах 0.8–12.3 мкм, а для порошков, полученных при горении нитратов в избытке лимонной кислоты, – в пределах от 49 до 207 нм.

В статье [21] представлены результаты по формированию стеклокристаллических композитов и указывается, что для создания эффективных материалов люминесцентных преобразователей предпочтительно использовать микрокристаллические порошки люминофоров, так как наноразмерные порошки в связи с высокой удельной поверхностью и малыми размерами могут химически взаимодействовать с матрицей стекла и изменять свои спектральные характеристики при значительном уменьшении интенсивности люминесценции. Дальнейшие исследования свойств люминесцентных порошков и композитов проводили с использованием синтезированных нами микрокристаллических порошков.

На рис. 2 представлены кривые ДТА, ДТГ и ТГ, полученные при нагревании гелеобразного продукта, формируемого при нагреве смеси азотнокислых солей при недостатке в смеси лимонной кислоты. На кривых потери массы имеются

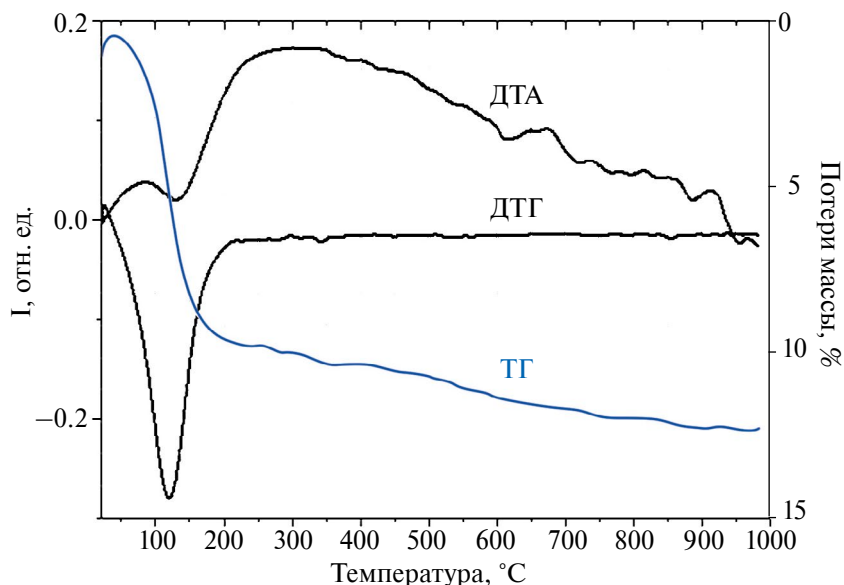


Рис. 2. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ порошков YAG : Ce, полученных методом горения при недостатке лимонной кислоты.

четыре ступени, границы которых можно определить по кривым ДТГ. На первом участке потери массы в температурном интервале 20–120 °С происходит медленное удаление адсорбированной и кристаллизационной воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом [22]; на втором участке (200–350 °С) наблюдаются экзотермические процессы, которые обусловлены окислительно-восстановительными реакциями, проходящими при нагреве геля и сопровождающимися медленной потерей массы, при этом происходит удаление органических примесей и остатков воды. На третьем участке (400–650 °С) происходит уплотнение частиц и начало формирования аморфно-кристаллической структуры (экзотермический эффект при 650–670 °С). При 700–900 °С (четвертый участок) наблюдается рост микрокристаллов (слабый экзотермический эффект) с незначительной потерей массы за счет удаления остаточных гидроксил- и азотсодержащих компонентов.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают, что в процессе горения в смеси лимонной кислоты при ее недостатке при температуре 700 °С начинается формирование аморфно-кристаллической фазы, а при температуре 900 °С образуется единственная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ пространственной группы Ia3d кубической сингонии (JCPDS # 33–40) с несколько уширенными рефлексами; других примесных фаз не обнаружено (рис. 3).

При рассмотрении спектров ИК-отражения с Фурье-преобразованием для образцов, обработанных при различных температурах (рис. 4), можно отметить, что полоса на 3500–3800 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп О–Н для H_2O , абсорбированной пористыми частицами люминофора [23], присутствует во всех случаях обработки. Но по мере роста температуры прокаливания полоса гидроксильных групп в структуре заметно уменьшается.

Полосы на 1570–1580 cm^{-1} связаны с наличием остаточных NO_3 групп в составе порошка, и их интенсивность с ростом температуры прокаливания падает.

