Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

## ТУЛЕГЕНОВА АИДА ТУЛЕГЕНКЫЗЫ

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИАГ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ Лисицын Виктор Михайлович

## оглавление

BBEJ	цение	4	
1.	ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ҮАС (ЛИТЕРАТУРНЫЙ		
	ОБЗОР)	11	
1.1	Люминофоры для белых светодиодов	13	
1.2	Технология получения люминофоров на основе ИАГ		
1.2.1	1 Твердотельный метод синтеза		
1.2.2	2 Лазерная абляция		
1.2.3	3 Золь-гель метод		
1.2.4	Гидротермальный синтез	19	
1.2.5	5 Пиролитическое распыление 2		
1.2.6	Метод соосаждения	20	
1.2.7	Синтез с использованием горения	21	
1.3	Люминесценция Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> люминофоров	24	
1.4	Заключение	32	
2.	МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ		
	ИССЛЕДОВАНИЙ	34	
2.1	Измерения спектральных характеристик люминесценции	34	
2.2	Измерения кинетических характеристик люминесценции	38	
2.3	Энергетическая эффективность (выход) излучения люминофора	39	
2.4	Образцы для исследований и методы исследования их структуры и		
	состава	44	
2.4.1	Обоснование выбора люминофоров	44	
2.4.2	Исследование морфологии люминофоров	47	
2.4.3	Элементный состав исследуемых люминофоров	49	
2.4.4	Рентгенофазовый анализ структуры	50	
2.4.5	Элементный анализ состава	52	
3.	ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	54	
3.1	Состав исследуемых люминофоров	54	

3.2	Морфология люминофоров	62	
3.3	Рентгеновский анализ структуры люминофоров	67	
3.4	Выводы по главе 3	73	
4.	ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ	75	
4.1	Спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции		
4.2	Спектры возбуждения люминесценции		
4.3	Кинетика релаксации люминесценции	85	
4.4	Энергетическая эффективность преобразования энергии		
	люминофором	94	
4.5	Цветовые характеристики исследованных люминофоров	100	
4.6	Модель энергетической структуры ИАГ люминофоров	104	
4.7	Выводы по главе 4	108	
5.	УФ Люминесценция люминофоров на основе ИАГ при возбуждении		
	УФ и электронными потоками излучения	110	
5.1	Спектры возбуждения и люминесценции в УФ области спектра	111	
5.1.1	Спектры УФ люминесценции	111	
5.1.2	Спектры УФ возбуждения люминесценции	115	
5.2	Спектры катодолюминесценции	118	
5.3	Модель энергетической структуры кристалла ИАГ с центрами У $\Phi$		
	люминесценции	120	
5.4	Выводы по главе 5	123	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ			
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ			
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР			

## введение

Актуальность темы исследования. Около 18% всей вырабатываемой электроэнергии в мире расходуется на освещение. Поэтому существует проблема создания эффективных источников света, обеспечивающих высокую световую отдачу. Кроме этого основного требования к источникам света предъявляются и другие требования, не менее важные для потребителя. Источник света должен иметь большой срок службы, генерировать излучение со спектром, который обеспечивает нужную цветопередачу, являться удобным в эксплуатации, его поток должен быть стабильным во времени, без пульсаций и др. Наиболее перспективными источниками в настоящее время являются светодиоды.

Светодиоды, излучающие свет в широком диапазоне видимого излучения «белые СД», появились 20 лет назад. С тех пор значительно улучшались светотехнические характеристики белых СД, быстрыми темпами увеличивалась доля светодиодного освещения. Современные светодиоды уже превосходят по своим характеристикам другие источники света. Световая отдача белых СД достигла 160 лм/Вт при теоретическом пределе - 240 лм/Вт. Для получения «белого» света, то есть света с хорошей цветопередачей, УФ или «синее» излучение чипа преобразуется в видимое люминофором. Значительный резерв в повышении световой отдачи и качественных светотехнических характеристик люминофорами. Энергетическая эффективность света сохраняется за преобразования излучения чипа современным люминофором достигает 0.45 при физическом пределе 0.75. Цветовые характеристики светодиода в основном определяются люминофором.

Наибольшее распространение для использования в светодиодах получили люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (ИАГ:Ce<sup>3+</sup>). Синтезом, исследованием, производством этих люминофоров занимаются множество фирм, организаций. Но по мере повышения их качества дальнейшее совершенствование становится все сложнее. К настоящему времени сложилась такая ситуация, что практически исчерпаны все возможности

повышения синтеза эффективных люминофоров путем эмпирического подбора сочетаний исходного сырья, технологических приемов. Существующие представления о процессах в люминофорах при преобразовании УФ излучении чипа В видимое также недостаточны для предсказания направлений совершенствования. Большое количество публикации, посвященных люминофорам для СД, в основном содержат подробное описание зависимости люминесцентных характеристик синтезированных авторами люминофоров от исходного состава или описанию достигнутых результатов при выбранных технологиях или технологических режимах синтеза. Практически во всех опубликованных работах в качестве основных центров свечения рассматриваются ионы церия, иногда с соактиваторами-ионами РЗ.

Опубликованные результаты исследований зависимостей люминесцентных характеристик OT синтезированных разными авторами обычно трудно сопоставимы. Дело в том, что синтез люминофоров производится из материалов с высокими и сильно различающимися температурами плавления: от 2460 °C у Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 2045 <sup>о</sup>С у Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Синтез происходит в экстремальных, трудно контролируемых условиях. Этим объясняется трудность в сопоставлении результатов исследования характеристик люминофоров, синтезированных разными фирмами, недостаточная воспроизводимость результатов синтеза. Соответственно, этим объясняется и трудность в интерпретации результатов исследования. Таким образом, можно люминесцентные характеристики люминофоров полагать, ЧТО для СД определяются не только исходным составом компонентов для синтеза, но и технологическими режимами синтеза.

Необходима разработка новых подходов к исследованию люминофоров для СД. Представляется разумным подход, который заключается в сопоставлении результатов исследования люминофоров разных предыстории (разных фирм, разных условий синтеза), но с хорошо известными свойствами конкретных люминофоров: их реальными элементным составом, структурой, морфологией. В связи с этим нами была поставлена следующая цель исследований.

5

**Целью диссертационной** работы является выявление связи люминесцентных свойств промышленных ИАГ:Се люминофоров с их структурными характеристиками: структурой, составом и дефектностью.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- **1.** Выбрать группу люминофоров на основе ИАГ:Се, синтезированных в известных высоким качеством продукции организациях.
- **2.** Исследовать морфологию и люминесцентные характеристики выбранных люминофоров разной предыстории.
- **3.** Исследовать спектры люминесценции и возбуждения различающихся составом люминофоров стационарными методами.
- 4. Исследовать структуру люминофоров разной предыстории.
- Изучить зависимость энергетической эффективности преобразования люминесценции от морфологии, состава, кристаллической структуры люминофоров.
- **6.** Исследовать спектрально-кинетические характеристики УФ люминесценции люминофоров разной предыстории
- **7.** Исследовать спектрально-кинетические характеристики импульсной люминесценции люминофоров разной предыстории
- Исследовать фотолюминесценцию при воздействии потоков жесткой УФ радиации.
- **9.** Провести анализ полученных результатов и обосновать возможную зонную модель ИАГ кристалла с нанодефектами.

#### Научная новизна исследования:

1. Показано, что все исследованные 27 типов люминофоров имеют в качестве основной ИАГ фазу, подобную измеренным в кристаллах. Кроме того, во всех люминофорах обнаруживается существование других фаз, таких как YAIO<sub>3</sub> (YAP), Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM), корунда. Соотношение этих фаз в микрокристаллах меняется от люминофора к люминофору. Это свидетельствует о том, что микрокристаллы представляют собою сильнодефектную систему.

2. Показано, что исследованные люминофоры, имея в основном одинаковые элементы в своём составе (Y, Al, Ce, O) существенно различаются их соотношением. Это свидетельствует о существовании нестехиометрии в микрокристаллах, больших концентраций собственных дефектов, входящих для компенсации зарядов и упругих напряжений.

3. Показано, что в формировании свойств люминофоров большую роль играют собственные дефекты решетки, входящие для компенсации зарядовых и упругих напряжений в микрокристаллах люминофоров.

4. Установлено, что исследованные люминофоры имеют близкие значения эффективности преобразования излучения возбуждения в люминесценцию, в пределах от 0.35 до 0.42, хотя существенно различаются дефектностью. Высказано предположение люминофоров, TOM, ЧТО при синтезе 0 сильнодефектных нанодефекты, систем, В кристаллах формируются представляющие собою сложные комплексы, из различных точечных дефектов собственных (вакансий, решётки, В том числе ИОНОВ междоузлии, В антидефектов), примесных (активаторов, модификаторов). Эффективность преобразования излучения возбуждения определяется процессами в нанодефекте, но не состоянием микрокристалла в целом. Формирование нанодефектов определяется режимами синтеза.

5. Разработана энергетическая модель структуры люминофора С нанодефектами, в которой совокупность нанодефектов рассматривается как дополнительная структурная фаза в кристалле. Основанием для заключения является то, что спектры возбуждения люминесценции и поглощения в области с λ<340 нм являются сплошными, различающимся для разных люминофоров. Показатель поглощения в этой области спектра превышает 10<sup>2</sup> см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о большом количестве этой фазы. Возбуждение люминесценции в области спектра с  $\lambda < 340$  нм обусловлено инициированием межзонных переходов в нанодефекте. Энергетическая структура ИАГ:Се кристалла с нанодефектами представляет собою встроенную в зонную схему ИАГ кристалла зонной схемы нанодефектов с центрами свечения в них.

