

СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Ce–Cr-СОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Y_3Al_5O_{12}$

Г. Е. Малашкевич^{1*}, Е. Н. Подденежный², А. А. Бойко², А. А. Корниенко³,
Е. Б. Дунина³, К. Н. Нищев⁴, Т. Г. Хотченкова¹, И. В. Прусова¹,
П. П. Першукевич¹, А. А. Суходола¹, И. И. Сергеев¹

УДК 535.37:621.315.612

¹ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,

220072, Минск, просп. Независимости, 68, Беларусь; e-mail: g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by

² Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Гомель, Беларусь

³ Витебский государственный технологический университет, Витебск, Беларусь

⁴ Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Саранск, Россия

(Поступила 21 ноября 2014)

С помощью коллоидно-химического метода синтезирована керамика на основе $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, дополнительно легированная из газовой фазы хромом. Установлено, что ее спектр люминесценции состоит из широкой слабо разрешенной полосы с бариецентром при $\lambda \approx 570$ нм, обусловленной ионами Ce^{3+} , и узких полос в области 670–750 нм, обусловленных ионами Cr^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$. Рассмотрены структура оптических центров Cr^{3+} в обеих подсистемах, кинетические свойства их люминесценции и перенос между ними электронных возбуждений.

Ключевые слова: оксидная керамика, люминесценция, оптические центры, перенос электронных возбуждений.

The ceramics based on $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ additionally doped with chromium from a gas phase is synthesized by means of a colloid-chemical method. It is established that its luminescence spectrum includes a broad weakly resolved band with the barycentre at $\lambda \approx 570$ nm caused by Ce^{3+} ions and narrow bands in the region of 670–750 nm caused by Cr^{3+} ions in $Y_3Al_5O_{12}$ and $YAlO_3$. A structure of Cr^{3+} optical centers in the both subsystems, kinetic properties of their luminescence and transfer between them of electron excitations are considered.

Keywords: oxide ceramics, luminescence, optical centers, transfer of electron excitations.

Введение. Появление высокоэффективных светодиодов на основе кристалла InGaN, излучающих при $\lambda \sim 450$ нм, стимулировало исследования по созданию люминофоров, позволяющих трансформировать это излучение в длинноволновую область с целью получения результирующего квазибелого света. Наиболее подходящими люминофорами для таких светодиодов считаются активированные ионами Ce^{3+} соединения со структурой граната, в частности иттрий-алюминиевого ($Y_3Al_5O_{12}$), люминесцирующие в широкой полосе при $\lambda \sim 530$ нм и уже нашедшие обширное применение [1, 2]. Трехподрешеточная структура таких соединений позволяет вводить в матрицу ионы практически всех групп элементов периодической таблицы и существенным образом влиять на положение энергетических состояний $4f^05d^1$ -оболочки такого активатора, определяющей спектральные характеристики люминесценции. В принципе, это позволяет подбором соответствующих добавок сместить бариецентр полосы люминесценции Ce^{3+} в подобных люминофорах в красную сторону спектра таким образом, чтобы обеспечить “теплый” квазибелый свет двухкомпонентных (светодиод—люминофор) источников освещения [3]. Альтернативный вариант — дополнительное легирование таких люминофоров элементами, ионы которых характеризуются люминесценцией в красной области спектра. Наиболее простым и дешевым путем реализации этой цели представляется соактивация

STRUCTURE AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF Ce–Cr-CONTAINING CERAMICS BASED ON $Y_3Al_5O_{12}$

G. E. Malashkevich^{1*}, E. N. Poddenezhny², A. A. Boiko², A. A. Kornienko³, E. B. Dunina³, K. N. Nishchev⁴,
T. G. Khottchenkova¹, I. V. Prusova¹, P. P. Pershukevich¹, A. A. Sukhodola¹, and I. I. Sergeev¹
(¹ B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; ² P. O. Sukhoi Gomel State Technical University, Gomel, Belarus; ³ Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus; ⁴ N. P. Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia)

ионов Ce^{3+} ионами Cr^{3+} . В [4] сообщалось о достаточно эффективном переносе возбуждений от ионов Ce^{3+} на ионы Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Cr}$ и увеличении доли красных квантов, излученных таким люминофором. Однако сведения о спектрально-люминесцентных свойствах соактивированной этими ионами керамики на основе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в литературе отсутствуют. Между тем такая керамика характеризуется повышенной стабильностью интенсивности люминесценции при нагреве вплоть до 180°C [5], что обеспечивает ей преимущество при использовании в мощных двухкомпонентных источниках освещения. Ликвидация указанного пробела — цель настоящей работы.