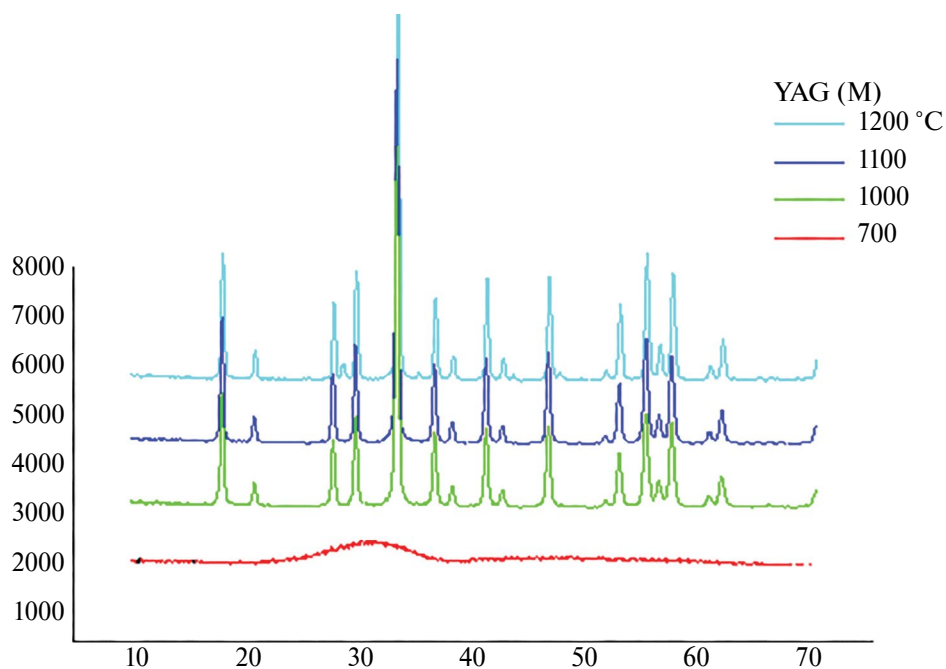


Рис. 3. Дифрактограмма ксерогеля (1) и порошков YAG : Ce³⁺, полученных при недостатке лимонной кислоты и прокаленных при $T = 700, 900, 1100$ и 1200 °C (1 ч).

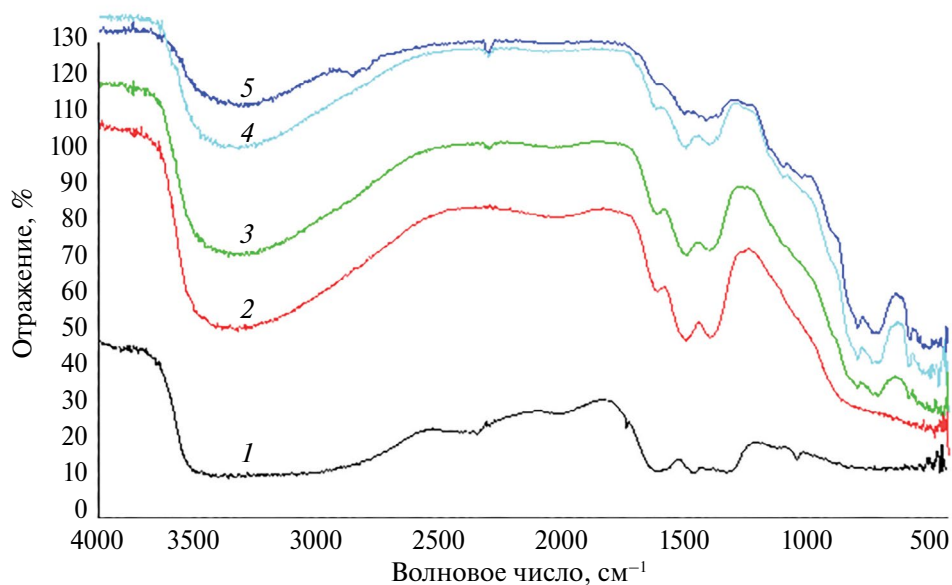


Рис. 4. ИК-спектры порошков Y₃Al₅O₁₂:Ce, полученных методом горения смеси нитратов в лимонной кислоте и прокаленных при различных температурах, °C: 1 – 700, 2 – 900, 3 – 1000, 4 – 1100, 5 – 1200.

