

Г.Е.Малашкевич<sup>1</sup>, П.П.Першукевич<sup>1</sup>, А.Г.Малашкевич<sup>1</sup>, Е.Б.Дунина<sup>2</sup>, А.А.Корниенко<sup>2</sup>,  
Е.Н.Подденежный<sup>3</sup>, А.А.Бойко<sup>3</sup>

**«КРАСНЫЕ» ОПТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО И  
НАНОКЕРАМИЧЕСКОГО  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$**

<sup>1</sup>*Институт физики имени Б.И. Степанова, проспект Независимости, 68,  
220072 Минск, Беларусь*

*g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by*

<sup>2</sup>*Витебский государственный технологический университет,  
210035 Витебск, Беларусь*

<sup>3</sup>*Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого,  
проспект Октября, 48, 246746 Гомель, Беларусь*

Появление высокоэффективных светодиодов на основе кристалла InGaN, излучающего 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, люминесцирующие в широкой полосе при  $\lambda \sim 550$  нм [1]. Однако, несмотря на продолжительный период исследования подобных люминофоров, «спектроскопический потенциал» даже такой классической матрицы как активированный ионами  $Ce^{3+}$  иттрий-алюминиевый гранат ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), по нашему мнению, изучен недостаточно. Поэтому целью настоящей работы являлся поиск новых оптических центров в матрице иттрий-алюминиевого граната и определение их спектрально-люминесцентных характеристик.

Для получения опытных образцов  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  использовались наноразмерные порошки оксидов  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$ , а также  $Ce(NO_3)_3$  и некоторые легирующие и связующие добавки. Все реактивы имели квалификацию не хуже ХЧ. Синтез осуществлялся при температуре  $T \approx 1500^\circ C$ . Фазовый анализ полученных образцов показал, что они характеризуется полным отсутствием аморфной фракции, а наблюдающиеся брэгговские рефлексы хорошо соответствуют иттрий-алюминиевому гранату пространственной группы  $Ia\bar{3}d$  кубической сингонии при наличии незначительной примеси орторомбического иттрий-алюминиевого перовскита ( $YAlO_3$ ).

На рис. 1 приведены «квантовые» спектры люминесценции нанокерамического образца  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  при различных длинах волн возбуждения  $\lambda_{exc}$ . Видно, что при  $T = 298K$  и  $\lambda_{exc} = 460$  нм спектр (кривая 1, а) представляет собой слабоструктурную широкую полосу с максимумом при  $\lambda \approx 570$  нм, на длинноволновом краю которой в районе  $\lambda \sim 700$  нм имеется ряд достаточно интенсивных и относительно узких полос. При  $\lambda_{exc} = 400$  нм наблюдается перераспределение относительной интенсивности узких полос и практически полное исчезновение указанной широкой полосы (кривая 2, а). С увеличением  $\lambda_{exc}$  до 590 (кривая 3, б)

и 620 нм (кривая 4, *b*) относительная интенсивность узких полос также существенно перераспределяется, причем в обоих случаях они располагаются на широком слабоструктурном пьедестале. Снижение  $T$  до 77К при  $\lambda_{\text{exc}} = 590$  нм сопровождается значительным понижением этого пьедестала и многократным ослаблением полос с максимумами при  $\lambda = 678$  и 694 нм (кривая 5, *b*). Примечательно, что интенсивность последней значительно ослабляется с увеличением длительности УФ-облучения образца. При рассмотренных условиях возбуждения наблюдается также группа очень слабых узких полос в области 800–950 нм (кривая 6, *c*), интенсивности которых изменяются симбатно с интенсивностями узких полос при  $\lambda = 688$  и 707 нм. Подобные спектры люминесценции наблюдаются и для порошковых люминофоров.