7

6. Экспериментально показано, что кинетика затухания люминесценции при фото (460 нм)–и катодолюминесценции различаются. В катодолюминесценции кроме короткого с τ=60...100 нс компонента наблюдается и длительные ~1 мкс. Отличие объясняется тем, что при фотовозбуждении возбуждается центр свечения непосредственно. При катодовозбуждении происходит последовательная локализация дырки и электрона в нанодефекте на различных взаимно пространственно разделенных компонетах пары дефектов или узлов.

### Научная и практическая значимость работы.

1. Проведены комплексные исследования 27 промышленных ИАГ:Се люминофоров разной предыстории: разных производителей, разных партий выпуска однотипных люминофоров. Были исследованы элементный состав, морфология, рентгеноструктурные и люминесцентные характеристики (спектры возбуждения, люминесценции, энергетический выход, кинетические характеристики затухания) люминофоров. Сопоставлены результаты исследования свойств люминофоров разных предысторий с их люминесцентными характеристиками. Полученная информация представляет собою базу данных об исследованных люминофорах, полезную для дальнейших анализов.

2. Показано сильное влияние технологии синтеза на формирование эффективных ИАГ:Се люминофоров. Недостаточно контролируемые отклонения от оптимальных режимов синтеза могут привести к существенным изменениям люминесцентных свойств.

3. Показано, что имеет место различие элементного состава по глубине микрокристалла. Элементный состав люминофора различен у поверхности и в объеме микрокристалла. Следовательно, излучательные характеристики люминофора должны зависеть от дисперсности его состава.

4. Соотношение полос УФ и видимой люминесценции для всех изученных люминофоров различно. Соотношение полос люминесценции в области 300-700 нм может быть использовано в качестве различительного признака для идентификации

#### Основные положения, выносимые на защиту

1. Излучательные свойства ИАГ:Се люминофора определяются наличием нанодефектов, представляющих собою комплексные дефекты с центрами свечения в них. Нанодефекты формируются в процессе синтеза люминофора.

2. В люминофорах на основе ИАГ:Се излучением в области 200 ... 300 нм и потоками высокоэнергетических электронов возбуждается люминесценция в диапазоне спектра от 250 до 450 нм, дополнительно к основной полосе в области видимого излучения. Соотношение полос УФ и видимой люминесценции для всех изученных люминофоров различно. Соотношение полос люминесценции в области 300-700 нм может быть использовано в качестве различительного признака для идентификации люминофоров.

3. Процессы возбуждения люминесценции в люминофорах с нанодефектами, хорошо описываются в рамках модели в которой совокупность нанодефектов представляется в виде введенной в кристалл люминофора новой фазы с отличающейся пространственной и энергетической структурой.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем- профессором В.М. Лисицыным. Экспериментальные работы, измерении, расчет, были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий кафедры лазерной и световой техники ИФВТ ТПУ и Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ. Обработка, анализ результатов экспериментальных исследований морфологии частиц, фазового состава, кристаллической структуры и спектрально-кинетических, энергетических характеристик люминесценции были выполнены лично автором.

#### Апробация результатов исследования

Основные результаты исследования были доложены устно и обсуждены на следующих конференциях: European Materials Research Society (E-MRS) (France, 2016); Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (BTCHT) (Томск, 2016, 2017); International Congress on energy Fluxes and Radiation

Effects – EFRE-2016 (Томск, 2016, 2018); XIII Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития отечественной светотехники, электротехники и энергетики» (Саранск, 2017); XV Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов (СНИИ – 2018) (Томск, 2018); XVI Международная молодежная конференция «Люминесценция и лазерная физика» (Бурятия, 2018); The 5th International Conference on Physics of Optical Materials and Devices (iCom), (Igalo, Herceg Novi, Montenegro, 2018)

Публикации. Основные материалы исследований, изложенные в диссертации опубликованы в 5 статьях журналах из списка рекомендованных ВАК, 3 статьях в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus.

1) «Разработка Исследование выполнялась В рамках проектов: люминесцентных наноструктурированных керамик на основе алюмомагниевой шпинели и кубического диоксида циркония с регулируемыми оптическими характеристиками» РНФ «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами 2017-2019 годы» (№ 17-13-01233); 2) «Разработка методов синтеза наноструктурированных материалов с люминесцентными свойствами» по грантовому финансированию Комитета науки МОН РК «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции» (№ АР05130243)

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 147 наименований. Работа содержит 141 страницы машинописного текста, 43 рисунков и 14 таблиц.

## 1 ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ УАС (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В главе представлен краткий обзор информации о белых светодиодах (светодиодах – источников широкого спектра видимого диапазона для осветительных целей), люминофоров на основе ИАГ:Се как самых эффективных для создания белых светодиодов, методов их синтеза и их люминесцентных свойств.

В настоящее время в мире происходят революционные изменения в области систем освещения. Лампы накаливания, газонаполненные ламы и люминесцентные ртутные лампы повсеместно заменяются на светодиодные, эксплуатационные и ценовые характеристики которых сейчас превосходят характеристики других источников света.

Светоизлучающий диод (СД) является твердотельным источником света. Светодиод относится к полупроводниковому устройству на основе p-n-перехода, диода (также называемому чипу). Светодиодный чип - это оптический элемент, который представляет собой сборку одной или нескольких гетероструктур, включающих электрические соединения и другие виды интерфейсов (тепловые, механические) для обеспечения нормальной работы прибора [1].

В рабочем состоянии светодиод включен в прямом направлении. В области n-p перехода электроны и дырки, поступающие соответственно с отрицательного и положительного контакта, рекомбинируют. При этом происходит люминесценция с излучением квантов с энергиями порядка ширины запрещенной зоны полупроводника. Часть энергии рассеивается безызлучательно, а часть выделяется в виде света. Светодиод обычно излучает некогерентное УФ, видимое или инфракрасное излучение, светодиодные лазеры, имеющие оптические резонаторы, излучают когерентное излучение.

Светодиоды имеют эффективность (коэффициент полезного действия) значительны более высокую, чем лампы накаливания, галогенные лампы, люминесцентные лампы), длительный срок работы (типично 20000-50000 часов). Кроме того, при использовании светодиодов имеется возможность менять цвет свечения и цветовую температуру источников света и осветительных систем, легко управлять режимом работы и мощностью свечения (диммирование), создавать не только точечные, но и распределенный источники света. Для СД модулей и сборок характерна компактность и гибкость форм, что позволяет реализовывать множество дизайнерских светотехнических решений. СД при работе не нагреваются до значительных температур. СД использует низкое напряжение, что важно для безопасной эксплуатации. питающее При изготовлении СД не используются токсичные элементы типа ртути. Основным недостатком СД была высокая цена. Но в последние годы уже достигнута достаточная для широкого использования себестоимость светодиодов при высокой эффективности излучения и длительном сроке службы. Благодаря своим преимуществам светодиоды быстро вытесняют традиционные источники света областях освещения (уличного, буквально BO всех внутри помещений, автомобильного, в дисплеях и др.).

Одним из первооткрывателей светодиодов является Генри Джозеф Раунд (1907 год), при исследовании кристалла карбида кремния он заметил испускаемое свечение [2]. В дальнейшем люминесценцию SiC исследовал советский ученый и изобретатель Лосев Олег Владимирович, который исследовал полупроводник на основе SiC [3]. С этого момента начинается история светодиодов.

К основным работам по разработке СД можно отнести труды Накамуры, Шуберта, книгу Закаускаса, Щура, Гаски [4-6] и другие.

Примерно 20 лет назад благодаря исследованиям японского ученого Ш. Накамуры появились дешевые светодиоды, эффективно излучающие синий свет. Свечение в широком диапазоне видимого излучения можно было получить путем преобразования синего света в широкий спектр белого света с помощью люминофоров.

Светодиод InGaN был запатентован Ш. Накамурой в 1994 году, a InGaN / ИАГ:Ce<sup>3+</sup> запатентован корпорацией Nichia в 1997 году [7]. Это нововведение привело к успехам в технологии светодиодов из InGaN, которые инициировали широкомасштабную коммерциализацию синих и зеленых источников твердого

тела, а также разработку белых светодиодов [8]. Белые светодиоды были впервые изготовлены корпорацией Nichia Chemical. Первые белые светодиоды этой корпорации стали коммерчески доступными в 1997 году [9].

Разработка технологии синтеза светодиодов InGaN японским ученым Ш. Накамурой получило признание в виде присуждения ему Нобелевской премии в 2014 году по физике за разработку синего светодиода [10]. Разработки японского ученого [11, 12] позволили резко удешевить производство светодиодов и их себестоимость вплоть до того, что, например, светодиоды вставляются в бытовые зажигалки, при этом стоимость зажигалки почти не увеличивается. Эта разработка синих и высокоэффективных (к.п.д. до 40%) светодиодов на основе InGaN открыло широкие возможности для использования светодиодов во всех областях, таких, как бытовое освещение, освещение жидкокристаллических дисплеев, автомобильное и уличное освещение и многие другие приложения.

Твердотельное светодиодное освещение в настоящее время уже играет жизненно важную роль в освещении и индустрии. Несомненно, что масштабы применения светодиодов будут продолжать расширяться в будущем. Достаточно сказать, что в некоторых странах продажа малоэффективных ламп накаливания уже запрещена, либо будет запрещена в ближайшее время.