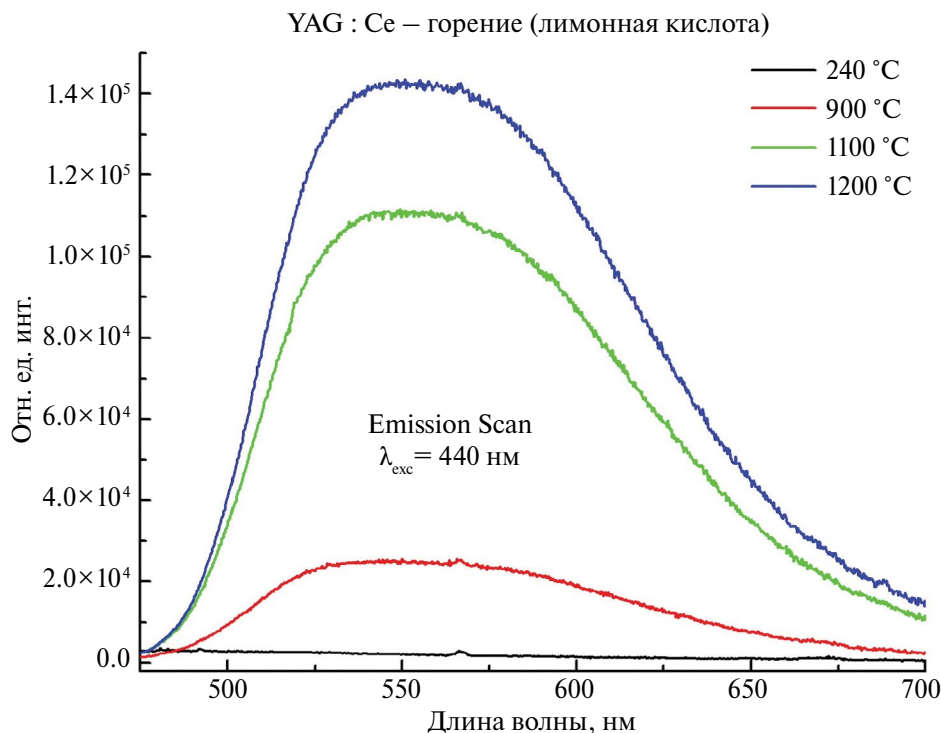


Рис. 5. Спектры люминесценции микрокристаллических порошков YAG : Ce³⁺ в зависимости от температуры прокаливания, °C: 240, 900, 1100, 1200 (1 ч).

Пики на 788 и 690 см⁻¹ принадлежат колебаниям связи Al—O, в то время как пики на 727, 562 см⁻¹ обусловлены колебаниями связей Y—O. В ИК-спектрах прекурсора, обработанного при 1100 и 1200 °C, также имеется слабый пик при 2340 см⁻¹, обусловленный присутствием CO₂ [24]. В образцах, прокаленных выше 1000 °C, присутствуют все полосы, характерные для структуры Y₃Al₅O₁₂ кубической сингонии, которые хорошо согласуются с данными ИК-спектров керамики иттрий-алюминиевого граната [25].

Спектры люминесценции микропорошков YAG : Ce³⁺, полученных при прокаливании в воздушной среде, снятые в диапазоне 450–700 нм (рис. 5), показывают, что при возбуждении синим светом ($\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ нм}$) образцы люминесцируют в широкой полосе с центром на 550 нм (желто-зеленое излучение), что в точности соответствует спектру иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Ce³⁺ [26]. Увеличение температуры обработки порошка в интервале 900–1200 °C приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции. При повышении температуры прокаливания до 1200 °C происходит процесс упорядочивания структуры, рост кристаллов, уменьшение их удельной поверхности, удаление остаточных летучих примесей и гидроксильных групп, что и приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Наблюдался также сдвиг полосы люминесценции в голубую область спектра при повышении температуры обработки от 900 до 1200 °C, вызванный, скорее всего, уменьшением ионного размера решетки граната, влияющей на силу крис-