Материалы и методика эксперимента. Синтез экспериментальных образцов состоит из следующих стадий: смешивание в H_2O солей $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в стехиометрическом соотношении; осаждение с использованием аммиака; отмывка осадка и сушка; введение спекающей добавки; сушка и прокаливание; размол и прессование; спекание. Легирование хромом осуществлялось из газовой фазы путем прокалывания полученных Ce-содержащих порошков и спекания компактов в печи с хромитлантановыми нагревателями. Все реактивы имели квалификацию не хуже х.ч. Формирование фазы иттрий-алюминиевого граната контролировалось с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Отсутствие посторонних примесей и концентрация активаторов контролировались с помощью лазерного спектрального анализатора ЛСА-1.

Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения и выражались в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн $dN/d\lambda$ от λ . Кинетика люминесценции и ее “мгновенные” спектры исследовались с помощью автоматизированного лазерного спектрометра при возбуждении второй гармоникой моноимпульсного перестраиваемого лазера на сапфире с титаном. Исследуемое излучение выделялось решеточным монохроматором МДР-23, а его регистрация осуществлялась фотоэлектрическим методом с помощью аналого-цифрового преобразователя и выводом данных на компьютер. При регистрации “мгновенных” спектров накопление сигнала осуществлялось в течение 5 мкс с различной длительностью задержки $t_{\text{зад}}$ относительно возбуждающего импульса.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены дифрактограммы прекурсора и полученной керамики с концентрациями $[\text{Ce}] \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $[\text{Cr}] \leq 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при различных температурах отжига $T_{\text{отж}}$, фотография и микрофотография скола керамического образца, а также используемого для прессования

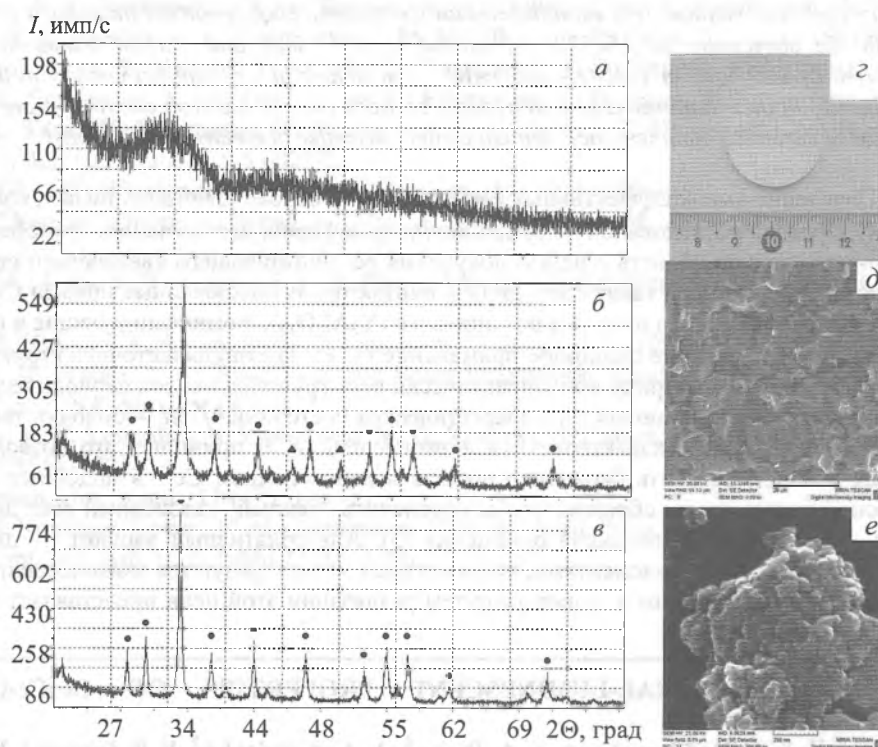


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы Ce—Cr-содержащей керамики (а—в), фотография керамики (г) и микрофотографии скола (д) и используемого для прессования порошка (е), $T_{\text{отж}} = 800$ (а, е), 900 (б), 1450°C (в—д); рефлексы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (●) и YAlO_3 (▲)