Поскольку светодиоды InGaN имеют длину волны излучения в области 460 нм (синий свет), остро встал вопрос о производстве люминофоров для получения излучения другой цветности. Поэтому вопрос о разработке и исследовании свойств люминофоров, которые бы преобразовывали синий свет светодиодов InGaN в другие длины волн и в белый свет, весьма актуален.

## 1.1 Люминофоры для белых светодиодов

Разработки люминофорных материалов для осветительных устройств проводились синхронно с развитием технологий освещения. Назначением люминофора в осветительном устройстве является перевод части излучения, вырабатываемом источником, в видимый диапазон. Например, ртутная разрядная

трубка излучает в широком диапазоне, в том числе и в видимом. Основные интенсивные линии излучения расположены в УФ диапазоне. Для повышения светимости в видимом диапазоне применяются покрытия из люминофора, пропускающего видимое излучение, но поглощающие УФ излучение с переизлучением его в видимой области. Разработки люминофора в сочетании с ртутной разрядной трубкой датированы еще 1856 годом [13]. Другой пример - Эдисон запатентовал флуоресцентный люминофор на основе вольфрамата в 1896 году, через 17 лет после того, как он получил первый патент на лампу с углеродным волокном, и через 74 года после первого отчета Дэви о лампе накаливания [14].

Люминофоры также нашли применение в электронно-лучевых трубках для осциллографов, радиолокационных экранов и телевизоров на основе кинескопа. По мере развития технологии для цветных телевизоров стали необходимы люминофоры с узкими, четко определенными эмиссионными спектрами, которые возбуждаются катодным лучом. Одновременно для работы люминесцентных ламп были разработаны люминофоры, излучающие в широком диапазоне, которые могли возбуждаться ртутными разрядными трубками с интенсивной УФ линией излучения 254 нм.

В связи с развитием светодиодов стала актуальной проблема разработки люминофоров для СД. Существуют различные способы создания белого света с помощью светодиодов в зависимости от длины волны излучения светодиода. В ранние годы (до ~2000 годов) наиболее эффективными и дешевыми были светодиоды на основе AlGaAs и GaP со свечением от красного до зеленого, поэтому долгие годы стояла проблема создания синих светодиодов [5].

Когда в 1993 году началось производство голубых высокоэффективных светодиодов InGaN с длиной волны около 460 нм, одновременно возродилось производство люминофора с широким спектром излучения, а также начались интенсивные исследования для оптимизации люминофоров, которые имеют спектр возбуждения в области ~460 нм, и поиски новых люминофоров. Вследствие особенностей работы синего светодиода его спектр всегда имеет

узкую полосу свечения с энергиями квантов, близкими к величине ширины запрещенной зоны полупроводника, из которого изготовлен СД. При наличии светодиода, имеющего максимум излучения в видимом спектре, оптимальным является люминофор, расширяющий область свечения на весь видимый диапазон света. Особенно востребован люминофор для создания белого света, поскольку белый свет наиболее часто используется в освещении.

В настоящее время эффективными и дешевым светодиодом является синий InGaN светодиод, поэтому наиболее востребованными являются люминофоры, преобразующие синий свет кристалла InGaN в белый. Обычно такие люминофоры имеют желтый цвет при естественном освещении [15]. Наиболее распространенным и эффективным люминофором для получения белого света из синего является люминофор на основе алюмо-иттриевого граната ИАГ, легированного церием (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce).

#### 1.2 Технология получения люминофоров на основе ИАГ

Технология синтеза полностью определяет такие основные параметры люминофора, как морфология, состав, излучательные характеристики, эффективность преобразования. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется разработке методов контролируемого синтеза, совершенствуется люминофоров получения люминофоров. Для технология синтеза новых тестируются различные составы исходной шихты, испытываются новые легирующие элементы. Меняются матрицы, активаторы, соотношение элементов. Состав шихты является важным элементом для достижения эффективности синтезированного люминофора. На воспроизводимость свойств люминофоров часто влияют исходные компоненты: даже при смене поставщиков химреактивов люминесцентные свойства могут измениться.

Технологические детали применяемого метода синтеза люминофоров играют важную роль в определении микроструктуры, свойств люминесценции и квантовой, энергетической эффективности люминофоров. Основными методами синтеза системы ИАГ:Ce<sup>3+</sup> являются метод твердотельного синтеза реакции, зольгель метод, гидротермальный метод, метод соосаждения, пиролиз прекурсоров и др.

## 1.2.1 Твердотельный метод синтеза

Метод, основанный на использовании твердотельных реакций, является традиционным способом получения люминофоров с использованием порошкообразного реагента в качестве исходного материала. Исходные реагенты могут быть в виде оксидов ( $Y_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ) или нитратов элементов ( $Y(NO_3)_36H_2O$ ,  $Al(NO_3)_39H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_36H_2O$ ). Обычно исходные реагенты берутся в стехиометрических соотношениях, тщательно перемалываются на механических мельницах, затем помещаются в тигель и в высокотемпературную печь для отжига, для проведения гомогенизации, диффузии и кристаллизации.

В твердотельных реакциях синтеза использует мелкие исходные порошки, например, оксидов ( $Y_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ) и механическое размалывание, тщательное перемешивание исходных компонентов на предварительном этапе синтеза. Однако это все же не обеспечивает достаточно однородного распределения компонентов исходных на микроуровне для получения преимущественно однофазной системы граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [16]. Поэтому метод твердотельной реакции требует высоких температур ~1500-1600°C, при которых диффузия компонентов шихты уже достаточно интенсивная, и за разумное время синтеза удается достичь однородности на микроуровне и однофазности продукта. [17]. Детали технологии твердотельного синтеза описаны в [17, 18, 19.].

Синтез люминофора ИАГ:Се<sup>3+</sup> твердотельным методом проводится при высокой температуре (>1500 °C). Порошки в этом методе легко агломерируются, и поэтому требуется последующее размалывание материала, что может вызвать присутствие крупных зерен и включение примесей из материала, применяемого для размола оборудования [20]. Метод применения солевого расплава может

эффективно снизить температуру прокаливания, однако последующая обработка материала становится значительно более сложной [21].

Чистый кристалл с фазой ИАГ сложно получить методом твердотельных реакций из-за присутствия переходных фаз. Как отмечено в обзоре [22], чистую фазу ИАГ можно получить только выше 1600 °C. Заметим, что люминесцентные свойства могут при этом слабо коррелировать с фазовым составом.

Подчеркнем, что температура отжига часто бывает намного ниже температуры плавления фаз, входящих в состав люминофоров. В таблице 1.1 приведены температуры плавления оксидов, используемых для синтеза люминофоров.

Таблица1.1 – Температуры плавления компонентов фаз люминофоров в системе ИАГ:Се [40, 41]

Соединения	Температура плавления, <sup>0</sup> С
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2177
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2455
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2075
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2420
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1930
Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1930-2030
YAlO <sub>3</sub>	1895

Система  $Y_2O_3$ -  $Al_2O_3$  характеризуется-моноклинным  $Y_4Al_2O_9$  (YAM), YAlO<sub>3</sub> (YAP) и гранатового типа  $Y_3Al_5O_{12}$  соединениями [42]. Все выше перечисленные фазы имеют температуру плавления в интервале 1930-2030 <sup>0</sup>C [40, 41].

Если температура плавления отдельных компонентов высокая, то в состав предварительной фазы добавляют флюс до отжига [43]. Флюс играет важную роль в ускорении твердофазной реакции, улучшает кристалличность и ускоряет рост частиц. Он помогает контролировать морфологию и размер люминофоров. Добавление флюса значительно уменьшает температуру отжига флуоресцентных материалов и улучшает интенсивность люминесценции [44].

Для преодоления вышеуказанных сложностей метода твердотельных реакций были разработаны синтетические подходы с использованием химических растворов для изготовления чистых и однородных люминофоров ИАГ:Се, такие, как гидротермальный, золь-гель метод, пиролиз раствора и др. Подчеркнем, что температура отжига часто бывает намного ниже температуры плавления фаз, входящих в состав люминофоров.

#### 1.2.2 Лазерная абляция

Синтез ҮАС возможен методом лазерной абляции. В работе [23] тонкие пленки  $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Ce_x^{3+}$  осаждались на кварцевых подложках с использованием импульсного лазера для распыления твердой мишени ИАГ:Ce<sup>3+</sup>. Осажденные пленки были аморфными, для кристаллизации требовался отжиг выше 900°С. Спектры ФЛ отожженных пленок показали сильную и широкую полосу излучения около 570 нм при возбуждении 342 и 460 нм, что соответствует переходам между уровнями 4f<sup>1</sup> - 5d<sup>1</sup> возбужденных ионов Ce<sup>3+</sup>. Химический анализ пленок показал, что стехиометрией состава пленок можно управлять изменением состава распыляемой мишени.