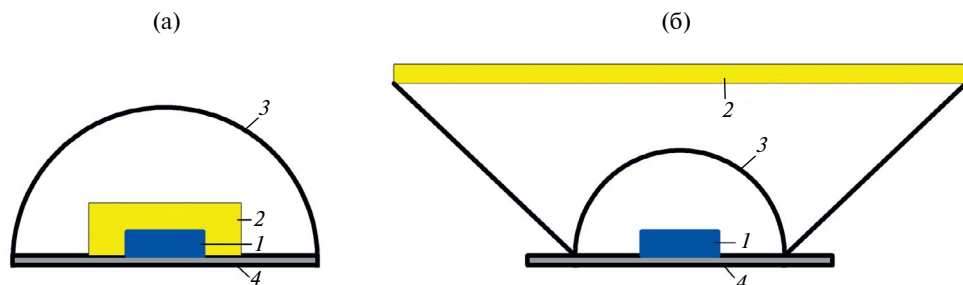


Рис. 6. Варианты расположения удаленных люминофорных преобразователей относительно кристалла или матрицы светоизлучающего диода (СИД): *а* – плоская форма (1 – светодиод, 2 – линза, 3 – фотопреобразователь, 4 – корпус); *б* – полусферическая форма (1 – светодиод, 2 – фотопреобразователь, 3 – защитное стекло, 4 – корпус).

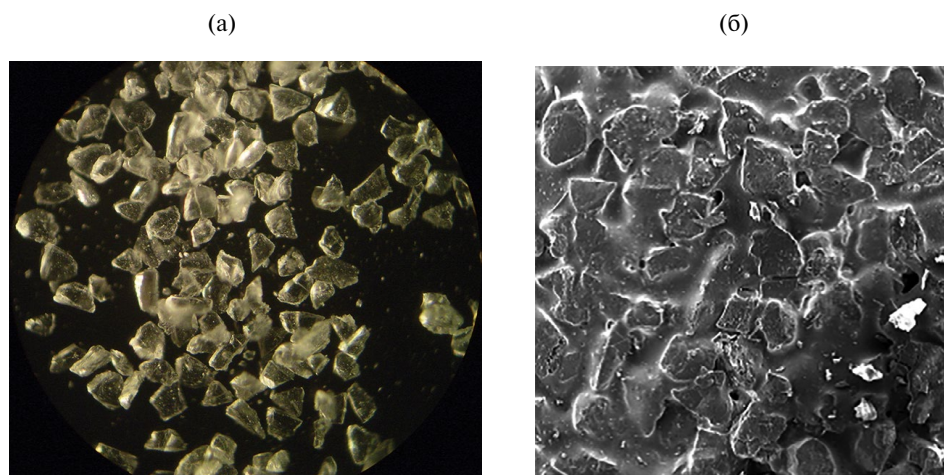


Рис. 7. Порошок кварцевого стекла: *а* – после отмывки в УЗ-ванне; *б* – в составе композита. Увеличение – $\times 200$.

таллического поля вокруг иона Ce^{3+} . Следует отметить, что еще одним преимуществом метода термохимических реакций (горения) по сравнению с традиционным методом прямого синтеза из оксидов, кроме снижения температуры формирования кристаллической фазы граната, можно считать отсутствие необходимости использования в технологии восстановительной атмосферы в связи с тем, что слабо восстановительная среда, возникающая при горении органической смеси в азотно-кислых солях, способствует формированию ионов Се в трехзарядовом состоянии.

Формирование стеклокристаллических композиционных материалов

Стеклокристаллические люминесцирующие материалы состава «кварцевые зерна – легкоплавкое стекло – микрочастицы $\text{YAG} : \text{Ce}$ », предназначенные для удаленных светопреобразователей излучения светодиодов, могут быть получены в форме дисковых или полусферических заготовок (рис. 6).

В качестве диффузно-рассеивающего компонента – основы композита – использовали порошок кварцевого стекла со средним размером частиц 200 мкм (рис. 7).