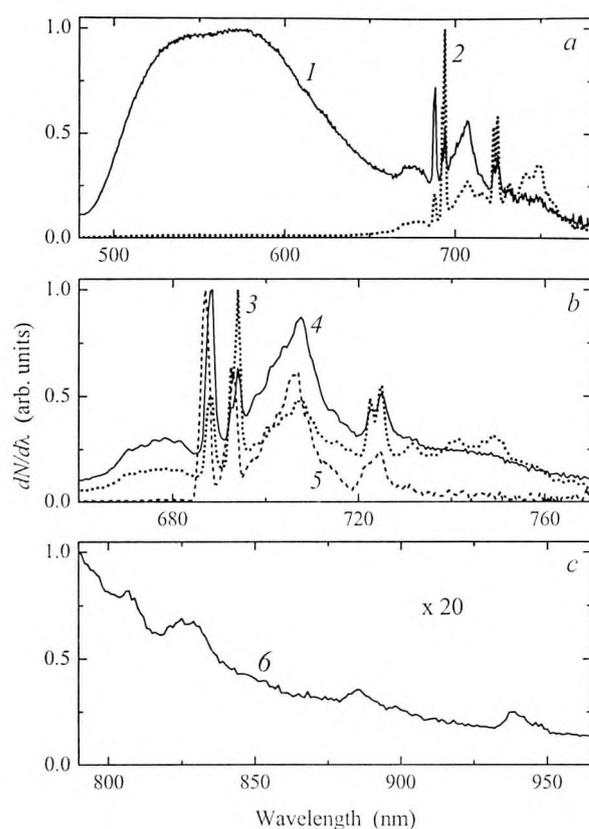


Рис. 1. Спектры люминесценции  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{exc}}$  (нм): 400 (2), 460 (1, 6), 590 (3, 5), 620 (4).  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = 4$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{rec}} = 6$  нм.  $T$  (К): 298 (1–4) и 77 (5, 6).

На рис. 2 приведены «квантовые» спектры возбуждения люминесценции рассматриваемого образца  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  при  $T = 298$  К и длинах волн регистрации  $\lambda_{\text{rec}}$ , соответствующих максимумам наиболее интенсивных узких полос люминесценции. Здесь же

для сравнения изображен спектр этого же образца при  $\lambda_{\text{exc}} = 600$  нм (кривая 1). Видно, что приведенные спектры условно разбиваются на две группы, характеризующиеся наибольшим подобием в видимой области спектра. В первую входят спектры, полученные при  $\lambda_{\text{exc}} = 688$  (кривая 2) и 707 нм (кривая 3), во вторую – при  $\lambda_{\text{exc}} = 694$  (кривая 4), 725 (кривая 5) и 750 нм (кривая 6). Причем спектры последней группы существенно различаются в УФ-области.

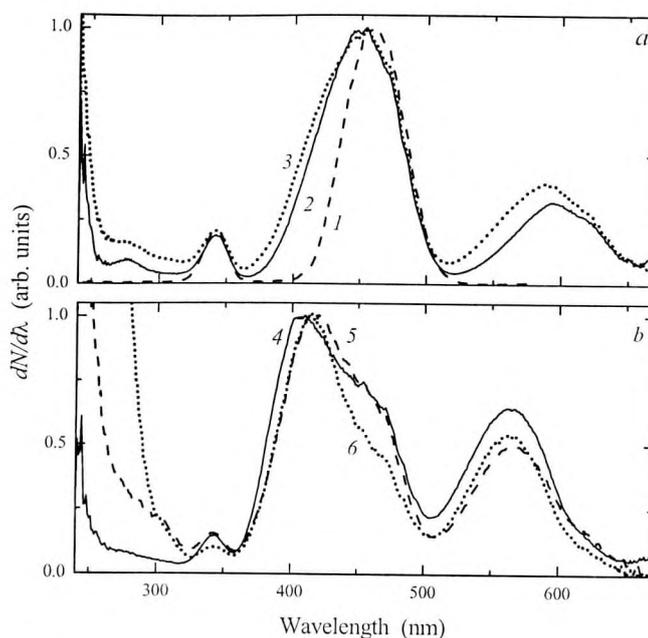


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ .  $\lambda_{\text{exc}}$  (нм): 610 (1), 688 (2), 707 (3), 694 (4), 725 (5) и 750 (6).  $\Delta\lambda_{\text{exc}} = \Delta\lambda_{\text{exc}} = 2$  нм.  $T = 298$  К.

