

ISSN (Print) 2616-6836
ISSN (Online) 2663-1296

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің

ХАБАРШЫСЫ

BULLETIN

of L.N. Gumilyov Eurasian
National University

ВЕСТНИК

Евразийского национального
университета имени Л.Н. Гумилева

ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

PHYSICS. ASTRONOMY Series

Серия **ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ**

№3(128)/2019

1995 жылдан бастап шығады

Founded in 1995

Издается с 1995 года

Жылына 4 рет шығады

Published 4 times a year

Выходит 4 раза в год

Нұр-Сұлтан, 2019

Nur-Sultan, 2019

Нур-Султан, 2019

**Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы**

№3(128)/2019

МАЗМҰНЫ

<i>Аймухамбетова А.С., Разина О.В., Цыба П.Ю., Мейрбеков Б.В.</i> Валецки типті космологиялық моделдің дәрежелі шешімі.	8
<i>Ахметова Г.А., Разина О.В., Цыба П.Ю., Меирбеков Б.</i> Фермиондық және тахиондық өрістері бар космологиялық моделі	16
<i>Акилбеков А., Скуратов В., Даулетбекова А., Гиниятова Ш., Сейтбаев А.</i> DC-60 циклотронында in-situ иондық люминесценцияны зерттеуге арналған қондырғыны жасау	26
<i>Абуова А.У., Ускенбаев Е., Инербаев Т.М., Абуова Ф.У., Абуова Г.У., Джунисбекова Д.А.</i> Техникалық мамандықтар оқытудың интерактивті әдістері	35
<i>Баубекова Г.М., Луцик А.Ч., Асылбаев Р.Н., Ақылбеков А.Т.</i> Жылдам ауыр иондармен сәулелендірілген MgO кристалдарындағы радиациялық ақау түзілуі	41
<i>Гриценко Л.В., Калкозова Ж.К., Кедруж Е.Ю., Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А.</i> ZnO нанобөлшектерінің гидротермалды синтезі және олардың фотокаталитикалық қасиеттері	49
<i>Даулетбекова А., Ақылбекова А., Гиниятова Ш., Баймуханов З., Власукова Л., Ақылбеков А., Усеинов А., Козловский А., Карипбаев Ж.</i> SiO ₂ /Si тректі матрицаларына электрлі түндырылған ZnO нанокристалдарының құрылымы, электрлік қасиеттері және люминесценциясы	57
<i>Мырзакулов Н.А., Мырзакулова Ш.А.</i> Модификацияланған $F(T)$ гравитациясы мен Дирак өрісіндегі космологиялық шешімдер	67
<i>Жадыранова А.А., Ануарбекова Ы.Е.</i> $n = 3$ және $N = 2$ жағдайлары үшін $V_0 = 0$ болғандағы WDVV ассоциативтілік теңдеуінің иерархиясы	79
<i>Жангозин К.Н., Каргин Д.Б.</i> Тік қалақшалы жел турбиналарының қуатын арттыру жолдары туралы	86
<i>Жубатканова Ж.А., Мырзакулов Н.А., Мейрбеков Б.К.</i> Бранс-Дикке өрісі бар гравитацияның модификацияланған теориясының дербес жағдайы үшін космологиялық шешімдер	93
<i>Калкозова Ж.К., Тулегенова А.Т., Абдуллин Х.А.</i> Белсенді фотолюминесценциялы цериймен легирленген (Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺) алюмоиттрийлік гранаттың жоғары дисперсиялық ұнтағын алу	102
<i>Рысқұлов А.Е., Иванов И.А., Кислицин С.Б., Углов В.В., Здоровец М.В.</i> Ni ¹²⁺ ауыр иондармен сәулелендірудің BeO керамикада ақаулардың қалыптасуына әсері	110
<i>Нуразметов Т.Н., Салиходжа Ж.М., Доломатов М.Ю., Жунусбеков А.М., Кайнарбай А.Ж., Дауренбеков Д.Х., Балтабеков А.С., Садыкова Б.М., Жанылысов К.Б., Юсупбекова Б.Н.</i> Аралас сілтілі металл сульфаттарының зоналық құрылымы және оптикалық спектрі	117
<i>Ногай А.А., Стефанович С.Ю., Салиходжа Ж.М., Ногай А.С.</i> Өткізгіштігі және диэлектриялық қасиеттері Na ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃	128
<i>Карипбаев Ж.Т., Мусаханов Д.А., Лисицын В.М., Голковский М.Г., Лисицына Л.А., Алпысова Г.К., Тулегенова А.Т., Ақылбеков А.Т., Даулетбекова А.К., Балабеков К.Н., Козловский А., Усеинов А.</i> Радиация өрісіндегі ИАГ және ИАГГ люминофорларының құрылымын зерттеу және синтездеу	138
<i>Касенов Д., Абуова А.У., Инербаев Т.М., Абуова Ф.У., Каптагай Г.А.</i> Физика-химиялық процестерді ғылыми тану әдісі ретінде модельдеу	147
<i>Еримбетова Д.С., Степаненко В.Ф., Видергольд А.В., Жумадилов К.Ш.</i> Радон концентрациясын зерттеудің қазіргі жағдайы	153
<i>Файз А.С., Абуова Ф.У., Шәкен Н., Абуова А.У., Джунисбекова Д.А., Байман Г.Б.</i> BiCuSeO оксиселенид - жаңа келешегі жоғары термоэлектрлік материал ретінде	160