#### 1.2.3 Золь-гель метод

Золь-гель метод достаточно подробно описан в [24-27]. В этом методе образование высокодисперсного материала в виде смеси исходных реагентов достигают путем создания золя – коллоидного раствора исходных реагентов. При высушивании золя происходит процесс поликонденсации и гидролиза, с последующим переходом в гель, то есть в коллоидную систему с увеличенной вязкостью, без свободной воды. После образования геля последовательно идет сушка и отжиг при температуре не выше  $1200^{0}$ С. Эти методы приводят к формированию не только нужной фазы ИАГ перед отжигом, но и переходных фаз перовскита – YAlO<sub>3</sub> (YAP), моноклинной Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM), корунда - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Используя в качестве исходных материалов изопропоксид алюминия и нитрат иттрия, а в качестве катализатора HNO<sub>3</sub>, в [28] был получен прекурсор для синтеза ИАГ золь-гель-методом. Поликристаллические порошки ИАГ получали путем сушки прекурсора, которые подвергали термообработке при температурах выше 850°С. Исследования с помощью XRD показало отсутствие промежуточных фаз в температурном диапазоне 850-950°С. По оценкам XRD, размер нанокристаллита ИАГ составляет около 20-30 нм.

Нанопорошок  $Al_2O_3$ -ИАГ в [29].синтезировали золь-гель методом с использованием порошков  $AlCl_3*6H_2O$ , алюминия и  $Y_2O_3$  в качестве сырья. Высушенный водный раствор прекурсоров формировал аморфный гель, который подвергали термообработке в интервале 600-1500°С. Влияние термообработки на кристаллизацию и фазовое превращение геля было исследовано с использованием широкого набора методик и показано, что гель, обработанный при 1300°С, приводит к образованию кристаллического нанопорошка  $Al_2O_3$ -ИАГ с распределением частиц по размерам от 70 до 130 нм.

## 1.2.4 Гидротермальный синтез

Основной проблемой ИАГ:Се люминофоров синтеза является ИАГ:Ce<sup>3+</sup> использование высоких температур на разных этапах синтеза. Использование люминофоры являются многокомпонентными. высоких температур приводит к искажению нестехиометрии формирующихся кристаллов. Поэтому предпринимаются усилия по поиску технологий, обеспечивающих синтез при пониженной температуре. Одной из перспективных технологий является синтез гидротермальным методом [30-33].

Гидротермальный метод синтеза использует невысокую температуру и давление для осаждения вещества (материалов) непосредственно из раствора. Этот метод использует повышенную растворимость почти всех неорганических веществ в воде при относительно низких температурах и давлениях и последующей кристаллизации растворенного вещества из раствора [34]. Контролируя выбор молекулярного прекурсора и другие параметры реакции (время и температура), можно получить высокую чистоту и однородную дисперсность частиц с очень узким распределением полученных частиц по размерам. Главное преимущество то, что несмотря на низкие температуры синтеза, кристаллические порошки получаются без необходимости дальнейшей термообработки. Путем изменения pH (водородного показателя), выбора прекурсора и температуры, могут быть изменены размер, фаза и морфология порошков [34].

В работе [35] микрокристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  синтезировали гидротермальным методом с использованием  $Al(OH)_3$  и  $Y_2O_3$  в качестве предшественника, в качестве минерализатора использован раствор 3М КОН. Синтез проводился при температуре 430°C, время реакции составляло 24 часа. Исследования показали, что состав и морфология материала изменялись при варьировании отношения Y к Al. При соотношении Y:Al = 1:3 синтезировались чистые кристаллы ИАГ, морфология кристаллов была кубическая, а наибольший размер превышал 100 мкм.

#### 1.2.5 Пиролитическое распыление

Метод пиролитического распыления является родственным гидротермальному и использует распыление растворов, содержащих прекурсоры [36, 37]. При распылении раствора в горячую зону происходит испарение растворителя и пиролиз прекурсоров. Метод позволяет получать фосфоры ИАГ:Се с контролируемым размером зерна и состав частиц продукта. Частицы порошка получаются в виде из нано- и микросфер.

#### 1.2.6 Метод соосаждения

Этот метод широко используется для получения люминофоров на основе оксида и (окиси) фторида [38]. Прекурсоры (например, нитраты металлов,

ацетаты или хлориды) сначала растворяют в растворителе (например, воде, N-Nдиметилформамиде (ДМФ) или циклогексана). Затем добавляют осаждающие агенты и катионы, которые образуют гидроксид, карбонат или фторидные соединения. Поскольку осадители должны растворяться, и осадок не должен растворяться в растворителе, растворимость обоих осадков и осадителей в растворителе должна быть предусмотрены до начала процедуры. Осадки фильтрованием центрифугируют, отделяют ИЛИ a затем подвергают термообработке для разложения полученного гидроксида или карбоната. Полученный порошок затем отжигают при высокой температуре ДЛЯ кристаллизации. Поскольку не требуются использование дорогих, высокочистых редкоземельных элементов в качестве исходных материалов, то этот метод предпочтителен для получения сложных соединении, с меньшим размерам частиц. С помощью этого метода можно добиться однородного распределения ионов активатора [39]. Кроме того, частицы, полученные этим методом, имеют более однородное узкое распределение по размерам, чем порошки полученных твердофазным синтезом. Размер частиц и морфология зависят от значения рН, прекурсора и растворителя, осаждающего агента, скорости перемешивания и очередности добавляемых компонентов. Основными недостатками этого метода являются трудности в получении хлоридные люминофоры из-за растворения растворителе осадков (хлоридов металлов) в И дополнительный этап высокотемпературного отжига, необходимый для получения оксидов.

#### 1.2.7 Синтез с использованием горения

Порошки ИАГ традиционно формируются твердотельным методом, но частицы продукта являются большими, нерегулярными и неоднородными, что отрицательно сказывается на люминесцентных свойствах. В работе [45] развит простой и быстрый метод синтеза нанопорошка ИАГ:Се<sup>3+</sup>. Метод основан на синтезе при горении растворов, содержащих топливную смесь – водный раствор мочевины, крахмала или глюкозы, и нитратов металлов (содержание Се от 0.7 до

21

35 мас.%). После реакции горения первичный продукт был собран и отожжен при 900°С в течение 2 ч. Получен кристаллический гранатовый нанопорошок с размером зерна значительно 100 HM. В работе ниже [46] получены порошки фосфора и высокодисперсные наноразмерные исследована ИХ люминесценции.

Простой метод синтеза в пламени с использованием  $Y_2O_3$ , CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al и NaClO<sub>4</sub> в качестве сырья предложен в [47] Синтез в пламени основан на эффекте выделения энергии при экзотермическом окислении алюминия, который обеспечивает реализацию самоподдерживающейся реакции. Исследовано влияние Al, флюсов соотношений  $Al_2O_3$ к И соосажденных материалов на люминесцентные свойства синтезированных люминофоров ИАГ:Се. При варьировании количества Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определены оптимальные условия для реакции горения и для производства высококачественного материала. Обнаружено, что при добавлении 5 мас.% BaF<sub>2</sub> интенсивность люминесценции значительно улучшается из-за уменьшения вероятности образования YAP (YAlO<sub>3</sub>) фазы и улучшается однородность. Однако добавление CaF<sub>2</sub> и NaF не улучшает интенсивность люминесценции. Чтобы подавить сегрегацию CeO<sub>2</sub>, использовали соосажденный материал Y2O3 -CeO2 в качестве исходного материала, поэтому, в отличие от раздельного добавления Y2O3 и CeO2, ионы Ce равномерно распределены в соосажденном материале, что приводит к улучшенным свойствам люминесценции. Комбинация BaF<sub>2</sub> и соосажденного материала повышает внутреннюю квантовую эффективность до 83%, что близко к достигнутым значениям в коммерческих люминофорах.

При использовании пониженного количества топлива в методах синтеза в пламени синтез приближается по сути к золь-гель методу. Например, для получения сырого исходного материала в работе [48] прекурсоры были получены путем сжигания раствора нитратов иттрия и алюминия, содержащих низкое количество топливного материала – глицина. Результатом реакции была пористая масса, которая затем размалывалась в порошок, и отжигалась. Ниже температуры 880°С материал оставался аморфным, при отжиге до 1050°С превращался в ИАГ,

представляющий собой пористые агломераты, состоящие из сети мелких частиц с трещинами, и легко подвергался измельчению

Метод самораспространяющегося синтеза был применен в работе [49] для получения ИАГ. Использованы различные виды топлива, такие как мочевина, глицин и ацетат аммония. Было замечено, что сочетание мочевины и глицинового топлива приводит к образованию ИАГ с некоторой примесной фазой. Изучено влияние включения Si в процесс. Низкотемпературный синтез при сжигании смешанного топлива и диоксида кремния дал наиболее чистый ИАГ, который можно использовать без дальнейшей термообработки. Анализ спектров термолюминесценции показал наличие мелких ловушек, количество которых увеличивалось при легировании Si.

В работе [50] вместо обычного синтеза в пламени при сжигании растворов использована модифицированная процедура, которая привела к образованию желаемых соединений за одну стадию. Предварительно нитраты высушивались при продолжительном, мягком нагревании, затем стехиометрические количества гидратированных нитратов иттрия, алюминия и церия смешивали с мочевиной / глицином с образованием густой пасты. В печь, предварительно нагретую до 500°С, вставляли тигель с пастой. В течение нескольких минут производилось вспенивание пасты, само горение продолжалось несколько секунд. В полученном продукте не обнаружено XRD линий, соответствующих YAP, YAM или YAH, фазовый чистый ИАГ получался в одностадийном процессе горения без дополнительной термической обработки при использовании смешанного топлива глицин + мочевина. Светодиоды, полученные изготовленные с использованием такого ИАГ:Се<sup>3+</sup>, демонстрировали свойства, сравнимые co свойствами, полученными для коммерческих люминофоров.