Приведенная на рис. 1 широкая полоса люминесценции (кривая 1) является типичной для межконфигурационных переходов ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в матрице иттрий-алюминиевого граната. Интерпретация же «красных» оптических центров, характеризующихся узкими спектральными полосами (см. кривые 2–6), представляется неоднозначной. С одной стороны, наличие в спектре двух групп узких полос, интенсивности которых изменяются симбатно, а энергетический интервал между ними находится в пределах расщепления, допустимого для  ${}^2F_J$  мультиплетов  $\text{Ce}^{3+}$ , даёт основания приписать коротковолновую группу переходам с нижнего уровня  $4f^05d^1$ -оболочки данного активатора в состояние  ${}^2F_{5/2}$ , а длинноволновую – в состояние  ${}^2F_{7/2}$ . В пользу такой ситуации свидетельствует и удовлетворительное совпадение, по крайней мере, для одного из типов центров теоретических и наблюдаемых в эксперименте положений энергетических состояний  $4f^05d^1$ -оболочки  $\text{Ce}^{3+}$  в предположении, что оптические центры имеют ромбическую симметрию, см. таблицу. Однако в этом случае следует предположить

Таблица. Энергии  $E$  уровней  $4f^0 5d^1$ -оболочки  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллическом поле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

$E, \text{cm}^{-1}$	
Эксперимент	Теория
35085	34796
29268	29535
25541	25220
21517	21779
16949	16950

наличие в их спектре люминесценции чисто электронных переходов, причина которых остаётся неясной. С другой стороны, наличие фотонестабильной узкой полосы при  $\lambda \approx 694$  нм указывает на возможную связь этой полосы, а значит и остальных полос, с собственными дефектами матрицы, изначально существующими в ней либо возникающими при внедрении редкоземельного иона. В то же время в литературе нам не встречались сообщения о подобной узкополосной люминесценции собственных дефектов как  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , так и  $\text{YAlO}_3$  – в описанных случаях такие дефекты характеризуются широкими полосами люминесценции при  $\lambda \approx 300$  нм (для граната [2]) и  $\lambda \approx 600$  и  $670$  нм (для перовскита [3]). К сожалению, попытка получить  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{La}^{3+}$ , свободный от ионов церия, окончилась безуспешно – во всех случаях, когда наблюдалась узкополосная люминесценция, эти ионы обнаруживались в образце на уровне примеси. По-видимому, дать ответ о природе обнаруженных «красных» центров поможет исследование кинетических характеристик люминесценции.

В иттрий-алюминиевом гранате, активированном ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , обнаружено формирование оптических центров, характеризующихся двумя группами узких спектральных полос люминесценции: интенсивных в области  $660 < \lambda < 780$  нм и едва заметных в области  $800 < \lambda < 950$  нм. Рассмотрены две возможные причины их появления: оптические переходы  $\text{Ce}^{3+}$  в центрах ромбической симметрии и люминесценция дефектов матрицы.

#### Литература

1. Бадгутдинов М.Л., Коробов Е.В., Лукьянов Ф.А., Юнович А.Э., Коган Л.М., Гальчина Н.А., Рассохин И.Т., Социн Н.П. Спектры люминесценции, эффективность и цветовые характеристики светодиодов белого свечения на основе  $p$ - $n$ -гетероструктур  $\text{InGaN}/\text{GaN}$ , покрытых люминофорами // ФТТ. –2006. –Т. 40, №6. –С. 758–763.
2. Wong C.M., Rotman S.R., Warde C. Optical studies of cerium doped yttrium aluminium garnet single crystals // Appl. Phys. Lett. –1984. –V. 44, No. 11. –P. 1038–1040.
3. Коржик М.В. Физика скинтилляторов на основе кислородных монокристаллов: БГУ. –Минск, 2003.