**BULLETIN OF L.N. GUMILYOV EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY. PHYSICS.
ASTRONOMY SERIES**

№3(128)/2019

CONTENTS

<i>Aimukhambetova A.S., Razina O.V., Tsyba P.Yu., Meyirbekov B.V.</i> Power solution of the cosmological model of the Valecki type.	8
<i>Akhmetova G.A., Razina O.V., Tsyba P.Yu., Meirbekov B.</i> Cosmological model with fermion and tachyon fields	16
<i>Akilbekov A., Skuratov V., Dauletbekova A., Giniyatova Sh., Seitbayev A.</i> Creation of facility for in-situ measurement of high-energy ionoluminescence on cyclotron DC-60	26
<i>Abuova A.U., Uskenbaev E., Inerbaev T.M., Abuova F.U., Abuova G.U., Junisbekova D.A.</i> Interactive methods of teaching physics in technical speciality	35
<i>Baubekeva G.M., Lushchik A.Ch., Asylbaev R.N., Akilbekov A.T.</i> Creation of radiation defects in MgO crystals irradiated with swift heavy ions	41
<i>Gritsenko L.V., Kalkozova Zh.K., Kedruk Y.U., Markhabaeva A.A., Abdullin Kh.A.</i> Hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles and their photocatalytic properties	49
<i>Dauletbekova A.K., Akylbekova A., Giniyatova S h., Baimukhanov Z., Vlasukova L., Akilbekov A., Usseinov A., Kozlovskii A., Karipbayev Zh.</i> Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO ₂ /Si track templates	57
<i>Myrzakulov N.A., Myrzakulova Sh.A.</i> Cosmological solutions of modified $F(T)$ gravity with Dirac field	67
<i>Zhadyranova A.A., Anuarbekova Y.Ye.</i> Hierarchy of WDVV associativity equations for $n = 3$ case and $N = 2$ when $V_0 = 0$	79
<i>Zhangozin K.N., Kargin D.B.</i> About ways to increase the power of wind turbines with straight blades	86
<i>Zhubatkanova Zh.A., Myrzakulov N.A., Meirbekov B.K.</i> Cosmological solutions for particular case of modified theory of gravity with a Brans-Dicke field.	93
<i>Kalkozova Zh.K., Tulegenova A.T., Abdullin Kh.A.</i> National Nanotechnology Laboratory of open type, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan	102
<i>Ryskulov A.E., Ivanov I.A., Kislitsin S.B., Uglov V.V., Zdorovets M.V.</i> The effect of Ni ¹²⁺ heavy ion irradiation on radiation defect formation in BeO ceramics	110
<i>Nurakhmetov T.N., Salikhodzha Zh.M., Dolomatov M.Y., Zhunusbekov A.M., Kainarbay A.Z., Daurenbekov D.H., Baltabekov A.S., Sadykova B.M., Zhangylyssov K.B., Yussupbekova B.N.</i> Band structure and optical spectra of mixed alkali metal sulfates	117
<i>Nogai A.A., Stefanovich S.Yu., Salikhodzha J.M., Nogai A.S.</i> Conducting and dielectric properties of Na ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃	128
<i>Karipbaev Zh., Musahanov D., Lisitsyn V., Golkovskii M., Lisitsyna L., Alpyssova G., Tulegenova A., Akylbekov A., Dauletbekova A., Balabekov K., Kozlovskii A., Usseinov A.</i> Synthesis, the study of the structure of YAG and YAGG phosphors in the radiation field	138
<i>Kasenov D., Abuova A.U., Inerbaev T.M., Abuova F.U., Kaptagai G.A.</i> Modeling as a method of scientific knowledge of physical and chemical processes	147
<i>Yerimbetova D., Stepanenko V., Vidergold A., Zhumadilov K.</i> Current state of radon concentration studies	153
<i>Faiz A.S., Abuova F.U., Shaken N., Abuova A.U., Junisbekova D.A., Baiman G.B.</i> BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials	160

СОДЕРЖАНИЕ

Аймухамбетова А.С., Разина О.В., Цыба П.Ю., Мейрбеков Б.В. Степенное решение космологической модели типа Валецки	8
Ахметова Г.А., Разина О.В., Цыба П.Ю., Мейрбеков Б. Космологическая модель с фермионным и тахионным полями	16
Акилбеков А., Скуратов В., Даулетбекова А., Гиниятова Ш., Сейтбаев А. Создание установки для in-situ измерения высокоэнергетической ионолюминесценции на циклотроне DC-60	25
Абуова А.У., Ускенбаев Е., Инербаев Т.М., Абуова Ф.У., Абуова Г.У., Джунисбекова Д.А. Интерактивные методы обучения физике на технических специальностях	35
Баубекова Г.М., Луцкич А.Ч., Асылбаев Р.Н., Акилбеков А.Т. Создание радиационных дефектов в кристаллах MgO, облученных высокоэнергетическими ионами	41
Гриценко Л.В., Калкозова Ж.К., Кедрук Е.Ю., Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А. Гидротермальный синтез наночастиц ZnO и их фотокаталитические свойства	49
Даулетбекова А., Акилбекова А., Гиниятова Ш., Баймуханов З., Власукова Л., Акилбеков А., Усеинов А., Козловский А., Карипбаев Ж. Структура, электрические свойства и люминесценция нанокристаллов ZnO, электроосажденных в трековые матрицы SiO ₂ /	57
Мырзакулов Н.А., Мырзакулова Ш.А. Космологические решения в модифицированной $F(T)$ гравитации с полем Дирака	67
Жадыранова А.А., Ануарбекова Ы.Е. Иерархия уравнений ассоциативности WDVV для случая $n = 3$ и $N = 2$ при $V_0 = 0$	79
Жангозин К.Н., Каргин Д.Б. О способах увеличения мощности ветровых турбин с прямыми лопастями	86
Жубатканова Ж.А., Мырзакулов Н.А., Мейрбеков Б.К. Космологические решения для частного случая модифицированной теории гравитации с полем Бранс-Дикке	93
Калкозова Ж.К., Тулегенова А.Т., Абдуллин Х.А. Получение высокодисперсного порошка алюмоиттриевого граната, легированного церием ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) с интенсивной фотолюминесценцией	102
Рыскулов А.Е., Иванов И.А., Кислицын С.Б., Углов В.В., Здоровец М.В. Влияние облучения тяжелыми ионами Ni^{12+} на радиационное дефектообразование в керамиках BeO	110
Нуралиметов Т.Н., Салиходжа Ж.М., Доломатов М.Ю., Жунусбеков А.М., Кайнарбай А.Ж., Дауренбеков Д.Х., Балтабеков А.С., Садыкова Б.М., Жанылысов К.Б., Юсупбекова Б.Н. Зонная структура и оптические спектры смешанных сульфатов щелочных металлов	117
Ногай А.А., Стефанович С.Ю., Салиходжа Ж.М., Ногай А.С. Проводящие и диэлектрические свойства $Na_3Sc_2(PO_4)_3$	128
Карипбаев Ж.Т., Мусаханов Д.А., Лисицын В.М., Голковский М.Г., Лисицына Л.А., Алпысова Г.К., Тулегенова А.Т., Акилбеков А.Т., Даулетбекова А.К., Балабеков К.Н., Козловский А., Усеинов А. Синтез, исследование структуры ИАГ и ИАГГ люминофоров в поле радиации	138
Касенов Д., Абуова А.У., Инербаев Т.М., Абуова Ф.У., Каптагай Г.А. Моделирование как метод научного познания физико-химических процессов	147
Еримбетова Д.С., Степаненко В.Ф., Видергольд А.В., Жумадилов К.Ш. Современное состояние исследований концентрации радона	153
Фаиз А.С., Абуова Ф.У., Шәкен Н., Абуова А.У., Джунисбекова Д.А., Байман Г.Б. BiCuSeO оксиселенид как новый перспективный термоэлектрический материал	160