порошка. Видно, что полученный прекурсор имеет аморфную структуру (рис. 1, а), а его отжиг при 900 °С ведет к появлению кристалличности с заметно уширенными рефлексами (рис. 1, б), что свидетельствует о наноразмерности составляющих частиц. В соответствии с данными каталога JCPDS-1996 (PDF 16-0219 и 33-0040) брэгговские рефлексы, отмеченные •, по соотношению интенсивностей и положению соответствуют иттрий-алюминиевому гранату пространственной группы $Ia\bar{3}d$ кубической сингонии, а отмеченные ▲ — перовскитоподобной фазе ($YAlO_3$). На дифрактограмме керамического образца (рис. 1, в) эта фаза не проявляется. Видно также, что размер индивидуальных зерен используемого для прессования порошка составляет ~50 нм (рис. 1, е), а керамического образца ~5—10 мкм (рис. 1, д).

На рис. 2 приведены СЛ образцов Се- и Се–Сг-содержащей керамики. Видно, что однолегированный образец при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм характеризуется широкой полосой с барицентром при $\lambda \approx 570$ нм (кривая 1), в то время как для образца, легированного обоими активаторами, на длинноволновом “крыле” этой полосы появляется серия относительно узких спектральных полос с $\lambda_{\text{max}} = 694$ нм (кривая 2). При $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм широкая полоса люминесценции практически исчезает и наблюдается существенное перераспределение относительной интенсивности узких полос (кривая 3).

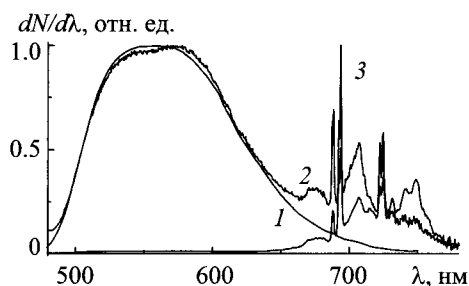


Рис. 2. Спектры люминесценции Се- (1) и Се–Сг-содержащей (2, 3) керамики при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ (3) и 460 нм (1, 2); $\Delta\lambda_{\text{возб}} = 4$ нм, $\Delta\lambda_{\text{рег}} = 0.6$ нм

На рис. 3 приведены СВЛ Се–Сг-содержащей керамики при длинах волн регистрации $\lambda_{\text{рег}}$, соответствующих максимумам наиболее интенсивных полос люминесценции. Видно, что спектр возбуждения широкополосной люминесценции содержит интенсивную полосу с $\lambda_{\text{max}} \approx 460$ нм и слабую полосу с $\lambda_{\text{max}} \approx 340$ нм (кривая 1). Спектры узкополосной люминесценции можно условно разбить на две группы, характеризующиеся наибольшим подобием в видимой области спектра. В первую входят спектры, полученные при $\lambda_{\text{рег}} = 688$ и 707 нм, во вторую — при $\lambda_{\text{рег}} = 694, 725$ и 750 нм, причем спектры последней группы существенно различаются в УФ области.

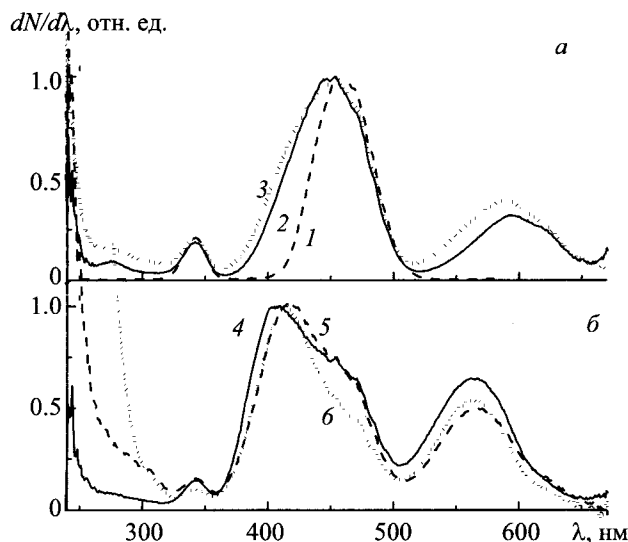


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции Се–Сг-содержащей керамики при $\lambda_{\text{рег}} = 600$ (1), 688 (2), 707 (3), 694 (4), 725 (5) и 750 нм (6), $\Delta\lambda_{\text{рег}} = \Delta\lambda_{\text{возб}} = 2$ нм