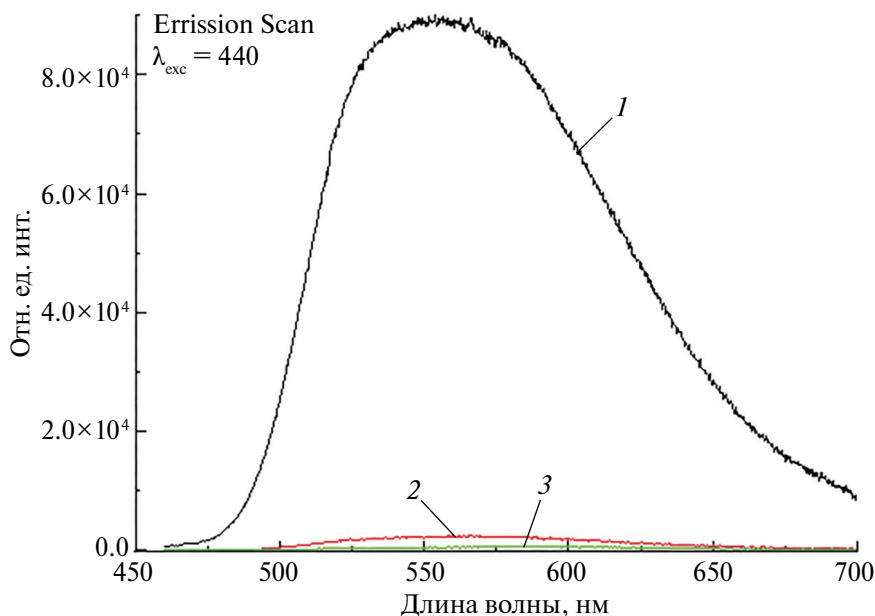


Рис. 8. Спектры люминесценции композита YAG : Ce ($\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм) в зависимости от концентрации частиц в составе легкоплавкого стекла: 1 – 5 мас. %, 2 – 10 мас. %, 3 – 30 мас. %.

Для формирования композита использовали микропорошок люминофора YAG : Ce³⁺ со средними размерами частиц 12 мкм, прокаленный при температуре 1200 °С в воздушной среде.

В качестве легкоплавких спекающих стекол для изготовления композитов были выбраны составы стеклообразующей системы с содержанием соответствующих оксидов, мас. % (35Bi₂O₃–35B₂O₃–10ZnO–10SiO₂–10K₂O), высоким показателем преломления (не менее 1.7, что соответствует показателю преломления люминофора), обеспечивающие растекание по кварцевым зернам при температурах не выше 650–700 °С [27]. Легкоплавкое стекло предварительно размалывали и рассеивали до порошка с размером частиц ≤ 10 мкм с помощью планетарной шаровой мельницы и набора сит.

Содержание микрочастиц граната в легкоплавком стекле варьировали от 10 до 30 мас. %. При большей концентрации порошка в стекле происходит агломерация микрочастиц и расслаивание покрытия кварцевых зерен, при меньшей – снижение эффективности люминесценции (рис. 8).

Приготовление люминесцентного стеклокерамического композита включает в себя следующие этапы: смешивание порошка люминофора с порошкообразным легкоплавким стеклом в среде изопропилового спирта, добавление в смесь кварцевого порошка, перемешивание с введением в смесь тетраэтоксисилана (2.0 мас. %) в качестве связующего, загрузку шихты в вакуумируемую стальную прессформу, предварительное уплотнение и прессование, извлечение заготовки, термообработку в муфельной печи.

Таблица 2. Параметры процессов уплотнения и спекания композитов с микропорошками граната, активированного ионами церия

№ п.п.	Компоненты в составе композита	Содержание, мас.%,	Плотность композита после спекания, г/см ³	Цвет после спекания
1	YAG : Ce легк. пл. стекло кварц 200 мкм ТЭОС	3.0 30.0 65.0 2.0	1.77 (76.5% от пл. кв. стекла)	Бледно-желтый
2	YAG : Ce легк. пл. стекло кварц 200 мкм ТЭОС	6.0 30.0 65.0 2.0	1.85 (80.1% от пл. кв. стекла)	Лимонно-желтый
3	YAG : Ce легк. пл. стекло кварц 200 мкм ТЭОС	9.0 30 59.0 2.0	1.98 (84.8% от пл. кв. стекла)	Ярко-желтый

Образцы для спекания диаметром 30 мм и толщиной от 2 до 5 мм изготавливали путем уплотнения при давлении 150 МПа на гидравлическом прессе методом одностороннего прессования, температура спекания дисковых образцов — 700 °С, время выдержки в муфельной печи — 1 ч.

Составы, итоговая плотность и цвет образцов приведены в табл. 2. Спеченные заготовки изучали методами СЭМ (рис. 7б), измеряли плотность, пористость и спектрально-люминесцентные характеристики.