Получение высокодисперсного порошка алюмоиттриевого граната, легированного церием ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) с интенсивной фотолюминесценцией

Аннотация: Простым низкочастотным методом пиролиза аэрозоля раствора, содержащего нитраты алюминия, иттрия и церия, синтезирован высокодисперсный порошок люминесцирующего алюмоиттриевого граната, легированного церием YAG:Ce. Исследована морфология и кристаллическая структура полученных образцов после синтеза и после термического отжига, рамановские спектры и спектры фотолюминесценции синтезированных образцов в зависимости от условий синтеза и отжига. Показано, что для получения интенсивной фотолюминесценции необходимо добавление в исходный раствор прекурсоров лимонной кислоты со значительным избытком. Метод является простым и производительным способом синтеза высокодисперсного порошка YAG:Ce с интенсивной ФЛ в области видимого света 450-650 нм.

Ключевые слова: алюмоиттриевый гранат, высокодисперсный порошок, аэрозольный пиролиз.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-68-36-2019-128-3-110-116>

Работа выполнена по гранту AP05130243 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Введение. Энергоэффективные светоизлучающие диоды белого свечения (WLED) в настоящее время широко применяются в качестве твердотельного оптического источника в самых различных областях, таких как общее освещение, автомобильное освещение, источники подсветки экранов дисплеев и т.п. [1]. Как правило, белый свет может быть получен с помощью комбинации светодиодов и люминофоров, например: синий светодиод, сочетающийся с желтым люминофором, либо ультрафиолетовый светодиод, сочетающийся со смесью желтых (или красных и зеленых) и синих люминофоров, либо устройство, состоящее из красного, зеленого и синего светодиодов [2]. Среди этих возможностей комбинация синего светодиода плюс система желтых люминофоров выбрана в настоящее время в качестве коммерческих WLED благодаря своей легкой конструкции и низкой стоимости, а также хорошего индекса цветопередачи (CRI) [3]. Люминофор $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce), который был впервые использован в дисплеях еще в 1967 году [4] является классическим люминофорным материалом для понижения энергии света, обладает высокой квантовой эффективностью, высоким показателем преломления, прочностью, отличной химической и термической стабильностью.

Традиционно люминофоры YAG:Ce получают посредством агломерации исходных оксидов при твердотельной высокотемпературной ($> 1500^{\circ}C$) реакции. Таким образом, требуется высокая температура синтеза. Кроме того, последующий размол для получения порошка может вызвать недостатки в виде крупных негабаритных зерен и включение примесей от оборудования для размолки, поскольку YAG является весьма твердым материалом. Хотя синтез в солевых расплавах может эффективно снижать температуру прокаливания, постобработка становится еще более сложной [5].

Чтобы преодолеть вышеуказанные недостатки, разрабатываются различные низкочастотные методы для изготовления чистых и однородных люминофоров YAG:Ce. Например, при получении YAG:Ce люминофоров методом распыления и пиролиза [6-7] можно контролировать размер зерна и состав частиц продукта с морфологией нано/микросфер. Золь-гель методом синтезированы $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ нанокристаллы с размером частиц менее 50 нм [8, 9].

Поглощение синего цвета и излучение желтого с помощью люминофора YAG, легированного Ce^{3+} , обычно приписываются переходам $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$ (поглощение) и переходам $4f^0 5d^1 \rightarrow 4f^1$ (испускание) соответственно, на ионах Ce^{3+} [10]. Участие 5d уровней энергии делает переходы чувствительными к кристаллическому полю матрицы и к симметрии узла решетки (то есть локальной энергетической структуре), в котором атом церия CeY находится в позиции атома иттрия.

Установлено, что случайное распределение ионов Ce^{3+} в решетке YAG может привести к небольшому расширению элементарной ячейки YAG, которое играет решающую роль в увеличении квантового выхода и предотвращении и закалки фотолюминесценции [11].

В работе [12] были успешно синтезированы нанокристаллы на основе алюмо-иттриевого граната с помощью простого золь-гель метода, свойства и структура материала была изучены с помощью несколько методов характеристики, морфологии, состава и фотолюминесценции YAG:Ce.

Таким образом, весьма актуальна разработка низкочастотных способов синтеза с получением высокодисперсных люминофоров YAG: Ce с равномерным распределением ионов Ce^{3+} , с высокой скоростью реакции и низкой температурой прокаливания с целью повышения интенсивности излучения.