На рис. 4 представлены кинетика затухания узкополосной люминесценции Се–Сг-содержащей керамики и ее мгновенные СЛ. Кинетика снята с задержкой $t_{\text{зад}} = 200$ нс от момента возбуждения для устранения наложения люминесценции ионов Ce^{3+} , характеризующейся средней длительностью затухания $\tau \approx 60$ нс [3]. Как видно, при $\lambda_{\text{рег}} = 694$ нм затухание люминесценции осуществляется по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 4, а, кривая 1) с $\tau \approx 3.4$ мс. При $\lambda_{\text{рег}} = 725$ нм закон затухания явно неэкспоненциален и кинетическую кривую (кривая 2) можно разложить на две экспоненты — начальную с постоянной затухания $\tau \approx 3$ мс и дальнюю с $\tau \approx 36$ мс. Видно также, что мгновенные спектры, снятые с $t_{\text{зад}} = 1$ и 25 мс (см. рис. 4, б), радикально различаются.

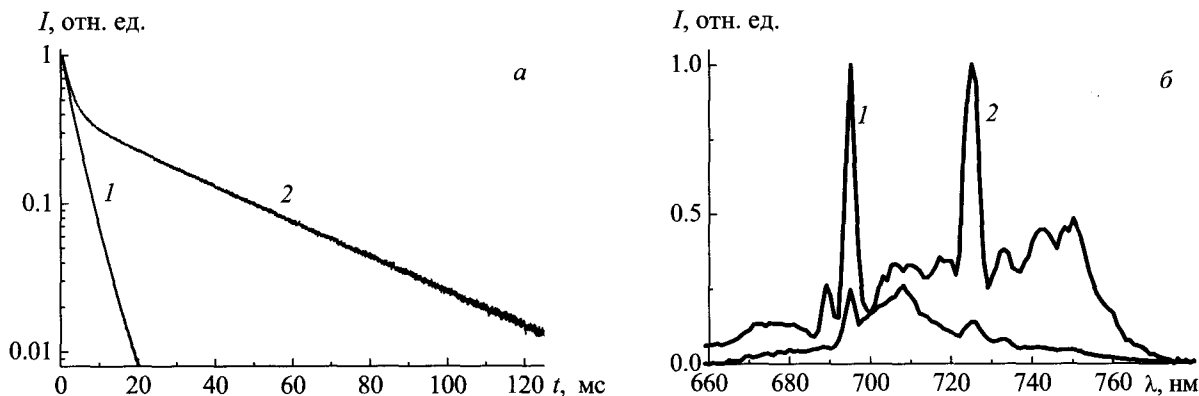


Рис. 4. Кинетика затухания (а) и мгновенные спектры люминесценции (б) Се–Сг-содержащей керамики, $\lambda_{\text{возб}} = 410$ нм: а — $\lambda_{\text{рег}} = 694$ (1) и 725 нм (2), $t_{\text{зад}} = 200$ нс (1, 2); б — $t_{\text{зад}} = 1$ (1) и 25 мс (2)

Радикальное различие мгновенных СЛ ионов Cr^{3+} позволяет сделать вывод о реализации этих ионов в синтезированной керамике в двух различных подсистемах. В пользу такого вывода свидетельствует и анализ наблюдаемого штарковского расщепления термов Cr^{3+} . Действительно, полагая, что эти ионы замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях с тригональным искажением кубической локальной симметрией, для описания экспериментальных расщеплений можно использовать гамильтониан в приближении симметрии C_{3v} :

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_3^4 (C_3^4 - C_{-3}^4), \quad (1)$$

где B_q^k — параметры кристаллического поля; C_q^k — сферический тензор, действующий на угловые переменные d -электронов.

Традиционно действие кристаллического поля в кубических центрах описывается параметром $10Dq$ и параметрами тригонального искажения v и v' . Через эти параметры можно выразить параметры кристаллического поля [6]:

$$B_0^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (\sqrt{2}v - 4v'), \quad (2)$$

$$B_0^4 = -\frac{\sqrt{2}}{30} (21\sqrt{2} \cdot 10Dq - 20\sqrt{2}v - 60v'), \quad (3)$$

$$B_3^4 = -\frac{\sqrt{70}}{30} (6 \cdot 10Dq + 2v + 3\sqrt{2}v'), \quad (4)$$

Энергия уровня 4T_2 равна $10Dq$, а его расщепление в тригональном поле $v/2$. Энергия 4T_1 -уровня зависит от $10Dq$ и параметра Рака B , а его расщепление приблизительно равно $v/2 + v'$. Кроме того, энергии низкорасположенных спиновых дублетов сильно зависят от v и v' .