Во всех выше указанных методах синтеза люминофоров существует проблема степени чистоты исходных материалов шихты, используемой для роста кристалла, а также нестехиометричность состава. Соединения иттрия всегда загрязнены присутствием примесей других, в том числе редкоземельных элементов, которые трудно отделить из-за близости химических свойств. Например, наибольшее количество примесей в минералах с Се - 109 видов, иттрия 91 видов, лантана 34 минералов, неодима – 25. Элементы цериевой группы распространены гораздо шире, чем иттриевой. Характерные особенности РЗ элементов это - близость ионных радиусов (0.99-1.22 A) [51].

## 1.3 Люминесценция Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> люминофоров

Система Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> известна как высокоэффективный люминофор для источников света. Эта система имеет удачно расположенную область возбуждения ФЛ с максимумом при 460 нм, что совпадает с максимумом излучения чипов на основе индий-галлий-азот.

Научная история соединений гранатового типа начинается в 1928, когда Менцер (Menzer) [52, 53]. исследовал структуру граната ИАГ и определил пространственную его группу как Ia3d. В 1967 году Blasse и Bril первыми сообщили о новом люминофоре-ИАГ допированный Ce<sup>3+</sup> (ИАГ:Ce<sup>3+</sup>), который был с успехом использован в электронно-лучевой трубке (ЭЛТ). Blasse и Bril пишут, что все люминофоры, активированные церием, описанные к тому времени в литературе, излучают в ультрафиолетовой (УФ) или синей (410 нм) области спектра. Однако система ИАГ:Се<sup>3+</sup> является, или являлась к тому времени исключением. Излучательные полосы ИАГ:Се<sup>3+</sup> при катодном возбуждении лежат почти полностью в широкой полосе в видимом диапазоне с максимумом в области 550 нм. Весьма необычное яркое желтое излучение в ИАГ:Се<sup>3+</sup> может принадлежать как центрам церия, так иметь и другую природу. В своей работе Blasse и Bril отмечают этот факт и приводят аргументацию о влиянии состояния церия Ce<sup>3+</sup>. Во-первых, химический анализ исключает другие, чем Ce<sup>3+</sup>, окисленные состояния церия. Во-вторых, без легирования церием, чистый гранат ИАГ не проявлял эмиссии в видимой области в проведенных экспериментах. Втретьих, время распада состояния  $Ce^{3+}$  обычно всегда очень короткое, менее чем 0.1 мкс, разрешенный переход  $^{2}D \rightarrow ^{2}F$  в ИАГ:Се<sup>3+</sup> происходит в такое же короткое время. Наконец, спектр излучения цериевого люминофора можно

разложить на две полосы. Этот факт может соответствовать расщеплению основного состояния  ${}^{2}$ F на два основных подуровня:  ${}^{2}F_{7/2}$  и  ${}^{2}F_{5/2}$ . Разность энергий между этими двумя полосами составляет 2000 см<sup>-1</sup>.

При высокой концентрации церия это расщепление наблюдается не всегда. УФ полосы излучения в ИАГ:Се<sup>3+</sup> в самом деле состоят из двух пиков при 29800 и 27800 см<sup>-1</sup>, но видимая полоса не проявляет столь явно расщепление. Отмечается [54, 55], что в близкой системе  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ :Се<sup>3+</sup> обнаруживается более слабая люминесценция, но наблюдается расщепление с наличием полосы видимой люминесценции. На основе полученных данных Blasse и Bril сделали вывод о том, что система  $Y_3Al_5O_{12}$ :Се<sup>3+</sup> является исключением по сравнению с другими люминофорами на основе церия, с эмиссией с относительно длинноволновой люминесценцией, и объясняется в [54, 55] сильным расщеплением в кристаллическом поле. Таким образом, в основополагающей работе Blasse и Bril от 1967 года [54] нет убедительных доказательств о роли состояния Се<sup>3+</sup> в создании видимой люминесценции в системе  $Y_3Al_5O_{12}$ :Се<sup>3+</sup>. Однако даже сегодня роль состояния Се<sup>3+</sup> и причина низкой энергии перехода, излучающего с 5d состояния Се<sup>3+</sup> в матрице  $Y_3Al_5O_{12}$  по сравнению с другими системами с люминофором с церием не полностью понята.

Несмотря на неясность происхождения яркого видимого свечения в ИАГ:Ce<sup>3+</sup>, практическая важность этой системы была быстро оценена, и в 1990-х годах материалы ИАГ:Ce<sup>3+</sup> и LuAG:Ce<sup>3+</sup> (Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>) были предложены как эффективные сцинтилляционные материалы с быстрой релаксацией излучения [56, 57].

В первой публикации по ИАГ:Ce<sup>3+</sup> в 1967 году Блассе [54, 55] было упомянуто о применении ИАГ:Ce<sup>3+</sup> в катодной рентгеновской трубке. Хотя применение ИАГ:Ce<sup>3+</sup> осложнялось проблемой длительного послесвечения, последующие исследования, которые были проведены в 1970 году [58, 59], показали, что длительное послесвечение связано с дефектами в решетке граната ИАГ:Ce<sup>3+</sup>. Это привлекло внимание исследователей к изучению дефектности структуры ИАГ:Ce<sup>3+</sup>. Второе коммерческое применение ИАГ:Ce<sup>3+</sup> было в качестве цветного конвертера (преобразователя) в компактных люминесцентных лампах в 1980-е годы [60].

Безусловно, самое большое коммерческое применение материал ИАГ:Се<sup>3+</sup> находит в светодиодах белого света. До сих пор ИАГ:Се<sup>3+</sup> является наиболее широко используемым люминофором в белых светодиодах. Для преобразования синего светодиодного излучения, светоизлучающий ИАГ:Се<sup>3+</sup> люминофор был выбран в комбинации с 460-нм синим излучающим светодиодным чипом на основе InGaN [61-63].

Гранаты обладают кубической кристаллической структурой, но со сложным расположением различных катионов в элементарной ячейке. Очень широкий диапазон вариации состава ячейки позволяет регулировать и оптимизировать оптические свойства по отношению к конкретным характеристикам (спектр, энергетические характеристики, цветопередача и т.д.). Цвет излучения граната на основе ИАГ можно варьировать в спектральной области от зеленого до красного за счет изменения состава, то есть за счет легирования различными примесными атомами, выступающими в роли активаторов, соактиваторов и модификаторов. Например, добавление гадолиния в ИАГ:Се<sup>3+</sup> приводит к сдвигу спектра в красную область, добавление галлия приводит к сдвигу в коротковолновую область [64-66].

Сочетание синего диодного излучения и желтого излучения от ИАГ:Се<sup>3+</sup> обеспечивает довольно холодный белый свет. Для улучшения индекса цветопередачи, оптимизации цветовой температуры, то есть для того, чтобы сделать свет белого светодиода более теплым, понизить цветовую температуру, нужен люминофор со спектром, расширенным в красную область спектра. Но при этом из-за стоксового сдвига будут очевидно расти потери при преобразовании излучения диода люминофором. Это значительно влияет на световую эффективность и на световую отдачу светодиода.

Только ограниченное количество элементов-активаторов используется в качестве оптических активных центров в люминофорах. Самая большая группа это редкоземельные ионы, которые включают группу лантаноидов, иттрий и скандий [67-70]. Серия лантаноидов (Ln) - это группа элементов, у которых внутренняя 4f-оболочка заполняется электронами. Самым стабильным валентным состоянием является 3+, а электронная конфигурация ионов  $Ln^{3+}$  записывается как  $4f^{n}5s^{2}5p^{6}$ , где n - число электронов в 4f состоянии, которое может варьироваться от 0 (пустая 4f-оболочка) до 14 (4f полностью заполненная) электронов.

Ион Ce<sup>3+</sup> имеет простейшую электронную конфигурацию среди люминесцирующих редкоземельных ионов, он обладает одним электроном на 4f орбитали: 4f<sup>1</sup>. Есть много информации [71-79] о том, что люминесцентные свойства Се<sup>3+</sup> 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<sup>-1</sup> за счет спин-орбитальной связи. Конфигурация возбужденного состояния 5d<sup>1</sup> уровня расщепляется от двух до пяти подуровней за счет кристаллического поля [74-76]. Так же есть предположение [77-79] о том, что число 5d уровней зависят от симметрии кристаллического поля. В [80, 81] показано, что расщепление кристаллического поля меняется при увеличении или уменьшении ионного радиуса замещающего катиона в кристаллической решетке. Замещение различными типами ионов активатора в кристаллической решетке отражается не только на кристаллическом поле, но и на электронной структуре граната. Поэтому относительные энергии 5dуровней Се<sup>3+</sup> и зоны проводимости будут меняться при введении дополнительных элементов-модификаторов, И ЭТО важно для варьирования параметров На рисунке 1.1 приведена наиболее часто испоьзуемая в люминесценции. интерпретациях энергетическая схема переходов в ионе Ce<sup>3+</sup>.



Рисунок 1.1 – Энергетическая схема переходов в ионе Ce<sup>3+</sup> [82]

Хотя 5d-орбиталь Ce<sup>3+</sup> расщепляется на максимум пять энергетических уровней, только три уровня были определены [83]. Расположение этих трех 4f-5d полос приходится примерно на 460, 340 и 220 нм. Относительно положения оставшихся двух полос существуют значительные разногласия в литературе. Имеются сообщения о наблюдении полосы при 372 нм (26 880 см<sup>-1</sup>) а также полосы при 261 нм (~38 000 см<sup>-1</sup>).