Эксперимент. Рабочий раствор прекурсоров для синтеза порошка YAG методом пиролиза аэрозоля готовился следующим образом: в водный раствор с концентрацией 0.1 М нитрата иттрия и 0.1667 М нитрата алюминия было добавлено 0.5 атомных % церия в виде нитрата церия. Поскольку при нагреве рабочего раствора разложение нитратов иттрия и алюминия будет сопровождаться выделением азотной кислоты, для ее нейтрализации в раствор добавлялась лимонная кислота. При разложении раствора ожидается протекание реакции: $15 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{ Y}(\text{NO}_3)_3 + 20 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 3 \text{ Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + 120 \text{ CO}_2 + 36 \text{ N}_2 + 80 \text{ H}_2\text{O}$ с получением YAG и безопасных веществ, таких, как углекислый газ, азот и вода. Стехиометрическим соотношением является 20/9 молей лимонной кислоты на один моль иттрия.

Оказалось, что добавления стехиометрического количества лимонной кислоты недостаточно для предотвращения выделения паров азотной кислоты, кроме того, материал получался некачественным, с низкой интенсивностью ФЛ. Таким образом, необходимо значительное, примерной в 3 раза, превышение лимонной кислоты над стехиометрическим количеством.

Синтез проводили методом пиролиза аэрозоля. Наночастицы оксида иттрия-алюминия формируются при пиролизе частиц аэрозоля водного раствора с концентрацией 0.1 М нитрата иттрия, 0.1667 М нитрата алюминия с 0.5 атомных % церия и лимонной кислоты. Генератор аэрозоля был изготовлен на основе ультразвукового пьезоизлучателя. Генератор продувался транспортным газом – воздухом, с помощью маломощного компрессора. Газовый поток с каплями аэрозоля направлялся в вертикальную трубчатую печь, нагретую до температур 700-1000 °С.

В горячей зоне печи происходил пиролиз аэрозоля с формированием частиц оксида иттрия-алюминия. Затем газовый поток попадал в цилиндрический электростатический фильтр, нагретый до $\sim 200^\circ\text{C}$ для предотвращения конденсации водяных паров и находящийся под напряжением 10-15 кВ. После синтеза порошок легко отдался от стенок фильтра. Типичный выход продукта при выбранных условиях синтеза (концентрация рабочего раствора, скорость потока транспортного газа) составлял ~ 0.5 грамма в час. В результате получен черный (из-за присутствия небольшого количества сажи) порошок.

Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D 200i FEI. Кристаллическая структура полученных образцов исследована с помощью широкоугольной рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре MiniFlex (Rigaku) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения. Рамановские спектры были сняты на установке Ntegra Spectra (NT-MDT) с возбуждением синим лазером с длиной волны 473 нм. Спектры ФЛ образцов YAG:Ce измерены с помощью люминесцентного спектрометра Cary Eclipse (Agilent) при комнатной температуре, при

возбуждении от импульсной ксеноновой лампы, из излучения которого с помощью встроенного монохроматора вырезалась узкая спектральная полоса, и возбуждение ФЛ осуществлялось на длинах волн от 200 до 460 нм.

Результаты и обсуждение. На рис. 1а приведены типичные СЭМ снимки полученного порошка сразу после синтеза, а на рис. 1б приведены снимки порошка после отжига 1200°C . Видно, что порошок высокодисперсный, с размерами сферических частиц до одного микрона. Отжиг приводит к деградации сфер, однако спекания не наблюдается, порошок остается высокодисперсным.

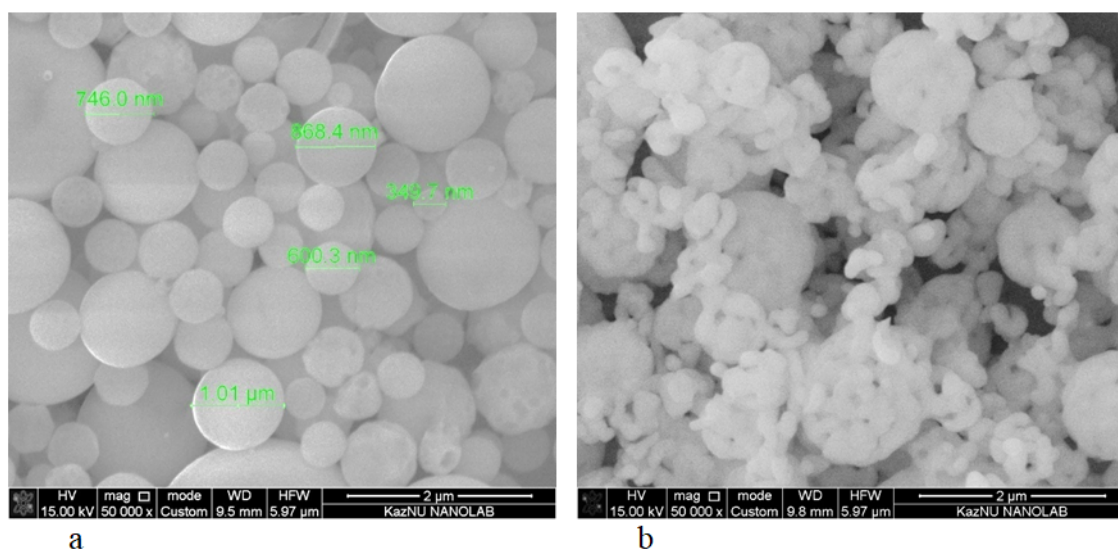


Рисунок 1. СЭМ снимки YAG сразу после синтеза (а) и после отжига (б)

Измерены рамановские спектры комбинационного рассеяния полученных образцов. Как известно, [13] YAG кристаллизуется в кубическую структуру с восемью формульными единицами в элементарной ячейке (четыре формульные единицы в примитивной ячейке). Для O_h -структуры YAG теория групп предсказывает колебательные моды $3A_{1g} + 5A_{2g} + 8E_g + 14T_{1g} + 14T_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10E_u + 18T_{1u} + 16T_{2u}$ в центре зоны Бриллюэна, где только моды A_{1g} , E_g и T_{2g} являются раман-активными и T_{1u} моды активны в инфракрасном поглощении [13]. Исследования IR и комбинационного рассеяния проводились для того, чтобы получить более полное представление о структурах образцов YAG.