Разлагая приведенные спектры по лоренцевым контурам, получаем экспериментальные значения энергий штарковских компонент, приведенные в табл. 1. Здесь же даны рассчитанные значения параметров в формулах (2)—(4) и энергий штарковских компонент. Анализ табулированных результатов позволяет сделать следующие выводы: значения $10Dq$ близки к наблюдаемым для ионов Cr^{3+} в октаэдрических позициях, что подтверждает правильность исходной посылки; параметры Рака B сильно отличаются, поэтому можно предположить, что ионы Cr^{3+} , характеризующиеся первой и второй группами спектров, находятся в разных фазах матрицы; значение параметров v , v' свидетельствуют о разном тригональном искажении локальной симметрии оптических центров в этих фазах.

По литературным данным типичные длительности затухания люминесценции при комнатной температуре для ионов Cr^{3+} в низколегированных поликристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и монокристалле YAlO_3 составляют ≈ 4 мс [7] и ≈ 31 — 35 мс [8]. Поэтому первую группу узких люминесцентных полос с максимумом 694 нм можно отнести к ионам Cr^{3+} , замещающим ионы Y^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате, а группу полос с максимумом 725 нм — в алюминате иттрия. Данное соотношение подтверждается удовлетворительным совпадением приведенных СЛ и СВЛ с литературными данными для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ [4, 7] и $\text{YAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ [8]. Указанное при описании рис. 4 небольшое различие скоростей высвечивания при $\lambda_{\text{рег}} = 694$ нм и на начальной стадии этого процесса при $\lambda_{\text{рег}} = 725$ нм позволяет полагать, что данная стадия обусловлена люминесценцией $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ из-за наложения ее спектра на область регистрации (рис. 4, б). В таком случае затухание люминесценции Cr^{3+} в YAlO_3 осуществляется по экспоненциальному закону с $\tau \approx 36$ мс. Небольшое отклонение от экспоненциальности распада метастабильного состояния ионов Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и экспоненциальный распад в YAlO_3 позволяют сделать вывод о достаточно высоком квантовом выходе люминесценции Cr^{3+} . Действительно, с учетом низкой концентрации этих ионов и малых сил осцилляторов взаимодействующих переходов концентрационное тушение люминесценции в каждой подсистеме, а также реализация кинетической стадии тушения, приводящей к экспоненциализации процесса затухания люминесценции, маловероятны. Сопоставимые интенсивности люминесценции Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3 (рис. 2, кривые 2 и 3) в отсутствие на дифрактограмме явных рефлексов алюмината иттрия (рис. 1, е) можно объяснить относительно эффективной передачей возбуждений от ионов Cr^{3+} в первой подсистеме на одноименные ионы во второй из-за малой энергетической щели (≈ 320 см $^{-1}$) между метастабильными состояниями 2E в обеих подсистемах (табл. 1). Судя по величине вклада полосы возбуждения люминесценции ионов Ce^{3+} , расположенной при 460 нм, в СВЛ ионов Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (рис. 3, а), имеет место достаточно эффективная сенсбилизация люминесценции Cr^{3+} ионами Ce^{3+} . В то же время незначительная интенсивность этой полосы в СВЛ ионов Cr^{3+} при $\lambda_{\text{рег}} = 750$ нм (рис. 3, б, кривая б), когда перекрытие полос люминесценции Cr^{3+} в YAlO_3 и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ минимально (рис. 4, б, кривые 1 и 2), позволяет сделать заключение о гораздо меньшей эффективности переноса возбуждений от ионов Ce^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на ионы Cr^{3+} в YAlO_3 .