Плотность полученных образцов спеченных композитов составляла от 76.5 до 84.8% от теоретической плотности кварцевого стекла, а пористость достигала около 25%. Таким образом, формируемые композиционные диски представляют собой пористую стеклокристаллическую керамику, в объеме которой распределены частицы люминесцентного порошка в составе легкоплавкого стекла-связки. Внешний вид люминоформных композиционных дисков на основе системы «порошок люминофора — легкоплавкое стекло — кварцевый наполнитель» приведен на рис. 9.

Кварцевое стекло обеспечивает свободное прохождение излучения светодиодного чипа, а белый свет формируется за счет смешения синего проходящего излучения ($\lambda_{\text{изл}} = 455 \text{ нм}$) и излучения, генерируемого частицами иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, распределенными в легкоплавком стекле 570 нм (желтое свечение). Суммарное излучение синего светодиода и желтого люминофора воспринимается глазом как свет, близкий к свету солнечного излучения (рис. 9а, б).

Таким образом, предложенные составы люминесцентных стеклокристаллических композитов, состоящих из кварцевого стекла со средним размером зерен 200 мкм, легкоплавкого стекла на основе системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—ZnO—SiO}_2\text{—K}_2\text{O}$ и микрокристаллического порошка иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, позволили получить белое излучение от синих светодиодов, суммарный спектр излучения которого приведен на рис. 10а, а соответствующая диаграмма с координатами цветности $x = 0.29\text{—}0.36$ и $y = 0.25\text{—}0.38$ — на рис. 10б [28].

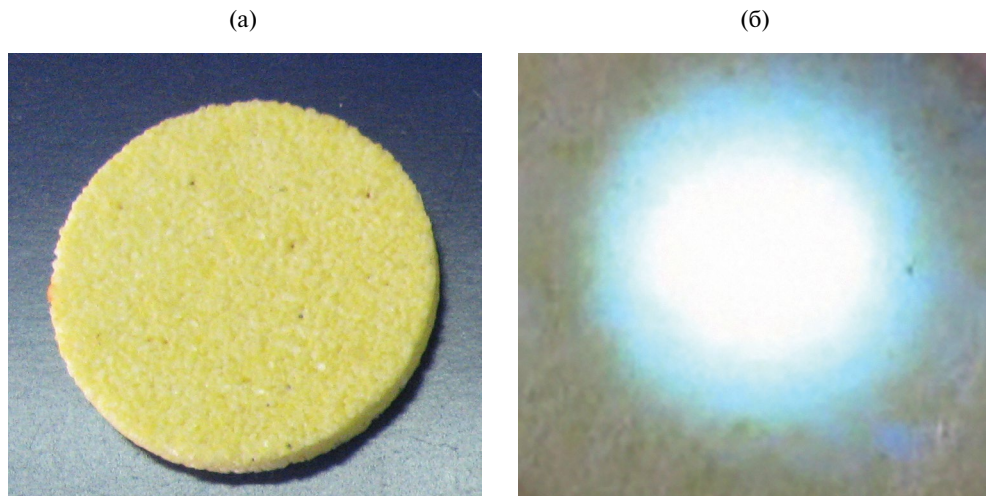


Рис. 9. Визуализация света, проходящего через композиционную пластину (а), при возбуждении люминесценции синим светодиодом; наблюдаемое белое излучение с голубой составляющей (б).