На рисунке 2 показаны спектры комбинационного рассеяния нанокристаллического порошка YAG, которые аналогичны спектру монокристалла. Для синтезированных образцов с последующим кратковременным отжигом при 1200°C можно видеть полосы комбинационного рассеяния, характерные для YAG. Это хорошо разрешенные полосы на $163, 218, 263, 342, 375, 404\text{ см}^{-1}$, которые можно сравнить с известными из литературы значениями $160, 218, 259, 340, 371, 4001\text{ см}^{-1}$ [13]. Некоторые дополнительные слабые полосы также наблюдаются в спектрах некоторых образцов при $111, 140, 545\text{ см}^{-1}$.

Кристаллическая структура полученных образцов исследована с помощью широкоугольной рентгеновской дифракции (XRD). На рисунке 3 показаны рентгенограммы образцов YAG: Се, отожженных при разных температурах. Позиции дифракционных пиков для шести образцов меняются в зависимости от температуры отжига. При низкой температуре отжига 700°C структура близка к аморфной. Наблюдаются широкие пики.

При повышении температуры отжига до $800-900^{\circ}\text{C}$ структура образцов согласуется с эталоном для гексагонального YAlO_3 (PDF Card No.: 00-054-0621), хотя уже при отжиге 900°C появляются слабые пики кубической фазы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF Card No.: 00-033-0040). Кубическая фаза $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ становится доминирующей при отжиге $1000-1200^{\circ}\text{C}$.

Все дифракционные пики на рис. 3 могут быть проиндексированы как гексагональная фаза YAlO_3 и кубическая фаза $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Дополнительных примесных фаз не обнаружено.

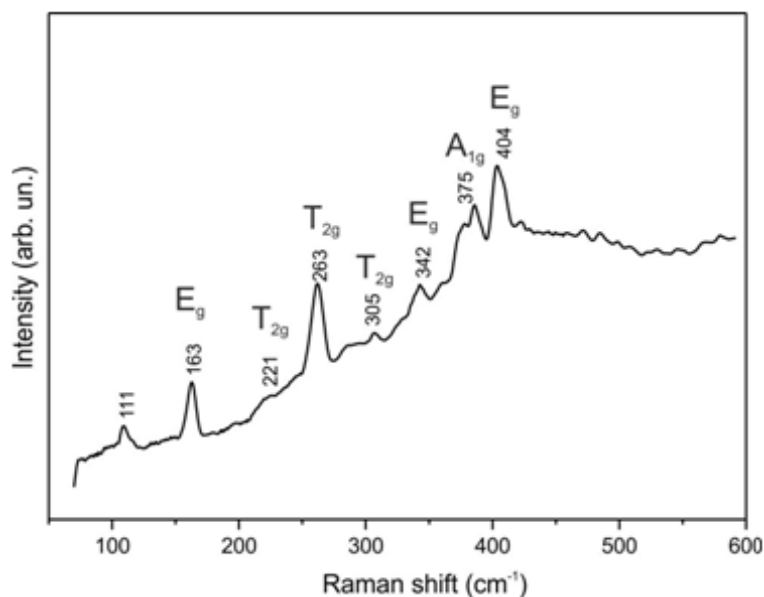


Рисунок 2. Спектр комбинационного рассеяния в образце YAG, синтезированном методом пиролиза аэрозоля, возбуждение лазером с длиной волны 473 нм, температура измерения комнатная

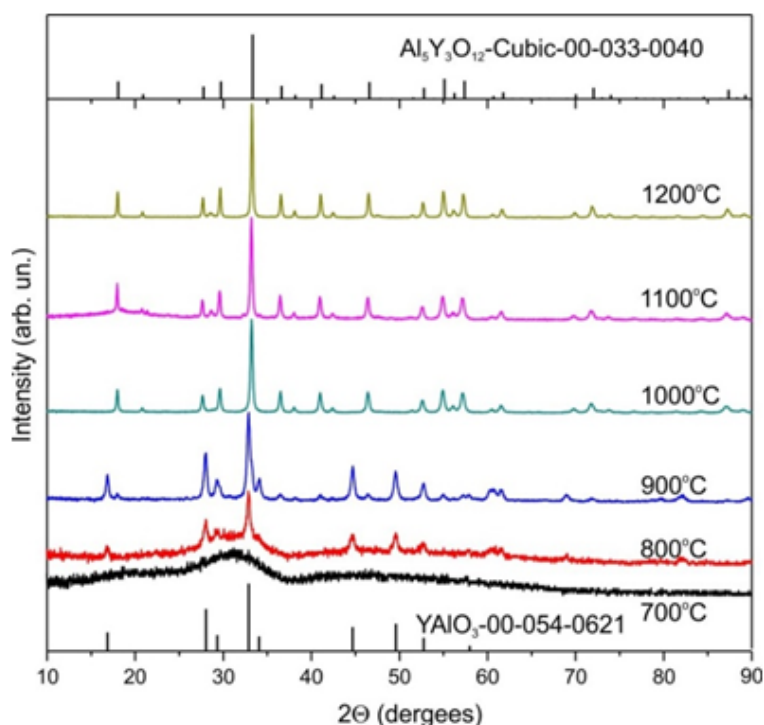


Рисунок 3. XRD результаты для образцов, полученных путем пиролиза аэрозоля при 700 °С, с последующим отжигом на воздухе в течение 30 минут

Это показывает, что включенные ионы Ce^{3+} не изменяют кристаллическую структуру YAG. Тем не менее, положения дифракционных пиков сдвигаются в область малых углов. Это возможно является следствием большого ионного радиуса иона Ce^{3+} , который составляет 1.07 Å, в то время как у ионов Y^{3+} радиус составляет 0.92 Å. Таким образом, чистая фаза YAG может быть успешно получена при кратковременном (30 мин) отжиге до температур 1200 °С, и температура кристаллизации может быть эффективно уменьшена с помощью пиролиза аэрозоля. Самая низкая температура кристаллизации в нашей работе составляет 1000 °С. С увеличением температуры отжига дифракционные пики образца YAG:Ce становятся сильными и резкими, что свидетельствует о повышении кристалличности.