В [82, 84] отмечается, что в системе люминофоров ИАГ, легированных  $Ce^{3+}$ , синяя полоса поглощения и желтая излучения относятся к  $4f^1 \rightarrow 4f^05d^1$  и  $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1$  переходам ионов  $Ce^{3+}$  соответственно. Участие энергетических уровней 5d делает переходы быть чувствительными к окружающей ион церия среде, к кристаллическому полю и симметрии решетки матрицы, то есть локальной структуре замещения церием иттрия:  $Ce_Y$ . Таким образом, как интенсивность излучения, так и длина волны излучения зависят и от локальной структуры и распределения центров  $Ce_Y$  в люминофорах ИАГ: $Ce^{3+}$ .

В [85] при исследовании влияния локального окружения активаторов  $Ce^{3+}$  в люминофорах  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  показано, что жесткость структуры граната играет ключевую роль в высоком квантовом выходе и в стойкости к влиянию температуры, температурному тушению люминесценции. Случайно распределенные ионы  $Ce^{3+}$  в жесткой решетке ИАГ оказываются в области сильного локального сжатия. Это приводит к необычно большому расщеплению

кристаллическим полем и, следовательно, к желтой эмиссии в широкой области спектра. Из полученных результатов следует люминофорные материалы должны иметь жесткие, сильно разветвленные матрицы с простым составом, которые имеют низкое количество фононных мод. В люминофорах должна быть низкая концентрация ионов активатора во избежание концентрационного тушения ФЛ.

 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  достаточно хорошо изучена, Хотя система природа  $Y_{3}Al_{5}O_{12}:Ce^{3+}$ требует фотолюминесценции В гранате дополнительных исследований. Люминофоры на основе ИАГ:Се<sup>3+</sup>, в состав которых входят такие элементы, как Y, Al, O, Ce, Gd, изготовленные по промышленной технологии, могут иметь одинаковые потребительские характеристики (энергетическая спектр люминесценции, индекс цветопередачи, эффективность, световая эффективность), однако могут сильно отличаться физическими свойствами, такими, как соотношение элементов, структура, стехиометрия, фазовый состав. Даже присутствие небольшого количества фаз YAP, YAM, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не влияет на потребительские свойства люминофора. Поэтому можно заключить, что ответственными за люминесценцию центрами являются комплексы дефектов, которые входят в состав фазы ИАГ:Се.

В литературе имеются сообщения о наблюдении люминесцирующих центров с параметрами спектров ФЛ, очень близкими к спектрам ФЛ ИАГ:Ce<sup>3+</sup> в материалах с другим элементным и фазовым составом. Например, в материалах, где отсутствует церий, спектры близки к ФЛ ИАГ:Ce<sup>3+</sup>. В работе [22] люминофоры на основе (Ba<sub>1.1</sub>Sr<sub>0.7</sub>Eu<sub>0.2</sub>)SiO<sub>4</sub> при возбуждении в области 460 нм, проявляют люминесценцию в области 530 нм со спектром, практически идентичным ФЛ ИАГ:Ce<sup>3+</sup>. В [86] (BaSr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> люминесценция проявляется в области 540 нм. В [87] матричную структуру ZnS:Mn активировали ионами P3Э-Tb, Ce, Nd, Er, Y. Люминесценция у всех кристаллов проявляются в области 550 нм. В Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> [88] люминесценция наблюдалась в видимой области с максимумом при 560 нм. В работе [89] показано, что в системе β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4:0.0035</sub>Eu<sup>2+</sup> и α'-Sr<sub>1.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>SiO<sub>4:0.0035</sub>Eu<sup>2+</sup> наблюдается ФЛ с максимумом в области 500-550 нм.

лежит в области 560 нм. В Y<sub>0.98</sub>Bi<sub>0.02</sub> VO<sub>4</sub> [91] обнаружена люминесценция в области 542 нм при возбуждении излучением на 340 нм.

Напротив, в материалах, легированных примесью церия, спектры ФЛ могут сильно отличаться от спектров системы ИАГ:Ce<sup>3+</sup>. В работе [92] показано, что в кристалле Na<sub>3</sub>YSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:xCe<sup>3+</sup> максимум люминесценции приходится на 415-410 нм с небольшими смещениями при возбуждении на 340 нм. В системе LiCaPO4:, легированной церием [93], наблюдалась УФ люминесценция с максимумом при 380 нм.

Для существования желтой ФЛ не обязательна наличие структуры ИАГ. В наблюдается желтая родственных гранатах также полоса, аналогичная наблюдаемой в ИАГ:Се<sup>3+</sup>. Например, в работе [94] описан новый желтый люминофор на основе так называемого «замещения химической единицы». Из ИАГ:Се<sup>3+</sup> создан твердый раствор Y<sub>2</sub>BaAl<sub>4</sub>SiO<sub>12</sub>:Се<sup>3+</sup>, где многогранники YO<sub>8</sub> заменены на MO<sub>8</sub> [M = барий (Ba), кальций (Ca), магний (Mg) или стронция (Sr)] и тетраэдр AlO<sub>4</sub> одновременно замещается тетраэдром SiO<sub>4</sub>. Обнаружено, что при легировании ионами Ce<sup>3+</sup> синтезированная керамика поглощает синий свет и эффективно излучает желтый свет в спектральном диапазоне 470-700 нм. Предположено, что излучение происходит благодаря переходам от нижнего состояния Се 5d на два 4f-состояния. Система Y2BaAl4SiO12:Ce3+ использует меньше дорогих редкоземельных элементов и поэтому может быть более экономически эффективна.

Для наблюдения ФЛ в видимой области в легированных церием материалах не обязательно существование хорошей кристалличности материала. Широкая полоса ФЛ в видимой области наблюдается в стеклах, таких, как стекла на основе боратов CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием церия не выше 2 ат. % [95]. В работе [96] в стеклах состава Na<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-NaF с ионами церия как фотосенсибилизаторах обнаружена широкая полоса ФЛ в видимой области, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации церия.

В таких многокомпонентных микрокристаллах, которые получаются при синтеза системы  $Y_3Al_5O_{12}$ :Ce<sup>3+</sup>, характерно присутствие различного рода

Эти дефекты могут играть дефектов, которые вводится при синтезе. существенную роль в определении ФЛ свойств материалов, причем очевидно, что образцах дефектов керамических выше вклад В по сравнению с В работе [97] проведен сравнительный монокристалическими. анализ люминесцирующих свойств прозрачной оптической керамики Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (YAG: Ce<sup>3+</sup>) со свойствами монокристаллов и монокристаллических пленок. Было ИАГ:Ce<sup>3+</sup> керамика показано, что по свойствам оптическая ближе к монокристаллическим пленкам, в которых Y<sub>Al</sub>- антидефекты полностью отсутствуют, а не к свойствам монокристаллов этого граната с большой концентрацией Y<sub>Al</sub>- антидефектов. В то же время в спектрах люминесценции ИАГ: $Ce^{3+}$ оптической керамики наблюдаются слабые полосы излучения в диапазоне 200-470 нм, связанные с Y<sub>Al</sub>- антидефектами и заряженными кислородными вакансиями (F<sup>+</sup> и F-центрами). Люминесценция оптической керамики ИАГ:Се<sup>3+</sup> отличается значительно большим вкладом медленных компонентов в спад люминесценции Ce<sup>3+</sup> по сравнению с монокристаллами и ИАГ:Ce<sup>3+</sup> из-за участия монокристаллическими пленками антидефектов. заряженных вакансий кислорода, а также границ зерен в процессах переноса энергии от матрицы к ионам Ce<sup>3+</sup>.

Имеются несколько работ, направленных на изучение дефектов и их структуры в гранатах [98-101]. В работе [102] автор указывает, что теоретические исследования предсказывают возможность формирования в кристалле ИАГ иных фаз, например типа Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Особое внимание уделяется изучению причин структурной разупорядоченности, т.е структурным дефектам в кристаллах граната, связанных отклонениями от стехиометрии. В работе [103] изучена отклонения с стехиометрии в кристаллах алюмо-и галиевого граната. Авторы пришли к выводу, что кристаллы выращенные при высоких температурах, являются нестехиометрическими, даже когда исходные компоненты (в шихте) имеют стехиометрический состав. Отклонение от стехиометрии объясняется замещением ионов РЗЭ в разных позициях кристалла, и разницей в ионных радиусов. Авторы подчеркивают что нужно учитывать метод синтеза в исследованиях оптических, структурных и механических свойствах алюмо-галиевого граната как без примесей, так и с РЗ элементами.

## 1.4 Заключение

Проведенный краткий анализ информации о природе эффективной люминесценции в микрокристаллах на основе ИАГ:Ce<sup>3+</sup> позволяет сделать следующее заключение. Несомненно, ионы церия в структуре ИАГ играют определяющую роль в обеспечении высокой эффективности люминесценции. Однако есть основания для сомнений в том, что церий является основным центром свечения. Есть предположения о том, в процессах люминесценции собственные активную роль могут играть И дефекты кристалла. Многокомпонентные системы, которыми являются люминофоры на основе ИАГ:Се<sup>3+</sup>, являются материалами с высоким уровнем дефектности. Все существующие методы синтеза не могут обеспечить высокий уровень совершенства кристаллов. В кристаллы при синтезе всегда вводятся собственные дефекты (вакансии, ионы в междоузлиях) для компенсации различия в зарядах, размеров иона активатора. В кристаллы всегда вводятся антидефекты и компенсирующие их собственные дефекты. Концентрации антидефектов могут составлять несколько процентов.