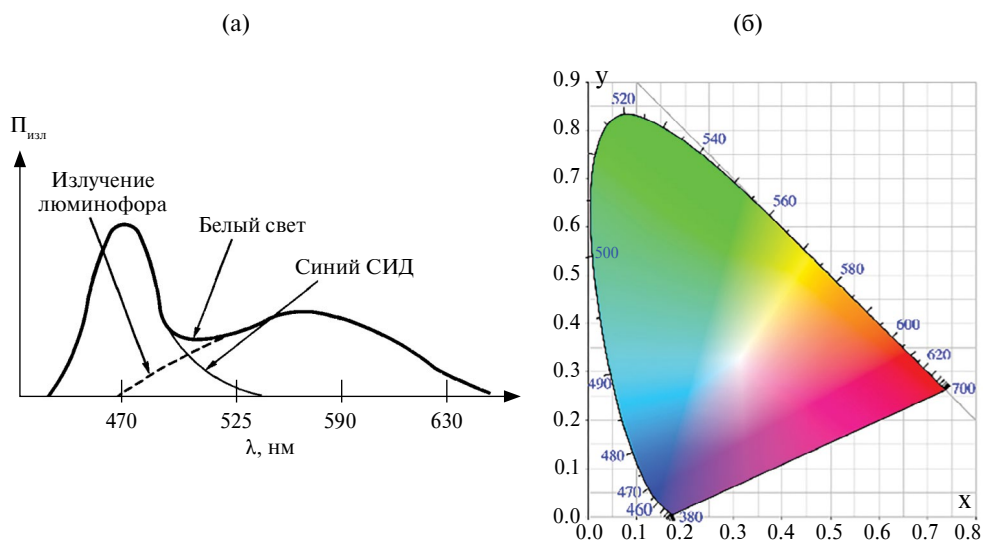


Рис. 10. Суммарный спектр излучения синего светодиода и композиционного светопреобразователя (а) и диаграмма цветности (б).

Отличительной особенностью процессов формирования стеклокристаллических люминесцентных композитов является то, что окончательное спекание образцов проводили в муфельной печи на воздухе при сравнительно мягких режимах по сравнению с условиями спекания плотной керамики (1600–1750 °С в вакууме), а полученные материалы характеризуются высокой термостойкостью, заданными спектрально-люминесцентными характеристиками и перспективны для использования в твердотельных источниках света на полупроводниковых светодиодах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан вариант термохимического синтеза ультрадисперсных порошков YAG : Ce методом горения с использованием в качестве восстановителя лимонной кислоты при варьировании соотношения «нитраты — кислота». Получены агломерированные порошки граната с размерами первичных частиц 0.8–12.3 мкм для реакции с недостатком кислоты и в пределах от 49 до 207 нм для синтеза в условиях избытка лимонной кислоты.

Разработаны составы и методика формирования стеклокомпозита «кварцевое стекло — микрочастицы YAG : Ce» при пониженных температурах спекания (650–700 °C) с введением в состав легкоплавкого висмут-бор-силикатного стекла и тетраэтоксисилана.

Установлены условия формирования и определены характеристики полученных образцов, в зависимости от концентрации люминесцентного порошка в легкоплавком стекле. Показано, что при облучении композиционной пластины синим светодиодом ($\lambda_{\max} = 455$ нм) визуально фиксируется пятно яркого белого цвета, формируемое из комбинации синего излучения, частично проходящего через кварцевые зерна, и желтого, возбуждаемого в люминофоре YAG : Ce ($\lambda_{\max} = 560$ нм).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (тема № 1024030700041-2-1.4.3 (FFEM-2024-0008)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang R., Lin H., Yu Y., Chen D., Xu J., Wang Y. A new-generation color converter for highpower white LED: transparent Ce^{3+} : YAG phosphor-in-glass // *Laser Photonics*. 2014. Rev. 8(1). P. 158–164.
2. Kistankina M.A., Aseev V.A., Tuzova J.V., Mynbaev K.D., Bougrov V.E., Nikonov N.V., Romanov A.E. Luminescent Phosphor-in-Glass Composite for White Light-Emitting Diodes // *Journal of Optoelectronics Engineering*. 2017. V. 5. № 1. P. 7–9.
3. Zheng P., Li S., Wang L., Zhou T.-L., You S., Takeda T., Hiroaki N., Xie R.-J. Unique color converter architecture enabling phosphor-in-glass (PiG) films suitable for high-power and high luminance laser-driven white lighting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. Is. 17. P. 14930–14940.
4. Bobkova N.M., Trusova E.E. Glass-Ceramic Lightconverting Composites of a Remote Type for lighting sources based on light-emitting diodes // *Glass Physics and Chemistry*. 2015. V. 41. № 3. P. 296–301.
5. Kwon S.B., Choi S.H., Yoo J.H., Jeong S.G., Song Y.-H., Yoon D.H. Synthesis design of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce^{3+} phosphor for fabrication of ceramic converter in automotive application // *Optical Materials*. 2018. V. 80. P. 265–270.
6. Mudasir F., Haqnawaz R., Aarif ul I.S., Mir H.R. Review — On the Development of Phosphors for Luminescent Materials: Synthesis, Characterization, Applications and Evolution of