Размер кристаллитов может быть оценен по формуле Шеррера $D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta}$, где β - уширение линии на половине максимума в радианах, наблюдаемых в экспериментальных XRD спектрах при углах 2θ и $\lambda = 0.1540$ нм – длина волны $K\alpha$ рентгеновского излучения медного анода. Из рисунка 4 видно, что средний размер кристаллических зерен увеличивается с увеличением температуры спекания. Но даже при наиболее высокой температуре 1200°C размер кристаллитов не превышает 30-35 нм, уменьшаясь до ~ 20 нм при низких температурах отжига.

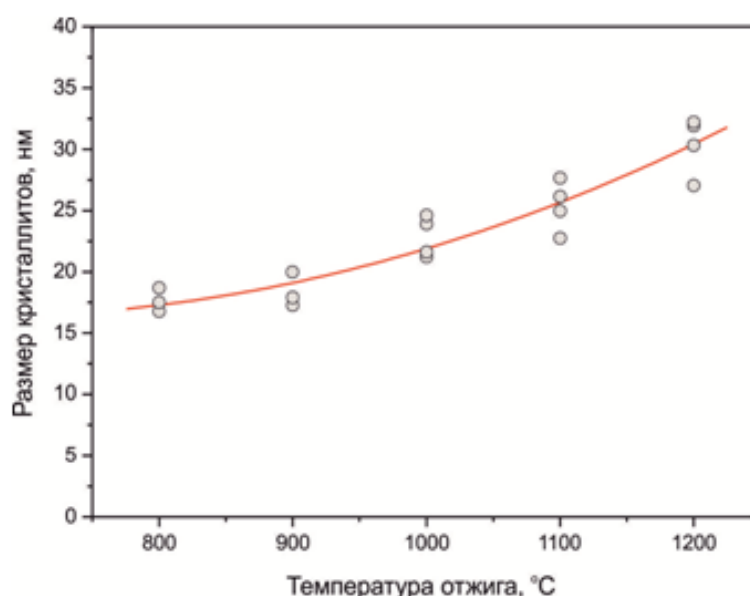


Рисунок 4. Средний размер кристаллитов, определенный из XRD результатов по формуле Шеррера, для образцов YAG в зависимости от температуры отжига в течение 30 минут

Хорошо известно [1], что получение однофазных люминофоров YAG:Ce с высокой степенью кристалличности имеет решающее значение для достижения высокой эффективности ФЛ. Следовательно, можно ожидать, что синтезированный YAG, легированный Ce^{3+} , обладает хорошими фотолуминесцентными свойствами. Из рисунка 5 видно, что спектры ФЛ синтезированных образцов YAG:Ce при возбуждении на длине волны 430 нм состоят из полосы с максимумом при 525 нм.

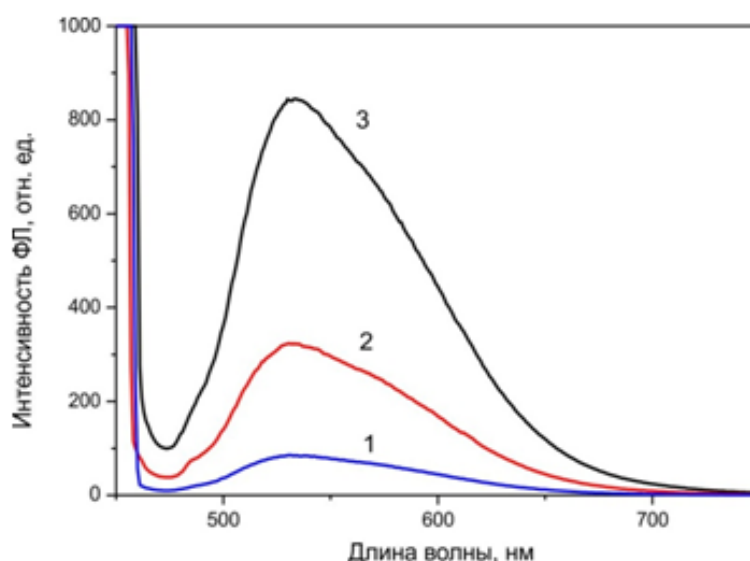


Рисунок 5. Спектры ФЛ образцов, полученных путем пиролиза аэрозоля при 700°C , с последующим отжигом на воздухе при 1200°C в течение 30 минут. Образцы 1, 2, 3 получены при варьировании количества лимонной кислоты в рабочем растворе

На рис. 6а приведено разложение полосы ФЛ на две гауссовы компоненты. Видно, что полуширина двух полос сильно отличается. Такого не ожидается при релаксации с уровня $4f^0 5d^1$ на вырожденный уровень $4f^1$, поскольку эти два перехода имеют близкую природу.