В связи с этим представляется целесообразным изучение зависимости люминесцентных характеристик от наличия собственной дефектности. Однако, такие исследования практически невозможны. Дело в том, что все методы синтеза трудно контролируемы, так как методы сложны, реализуются при экстремально высоких температурах. Воспроизводимость результатов синтеза низка. Поэтому в настоящее время целесообразным является исследование люминесцентных характеристик люминофоров, различающихся предысторией, синтезируемых в разных условиях, разными производителями. Таким исследованиям посвящена настоящая работа. Основной целью работы является установление связи

основных характеристик люминесценции люминофоров, различающихся предысторией, с их характеристиками структуры и состава.

Для достижения этой цели необходимо проведение комплексных исследований характеристик люминесценции и материалов (люминофоров), выбранных для исследований, очевидно отличающихся технологией синтеза. Из этих соображений сформулированы задачи исследований, приведенные во введении.

# 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1. Измерения спектральных характеристик люминесценции

В спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ) образец обычно возбуждается одной длиной волны в диапазоне поглощения материала, что приводит к переходу электронов на более высокие энергетические уровни, с релаксацией на основной уровень с одновременным испусканием фотона. Спектры ФЛ не всегда соответствуют спектру поглощения поскольку часть поглощенной энергии обычно теряется из за взаимодействия с возбужденными электронами и фононами.

настоящей работе измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) В образцов люминофоров, производились при помощи флуоресцентного Eclipse спектрофотометра Cary фирмы «Аджилент» Национальной В Нанотехнологической лаборатории открытого типа (ННЛОТ) при КазНУ им.аль-Фараби (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Флуоресцентный спектрофотометр Cary Eclipse фирмы «Аджилент»

Флуоресцентный спектрофотометр Cary Eclipse фирмы «Аджилент»-был разработан с использованием новейших оптических и электронных технологии. Cary Eclipse – эффективный точный прибор который имеет следующие преимущества: разнообразие в режимах иземерения, низкие затраты, высокий срок службы лампы, прибор позволяет получить самые достоверные результаты, возможность работать без кювет, дополнительный волоконно-оптический зонд позволяет в несколько раз сократить время анализа при сохранении точности, за счет чего облегчается рабочий процесс. Внутреннее устройство прибора изображены на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Внутренне устройство флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse

В спектрофлуориметре источником света служит импульсная ксеноновая лампа. Высокая чувствительность во всем диапазоне длин волн достигнута за счет использования оригинальной высокоинтенсивной импульсной ксеноновой лампы, дифракционной решетки с оптимальными значениями угла дисперсии и особых покрытий. Светочувствительные образцы не подвергаются длительному воздействию света, так как ксеноновая лампа дает импульс только в момент получения очередных данных. Чувствительность в расширенном диапазоне

осуществляется благодаря ФЭУ. Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) с повышенной чувствительностью к красному позволяет добиваться высокой чувствительности на длинах волн до 900 нм без ухудшения характеристик в УФ диапазоне. Прибор Cary Eclipse занимает по длине лабораторного стола всего 600 мм. Имеет высокую скорость считывания спектра. Продолжительность считывания спектра по всему диапазону — менее трех секунд. Конструкция привода монохроматора прибора Cary Eclipse обеспечивает скорость считывания спектра 24 000 нм/мин без смещения пиков.

Решетка перемещается только при отключенной лампе, т.е. измерения производятся в режиме «перемещение – остановка –импульс». В процессе снятия данных длина волны не изменяется. Если образец не помещается в отсек для образцов или оператору удобнее работать при открытом отсеке, крышку можно Уникальная импульсная не закрывать. ксеноновая лампа И тщательно Cary продуманная схема обработки сигнала придают Eclipse слабую чувствительность к внешней засветке.

В приборе используется дифракционные решетки 30 х 35 мм, 120 линий/мм. Оптический диапазон возбуждения и эмиссии составляет от 190-1100 нм. Выделяемая щелью спектральная область может изменяться дискретно в пределах 1.5, 2.5, 5, 10 нм.

Отношение сигнал-шум. Режим измерения отношения сигнал-шум — еще одна особенность, отличающая приборы «Аджилент» Сату от всех аналогов. он позволяет регулировать уровень прецизионности в ходе всего анализа. Особенно полезно это для объектов, интенсивность флуоресцентного излучения которых сильно зависит от длины волны. Наличие этого режима позволяет сократить более чем вдвое продолжительность считывания спектра. Прибор автоматически увеличивает скорость считывания на участках с высокой интенсивностью излучения и уменьшает — на участках с низкой интенсивностью [104].

На рисунке 2.3 приведен для примера спектр фотолюминесценции люминофора YAG:Се при возбуждении излучением импульсной ксеноновой лампы на 340 нм измеренные на Cary Eclipse.


Рисунок 2.3 – Пример спектра фотолюминесценции образца YAG:Се при возбуждении на 340 нм

Точность измерения интенсивности ФЛ во многом зависит от точности Регистрация ΦЛ В приборе Eclipse юстировки. Cary происходит при перпендикулярном расположении падающего излучения возбуждения и регистрируемого излучения ФЛ (см. рисунок 2.2). Поэтому необходимо обеспечить такое расположение образца в отсеке для образцов, чтобы поверхность образца находилась в точке пересечения падающего и регистрируемого лучей. Юстировка обеспечивается путем передвижения образца вдоль оптического рельса, на котором расположен держатель образцов. Особенно критично правильное расположение образца при малой входной щели регистрирующего спектрометра. Опытным путем было определено, что при оптимальной юстировке интенсивность контрольного образца, снятого в разное время, не отличалась более чем на 5%.

Максимальная точность выставления длины волны в приборе Cary Eclipse составляет 0.15 нм. Специальной процедуры градуировки по интенсивности ФЛ, биолюминесценции или хемилюминесценции не предусмотрено.

#### 2.2. Измерения кинетических характеристик люминесценции

Для измерений кинетических характеристик затухания люминесценции люминофоров использовался стенд на основе двух скрещенных монохроматоров МДР-204. В качестве источника возбуждения использовался светодиод (чип) с  $\lambda_{воз6} = 452$  нм. Длительность импульса излучения чипа при импульсном питании составляла 70 нс. Регистрация люминесценции осуществлялась через монохроматор МДР-204 ФЭУ «Нататаtsu h10720-20» осциллографом Tektronix DPO-3033. На рисунке 2.4 приведен общий вид стенда для исследования кинетики затухания.



Рисунок 2.4 – Стенд для исследования характеристик фотолюминесценции

Стенд может использоваться для изучения спектров возбуждения и люминесценции. Для возбуждения люминесценции стенд содержит источники света: ОЛКс-150, ДДС-30, КГМ-20, импульсный светодиод с  $\lambda$ =362 нм, 400-460 нм с длительностью импульса 70÷100 нс. Монохроматор МДР-204 предназначен для работы в спектральном диапозоне излучения от 190 до 5000 нм, с дифракционными решетками 1200 штр./мм -200÷1200 нм, 600 штр./мм -380 - 2500 нм, 300 штр./мм - 760 - 5000 нм. Обратная линейная дисперсия прибора составляет с решеткой 1200 штр./мм-2.6 нм/мм, 600 штр./мм -5.2 нм/мм, 300 штр./мм.

На рисунке 2.5 приведены для примера в полулогарифмическом виде результаты измерения кинетических кривых затухания люминесценции люминофора СДЛ- 2700 в максимуме полосы на 565 nm. Использованная система позволяет определять характеристики кинетических кривых затухания, амплитуду и характеристическое время в соответствии с формулой:

$$I = A_1 exp(-t / \tau_1) + A_2 exp(-t / \tau_2) + A_3 exp(-t / \tau_3) + \dots$$

где A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> ... обозначают соответствующие амплитудные значения интенсивности в относительных единицах, τ<sub>1</sub>, τ<sub>2</sub>, τ<sub>3</sub>-...характеристические времена затухания люминесценции. Над рисунком 2.5 приведены эти значения, время – в мкс.



Рисунок 2.5 – Пример кинетики затухания люминофора СДЛ-2700–2016 при возбуждении светодиодом с λmax = 460 нм и потоком 172,7 мкВт/см<sup>2</sup>.

Длительность импульса возбуждения 70 нс

# 2.3 Энергетическая эффективность (выход) излучения люминофора

Радиационные (излучательные) переходы из возбужденного состояния в основное состояние не является единственной возможностью для завершения процесса, то есть в системе могут происходить переходы без излучения. Безызлучательные процессы всегда сопровождают радиационные процессы.

Поскольку одно из самых важных требований к люминесцентному материалу является высокая эффективность преобразования излучения, необходимо, чтобы в материале излучательные процессы имели гораздо более высокую вероятность, чем безызлучательные. Вся энергия, поглощенная материалом, который не излучается как люминесценция диссипирует в кристаллической решетке. Поэтому, необходимо уменьшить те безвозвратные процессы, которые проявляются вместе с излучательными процессами [55].

Эффективность фотолюминесценции характеризуется квантовыми и энергетическими выходами люминесценции, или квантовой и энергетической эффективностью преобразования.