- Phosphors as White-Light-Emitting Diodes // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2023. V. 12. № 12. 126002.
7. *Cho J., Park J.H., Kim J.K., Schubert E.F.* White light-emitting diodes: History, progress, and future // *Laser & Photonics Reviews*. 2017. V. 11. Is. 2. 1600147.
 8. *Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K., Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Preparation and Optical Properties of Transparent Ce:YAG Ceramics for High Power White LED // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* V. 1. № 012031.
 9. *Wagner A., Ratzker B., Kalabukho S., Frage N.* Enhanced external luminescence quantum efficiency of ceramic phosphors by surface roughening // *Journal of Luminescence*. 2019. V. 213(5). P. 454–458.
 10. *Yao Q., Zhang L., Zhang J., Jiang Zh., Sun B., Shao C., Ma Y., Zhou T., Wang K., Zhang L., Chen H., Wang Y.* Simple mass-preparation and enhanced thermal performance of Ce:YAG transparent ceramics for high power white LEDs // *Ceramics International*. 2019. V. 45(5). P. 6356–6362.
 11. *Lin H., Hu T., Cheng Y., Chen M., Wang Y.* Glass Ceramic Phosphors: Towards Long-Lifetime High-Power White Light-Emitting-Diode Applications – A Review // *Laser Photonics Rev.* 2018. V. 12. Is. 6. 1700344.
 12. *Chen D., Xiang W., Liang X., Zhong J., Yu H., Ding M., Lu H., Ji Z.* Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes – A review // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35(3). P. 859–869.
 13. *Liu X., Qian X., Zheng P., Chen X., Feng Y., Shi Y., Zou J., Xie R., Li J.* Composition and structure design of three-layered composite phosphors for high color rendering chip-on-board lightemitting diode devices // *J. Adv. Ceram.* 2021. V. 10(4) P. 729–740.
 14. *Бобкова Н.М., Трусова Е.Е.* Стеклокомпозиционные материалы для светодиодных преобразователей оптоэлектронных устройств // *Техника и технология силикатов*. 2018. Т. 25. № 2. С. 56–59.
 15. *Shvaleva M.A., Tuzova J.V., Aseev V.A., Mynbaev K.D., Romanov A.E., Nikonorov N.V., Bougrov V.E.* Optical and thermal properties of phosphors based on lead-silicate glass for high-power white LEDs // *Technical Physics Letters*. 2015. V. 41(11). P. 1041–1043.
 16. *Подденежный Е.Н., Добродей А.О., Бойко А.А., Здравков А.В., Гришкова Е.И., Химич Н.Н.* Формирование наноструктурированных частиц иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, методом горения // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 5. С. 63–67.
 17. *Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Добродей А.О., Гришкова Е.И., Здравков А.В., Химич Н.Н.* Получение нанодисперсных частиц легированного иттрий-алюминиевого граната с использованием золь-гель процесса // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84. № 9. С. 1450–1453.
 18. *Tucureanu V., Matei A., Avram A.M.* Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs // *Opto-Electronics Review*. 2015. V. 23. № 4. P. 239–251.
 19. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
 20. *Zhang L., Lu Zh., Zhu J., Yang H., Han P., Chen Y., Zhang Q.* Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG: Ce phosphors // *Journal of Rare Earths*. 2012. V. 30(4). P. 289–296.
 21. *Chung W.J., Nam Y.H.* A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2020. V. 9. 016010.
 22. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Реакции неорганических веществ: справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
 23. *Coates J.* Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed. by R.A. Meyers. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. P. 10815–10837.

-
24. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 269 с.
 25. *Kim Y.H., Viswanath Noolu S.M., Unithrattil S., Kim H.J., Im W.B.* Review – Phosphor Plates for High-Power LED Applications: Challenges and Opportunities toward Perfect Lighting // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. V. 7(1). P. R3134–R3147.
 26. *Chung D.N., Hieu D.N., Thao T.T., Truong V.-V., Nang D.N.* Synthesis and Characterization of Ce-Doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG: Ce) Nanopowders Used for Solid-State Lighting // *Journal of nanomaterials*. 2014. V. 2014. Is. 1. № 571920.
 27. *Bobkova N.M., Trusova E.E., Zakharevich G.B.* Phase glass formation and the properties of BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses // *Glass and ceramics*. 2013. V. 69. № 11–12. P. 366–369.
 28. *Li S., Wang L., Hirosaki N., Xie R.J.* Color conversion materials for high-brightness laser-driven solid-state lighting // *Laser Photonics Rev*. 2018. V. 12(12). 1800173.