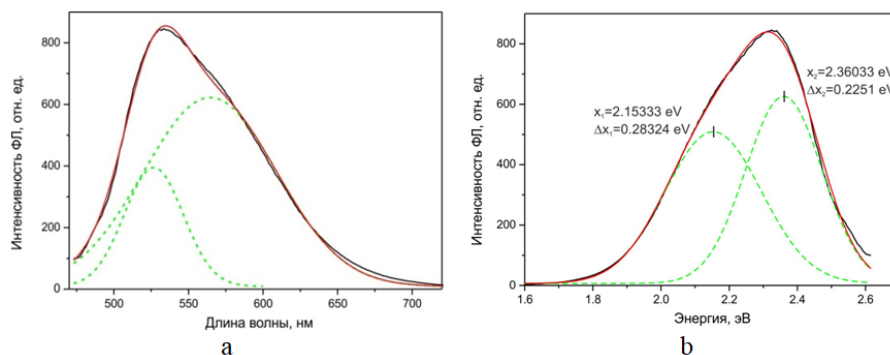


Рисунок 6. Разложение спектра ФЛ, приведенного на рис. 5 под номером 3, на две гауссовы полосы, по оси x отложены длины волн (а) и энергия (и)

Поэтому проведено разложение спектра ФЛ в координатах интенсивность ФЛ-энергия излучения. Результаты (рис. 6b) показывают, что в этом случае две гауссовы полосы ФЛ имеют близкие полуширины: 0.2832 эВ и 0.2251 эВ. Энергия максимума полосы ФЛ хорошо совпадает с известными литературными данными для YAG:Ce, расстояние между компонентами в спектре ФЛ (0.21 эВ) также соответствует литературным данным [14] по переходам $4f^0 5d^1 \rightarrow 4f^1$ на ионе Ce^{3+} . Действительно, ион Ce^{3+} имеет простейшую электронную конфигурацию среди люминесцирующих редкоземельных ионов, он обладает одним электроном на 4f орбитали ($4f^1$). Люминесцентные свойства Ce^{3+} в различных кристаллических матрицах - это результат оптических переходов между основным $4f^1$ состоянием и возбужденным $5d^1$ состоянием. Конфигурация основного состояния $4f^1$ разделяется на два подуровня, $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$, и эти два подуровня разделены примерно на 2000 см^{-1} за счет спин-орбитальной связи. В нашем случае из разложения полосы ФЛ на две линии с максимумами при 2.1533 эВ и 2.3603 эВ расстояние между полосами составляет $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, что весьма близко к литературным данным.

Выводы: отработан простой низкочатратный метод пиролиза аэрозоля для синтеза люминесцирующего YAG:Ce, исследована морфология, рамановские спектры, кристаллическая структура и спектры фотолюминесценции синтезированных образцов в зависимости от условий синтеза и отжига. Показано, что метод пиролиза аэрозоля нитратов иттрия-алюминия-церия с лимонной кислотой является простым и производительным методом синтеза YAG:Ce с интенсивной ФЛ в области видимого света 450-650 нм (белая ФЛ).

Список литературы

- 1 Zhang R. et al. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+} :YAG phosphor-in-glass, *Laser Photon. Rev.* –2014. –Vol. 8(1). –P.158–164. doi.org/10.1002/lpor.201300140.
- 2 Jiang Z. et al. Luminescence and energy transfer of single-phase and color-tunable $\text{Ca}_2\text{Y}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$: Bi^{3+} , Eu^{3+} phosphor for white light-emitting diodes, *J. Alloys Compd.* –2015. –Vol. 650. –P.598–603. doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.263.
- 3 Yan X.S., Li W.W., Wang X.B. & Sun K. Facile synthesis of Ce^{3+} , Eu^{3+} co-doped YAG nanophosphor for white light-emitting diodes, *J. Electrochem. Soc.* –2012. –Vol. 159(2). –P.H195–H200. doi: 10.1149/2.101202jes
- 4 Blasse G. & Bril A. A new phosphor for flying-spot cathod-raytubes for color television: yellow-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$, *Appl. Phys. Lett.* –1967. –Vol.11(2). –P.53–55. doi.org/10.1063/1.1755025
- 5 Yang H.J. et al. Characterization and luminescence properties of YAG: Ce^{3+} phosphors by molten salt synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.* –2012. –Vol. 95(1). –P.49–51. doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04948.x
- 6 He G., Mei L., Wang L., Liu G. & Li J. Synthesis and luminescence properties of nano-/microstructured $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ microspheres by controlled glass crystallization, *Cryst.Growth.Des.* –2011. –Vol. 11(12). –P.5355–5361. doi: 10.1021/cg200939p
- 7 Purwanto A. et al. High luminance YAG: Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process, *J. Alloys Compd.* –2008. –Vol. 463(1). –P.350–357. doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.023

- 8 Murai S., Fujita K., Iwata K. & Tanaka K. Scattering-based hole burning in $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ monoliths with hierarchical porous structures prepared via the sol-gel route, J. Phys. Chem. C. –2011. –Vol.115(36). –P. 17676–17681. doi: 10.1021/jp204594c
- 9 Jiao H., Ma Q., He L., Liu Z. & Wu Q. Low temperature synthesis of YAG:Ce phosphors by LiF assisted sol-gel combustion method, Powder Technol. –2010. –Vol.198(2). –P.229–232. doi: 10.1016/j.powtec.2009.11.011
- 10 Blasse, G. Luminescent Materials / G. Blasse, B.C Grabmaier. – Berlin;Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1994. – 241 p.
- 11 George N.C. et al. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$, Chem. Mater. –2013. –Vol. 25(20). –P. 3979–3995. doi: 10.1021/cm401598n
- 12 He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M., & Yu R. Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ nanoparticles, Scientific Reports. –2016. –Vol.6(1). –P.22238. doi:10.1038/srep22238.
- 13 Lukowiak, R.J. Wiglusz, M. Maczka, P. Gluchowski, W. Strek. IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics, Chemical Physics Letters. –2010. –Vol. 494. –P.279–283. doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.033
- 14 Munoz-Garcia, A. B., Barandiaran, Z. & Seijo, L. Antisite defects in Ce-doped YAG ($Y_3Al_5O_{12}$): first-principles study on structures and 4f–5d transitions, J. Mater. Chem. –2012. –Vol. 22(37). –P.19888–19897. doi: 10.1039/C2JM34479C

Ж.К. Калкозова, А.Т. Тулегенова, Х.А. Абдуллин

Ашық түрдегі Ұлттық Нанотехнологиялық Зертхана, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

Белсенді фотолуминесценциялы цериймен легирленген ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) алюмоиттрийлік гранаттың жоғары дисперсиялық ұнтағын алу