Т а б л и ц а 1. Параметры кристаллического поля и спектроскопические характеристики ионов Cr^{3+}

Полоса	Первая группа спектров $A = 0, B = 625.0, C = 3100.0, 10Dq = 16500.0,$ $v = -1100.0, v' = -440.0$ $B_0^2 = 144.6, B_0^4 = -25811.0, B_3^4 = -26476.0$			Вторая группа спектров $A = 0, B = 535.0, C = 3350.0, 10Dq = 16300.0,$ $v = 1000.0, v' = 600.0$ $B_0^2 = -697.0, B_0^4 = -19790.0, B_3^4 = -28543.0$		
	Симметрия	Теория, см $^{-1}$	Эксперимент, см $^{-1}$	Симметрия	Теория, см $^{-1}$	Эксперимент, см $^{-1}$
	1	4A_2	0	0	4A_2	0
2	${}^2E({}^2E)$	14199	14124	${}^2E({}^2E)$	13594	13800
3	${}^2E({}^2T_1)$	14350	14400	${}^2A_2({}^2T_1)$	14404	14400
4	${}^2A_2({}^2T_1)$	14593	14500	${}^2E({}^2T_1)$	14629	—
5	${}^4A_1({}^4T_2)$	16152	16109	${}^4E({}^4T_2)$	16095	16310
6	${}^4E({}^4T_2)$	16643	16975	${}^4A_1({}^4T_2)$	16665	17228
7	${}^2E({}^2T_2)$	17017	—	${}^2E({}^2T_2)$	18267	—
8	${}^2A_1({}^2T_2)$	20682	—	${}^2A_1({}^2T_2)$	20627	—
9	${}^4A_2({}^4T_1)$	22086	22179	${}^4E({}^4T_1)$	21585	21092
10	${}^4E({}^4T_1)$	23276	23490	${}^4A_2({}^4T_1)$	22661	22609
11	${}^2A_1({}^2A_1)$	28298	—	${}^2A_1({}^2A_1)$	28503	—
12	${}^2E({}^2T_2)$	29993	—	${}^2E({}^2T_2)$	29857	—

Заключение. Синтезированная керамика включает в себя $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ пространственной группы $Ia3d$ кубической сингонии и незначительную примесь орторомбического YAlO_3 . При небольших концентрациях ионов Ce^{3+} и Cr^{3+} ($\approx 5 \cdot 10^{19}$ и $\leq 1 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$) она характеризуется заметной сенсбилизацией люминесценции вторых ионов первыми в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и достаточно эффективной передачей возбуждений от ионов Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ одноименным ионам в YAlO_3 , характеризующимся отсутствием заметного тушения люминесценции. Это позволяет рассматривать соактивацию керамики на основе иттрий-алюминиевого граната ионами Ce^{3+} и Cr^{3+} как один из возможных путей существенного увеличения доли красных квантов в спектре ее люминесценции при возбуждении излучением светодиодов на основе кристалла InGaN .

- [1] <http://www.leds.ru/an111.htm>
- [2] М. Л. Бадгутдинов, Е. В. Коробов, Ф. А. Лукьянов, А. Э. Юнович, Л. М. Коган, Н. А. Гальчина, И. Т. Рассохин, Н. П. Сошин. ФТП, **40**, № 6 (2006) 758—763
- [3] С. А. Самойленко, Е. В. Третьяк, Г. П. Шевченко, С. Е. Кичанов, Д. П. Козленко, Г. Е. Малашкевич, А. П. Ступак, Б. Н. Савенко. Журн. прикл. спектр., **81**, № 6 (2014) 958—965 [S. A. Samoilenko, E. V. Tret'yak, G. P. Shevchenko, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, G. E. Malashkevich, A. P. Stupak, B. N. Savenko. JAS, **81** (2014) 1048—1055]
- [4] W. Wang, J. Tang, S. T. Hsu, J. Wang, B. P. Sullivan. Chem. Phys. Let., **457** (2008) 103—105
- [5] G. Malashkevich, G. Semkova, A. Danilchuk, A. Vainilovich, E. Lutsenko, E. Poddenezhny, A. Boiko. Proc. 14th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 Int. Conf. Science and Technology of Emissive Displays and Lighting, Rome, Italy, 9—12 September 2008, Rome, ENEA (2008) 235—236
- [6] Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах, Москва, Наука (1976) 38—48
- [7] P. Guchowski, R. Pazik, D. Hreniak, W. Strek. J. Lumin., **129** (2009) 548—553
- [8] M. Sugiyama, T. Yanagida, D. Totsuka, Y. Yokota, Y. Futami, Y. Fujimoto, A. Yoshikawa. J. Crystal Growth, **362** (2013) 157—161