Аңдатпа: Құрамында алюминий нитраты, иттрий және церий бар ерітіндінен қарапайым төмен шығынды аэрозольді пиролиз әдісімен цериймен легирленген YAG:Ce люминесценциялаушы алюмоиттрийлік гранаттың жоғары дисперсті ұнтағы синтезделді. Алынған үлгілердің синтезден кейінгі және термиялық жасытудан кейінгі кристаллдық құрылымы мен морфологиясы және синтезделген үлгілердің синтез шарттары мен жасытуға тәуелді фотолуминесценциялық спектрлері зерттелді. Белсенді фотолуминесценцияны алу үшін бастапқы ерітіндіге лимон қышқылының айтарлықтай көп мөлшерін қосу керек екендігі көрсетілді. Әдіс көрінетін жарық 450–650 нм аймағында белсенді ФЛ ие YAG:Ce жоғары дисперсті ұнтақтарын синтездеудің қарапайым және өнімді тәсілі болып табылады. **Түйін сөздер:** алюмоиттрийлік гранат, жоғары дисперсті ұнтақ, аэрозольді пиролиз.

Zh.K. Kalkozova, A.T. Tulegenova, Kh.A. Abdullin

National Nanotechnology Laboratory of open type, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Preparation of fine powder of cerium doper yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) with strong photoluminescence

Abstract: A highly dispersed powder of a luminescent yttrium aluminum garnet doped with cerium (YAG:Ce) was synthesized by a simple low-cost method of pyrolysis of an aerosol containing aluminum, yttrium and cerium nitrate solution. The morphology and crystal structure of the obtained samples were investigated after synthesis and after thermal annealing, the Raman spectra and the photoluminescence spectra of the synthesized samples were investigated depending on the conditions of synthesis and annealing. It is shown that in order to obtain strong photoluminescence, a considerable excess of citric acid has to be added to the initial precursor solution. The method is a simple and productive synthesis of highly dispersed YAG:Ce powder with intense photoluminescence spectrum in the visible light region of 450–650 nm.

Keywords: yttrium aluminum garnet, highly dispersed powder, aerosol pyrolysis

References

- 1 Zhang R. et al. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+} :YAG phosphor-in-glass // LaserPhoton. Rev. **8** (1), 158-164 (2014). doi.org/10.1002/lpor.201300140.
- 2 Jiang Z. et al. Luminescence and energy transfer of single-phase and color-tunable $Ca_2Y_3Sb_3O_{14}:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes // J. Alloys Compd. **650**, 598-603 (2015). doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.263.
- 3 Yan X.S., Li W.W., Wang X.B. & Sun K. Facile synthesis of Ce^{3+} , Eu^{3+} co-doped YAG nanophosphor for white light-emitting diodes // J. Electrochem. Soc. **159** (2), H195–H200 (2012). doi: 10.1149/2.101202jes
- 4 Blasse G. & Bril A. A new phosphor for flying-spot cathod-raytubes for color television: yellow-emitting $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ // Appl. Phys. Lett. **11** (2), 53–55 (1967). doi.org/10.1063/1.1755025
- 5 Yang H.J. et al. Characterization and luminescence properties of YAG: Ce^{3+} phosphors by molten salt synthesis // J. Am. Ceram. Soc. **95** (1), 49–51 (2012). doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04948.x
- 6 He G., Mei L., Wang L., Liu G. & Li J. Synthesis and luminescence properties of nano-/microstructured $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ microspheres by controlled glass crystallization // Cryst.Growth.Des. **11** (12), 5355–5361 (2011). doi: 10.1021/cg200939p
- 7 Purwanto A. et al. High luminance YAG: Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process // J. Alloys Compd. **463** (1), 350–357 (2008). doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.023

- 8 Murai S., Fujita K., Iwata K. & Tanaka K. Scattering-based hole burning in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ monoliths with hierarchical porous structures prepared via the sol-gel route // *J. Phys. Chem. C*. **115** (36), 17676–17681 (2011). doi: 10.1021/jp204594c
- 9 Jiao H., Ma Q., He L., Liu Z. & Wu Q. Low temperature synthesis of YAG:Ce phosphors by LiF assisted sol-gel combustion method // *Powder Technol.* **198** (2), 229–232 (2010). doi: 10.1016/j.powtec.2009.11.011
- 10 Blasse, G. *Luminescent Materials* / G. Blasse, B.C Grabmaier. (Berlin, Heidelberg: New York: Springer-Verlag, 1994).
- 11 George N.C. et al. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ // *Chem. Mater.* **25** (20), 3979–3995 (2013). doi: 10.1021/cm401598n
- 12 He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M., & Yu R. Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ nanoparticles // *Scientific Reports*. **6** (1), 22238 (2016). doi:10.1038/srep22238.
- 13 Lukowiak, R.J. Wiglusz, M. Maczka, P. Gluchowski, W. Strek. IR and Raman spectroscopy study of YAG nanoceramics // *Chemical Physics Letters*. **494**, 279–283 (2010). doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.033
- 14 Munoz-Garcia, A. B., Barandiaran, Z. & Seijo, L. Antisite defects in Ce-doped YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$): first-principles study on structures and 4f–5d transitions // *J. Mater. Chem.* **22** (37), 19888–19897 (2012). doi: 10.1039/C2JM34479C

Сведения об авторах

Калкозова Ж.К. – к.ф.-м.н., Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан.

Тулегенова А.Т. – докторант 2 курса, Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан.

Абдуллин Х.А. – д.ф.-м.н., профессор, Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан.

Kalkozova Zh.K. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, National Nanotechnology Laboratory of open type, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, Al-Farabi Avenue 71, Almaty, Kazakhstan.

Tulegenova A.T. – PhD student 2 courses, National Nanotechnology Laboratory of open type, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, Al-Farabi Avenue 71, Almaty, Kazakhstan.

Abdullin Kh.A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, National Nanotechnology Laboratory of open type, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, Al-Farabi Avenue 71, Almaty, Kazakhstan.

Поступила в редакцию 26.06.2019