Под квантовым выходом  $\eta_{\rm KB}$  понимается отношение числа квантов излучения к числу поглощенных квантов. Под энергетическим выходом излучения  $\eta_3$  понимается отношение величины потока излучения к величине потока возбуждения. Квантовый выход  $\eta_{\rm KB}$  и энергетический выход излучения  $\eta_3$  для монохроматических связаны следующим образом:

$$\eta_{\rm KB} = \frac{n_{\rm KB,I}}{n_{\rm KB,B}} \tag{2.1}$$

$$\eta_{\mathfrak{B}} = \frac{\Phi_{\pi}}{\Phi_{B}} = \frac{n_{\mathrm{KB},\pi}}{n_{\mathrm{KB},B}} \frac{h\nu_{\mathrm{KB},\pi}}{h\nu_{\mathrm{KB},B}} = \frac{n_{\mathrm{KB},\pi}}{n_{\mathrm{KB},B}} \frac{\lambda_{B}}{\lambda_{\pi}} = \eta_{\mathrm{KB}} \frac{\lambda_{B}}{\lambda_{\pi}}$$
(2.2)

 $\Phi_{n}$  и  $\Phi_{B}$  – потоки люминесценции и возбуждения, где  $n_{KB,n}$  и  $n_{KB,B}$  – число квантов люминесценции (или возбуждения), излучаемых (поглощаемых) люминофором в единицу времени;  $hv_{KB,n}$  и  $hv_{KB,B}$  энергия квантов люминесценции и возбуждения соответственно.

Квантовый выход характеризует соотношение между излучательными и безызлучательными процессами. Энергетический выход зависит не только от потерь на безызлучательные процессы. Преобразование излучение необходимо для изменения спектра, и, следовательно, сопроваждается изменением энергии кванта (длины волны). Поэтому энергетический выход характеризуется не только эффективностью процессов возбуждения и излучения, но и разницей в энергии квантов возбуждения, излучения. Обычно возбуждение люминофора осуществляется не монохроматическим излучением, а в некотором спектральном диапазоне. Также и люминесценция обычно происходит в спектральном диапазоне, характерным для данного люминофора.

Тогда выражения (2.1) и (2.2) принимает вид:

$$\eta_{\rm KB} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} n_{\lambda \rm KB,\Lambda}}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} n_{\lambda \rm KB,B}} \frac{d\lambda}{d\lambda}$$
(2.3)

$$\eta_{\mathfrak{H}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} n_{\lambda_{\text{KB},\Lambda}} \frac{1}{\lambda_{\Lambda}} d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} n_{\lambda_{\text{KB},B}} \frac{1}{\lambda_{R}} d\lambda}$$
(2.4)

где  $n_{\lambda \text{кв.л}}$  и  $n_{\lambda \text{кв.в}}$  – спектральные плотности числа квантов при длине волны  $\lambda_{\pi}$  и  $\lambda_{B}$  в единице времени,  $\lambda_{1}...\lambda_{4}$  – границы спектров возбуждения и люминесценции. Спектральная плотность числа квантов – число квантов при длине волны  $\lambda$  в единичном спектральном интервале.

Потоки излучения и люминесценции распространяются в пространстве сложным образом. Поэтому для измерений потоков используется интегрирующий фотометрический шар.

Измерения интегральной эффективности осуществлялось с использованием интегрирующей фотометрического шара с отверстими для установки образца, источника возбуждения. Для возбуждения использовался чип, генерирующий излучение с плотностью потока 16700 мкВт/см<sup>2</sup> в полосе на  $\lambda_{max} = 447$  нм в плоскости размещения люминофора. Измерение интенсивности излучения в плоскости выходного отверстия шара, равной интегральной энергетической освещенности Е., осуществлялось с использованием калиброванного спектрофотометра AvaSpec-ULS3648. Спектрофотометр отражает на дисплее связанного с ним ноутбука спектр излучения в виде зависимости спектральной плотности излучения от длины волны в мкВт/нм и интегральное значение потока во всей измеряемой области спектра. Выполнялись два измерения: измерялся полный спектр энергетической освещенности в плоскости поверхности шара и ее интегральное по спектру значение Е<sub>шп</sub>, затем то же, но через светофильтр ЖС 18. В первом случае измерялась энергетическая освещенность поверхности шара

излучением чипа и люминофора, во втором –только люминофором - Е<sub>л</sub>. Энергетическая освещенность поверхности шара связана с потоком источника излучениия соотношением (2.5):

$$\mathcal{E}_{\mathrm{IIIII}} = \frac{1}{4\pi r^2} \Phi_{\mathrm{III}} \frac{\rho}{1-\rho} \tag{2.5}$$

$$E_{\pi} = \frac{1}{4\pi r^2} \Phi_{\pi} \frac{\rho}{1-\rho}$$
(2.6)

Коэффициент отражения  $\rho$  внутренней поверхности шара есть величина постоянная в области спектра 420-600 нм. В этой области измеряются потоки излучения чипа и люминофора. Из (2.5), (2.6) следует, что

$$\eta_{\Im} = \frac{\Phi_{\pi}}{\Phi_{B}} = \frac{\Phi_{\pi}}{\Phi - \Phi_{\pi}} = \frac{E_{\pi} 4\pi r^{2} \frac{1 - \rho}{\rho}}{E_{\mu \pi} 4\pi r^{2} \frac{1 - \rho}{\rho} - E_{\pi} 4\pi r^{2} \frac{1 - \rho}{\rho}} = \frac{E_{\pi}}{E_{\mu \pi} - E_{\pi}}$$
(2.7)

Для измерений подготавливались образцы, вид которых представлен на рисунке 2.7



Рисунок 2.6 – Образцы люминофоров для проведения исследований



Рисунок 2.7 – Общий вид стенда для измерения интегральной спектральной эффективности излучения

Образцы подготавливались таким образом чтобы площадь поверхности была ~1 см<sup>2</sup>. Люминофор с постоянно одинаковыми размерами площади помещался в фотометрический шар. Слой люминофора в кювете составляет 250 мкм. Кювета с люминофором накрывалась стеклом марки КУ-10. Предварительно были промерены спектры отражения и пропускания данных стекол. По результатам измерений стекла были ручной обработкой приведены к одинаковым спектральным коэффициентам пропускания и отражения.

эффективности Для корректного определения люминофоров, были спектральные коэффициенты отражения люминофоров методом измерены сравнения с эталонным стеклом МС-20 и спектры пропусканий стекол. С учетом погрешностей измерений характеристик отражения, поглощения общая погрешность не превышает 6%. На рисунке 2.8 представлены результаты измерения потоков, полученные для одного из люминофоров СДЛ.



Рисунок 2.8 – Спектры измерения потоков. 1- полный поток диода, 2-поток диода на образце, 3-поток диода с образцом, 4-поток отраженный от образца, 5-рассеянный поток от диода

При измерениях обычно использовались следующие режимы питания: ток 300мА, напряжение - 3В.

На рисунках 2.9 и 2.10 приведены спектры излучения диода, люминофора и СД



Рисунок 2.9 – Спектры излучения диода (1) с люминофором (2)



Рисунок 2.10 – Спектр излучения полного потока диода (a), полный поток люминофора (b)

## 2.4. Образцы для исследований и методы исследования их структуры и состава

## 2.4.1. Обоснование выбора люминофоров

В настоящее время все подходы к проблемам создания эффективных люминофоров основываются на большом опыте изучения люминесценции простых кристаллов: щелочно-галоидных кристаллов с активаторами, кристаллов оксидов и фторидов металлов с собственными дефектами решетки и активаторами. Энергия возбуждения в них поглощается матрицей или активатором, соактиватором, затем эта энергия передается центру свечения, на котором в результате спонтанного перехода происходит излучение нужного кванта. Очевидно, что в таких сложных системах как люминофоры должны быть количественные и качественные отличия в совокупности этих процессов. Люминофоры для СД представляют собою сложные многокомпонентные соединения, синтез которых проводится с использованием технологий, допускающих введение дефектов различной природы в больших концентрациях и не связанных с элементным составом.

Все люминофоры для СД являются сложными по составу и структуре. Наиболее распространенные и эффективные в настоящее время люминофоры для белых СД, люминофоры на основе ИАГ с активаторами, получаются в результате синтеза из окислов алюминия, иттрия, гадолиния, церия в качестве активатора, соактиваторов, модификаторов. Возможно изменение цветовых характеристик люминесценции в люминофорах на основе ИАГ путем введения ионов редких земель, щелочноземельных. Люминофоры на основе ИАГ являются наиболее изученными, имеется много опубликованной информации по их свойствам, хотя природа процессов в них при возбуждении, структура центров свечения изучены крайне мало. Обычно в статьях описывается совокупность свойств новых синтезированных материалов. Практически нет работ, в которых сопоставлялись результаты исследований люминесценции люминофоров. Синтезированных в разных условиях.

Синтез люминофоров производится обычно с использованием технологий с применением высоких температур. В технологиях, использующих методы твердофазных реакций шихта нагревается до температур 1500 – 1600 <sup>0</sup>C [105, 106]. В технологиях, основанных на золь-гельных методах, для получения кристаллической фазы проводится отжиг до температур 1000 - 1400 <sup>0</sup>C [107]. Очевидно, синтез многокомпонентных составов при высоких температурах, когда возможно испарение компонентов состава с низкими температурами плавления и кипения, трудно контролируемый. Состав и структура люминофоров, получаемых

45

при синтезе, может заметно изменяться от серии к серии. Для примера ниже в таблице представлена информация о составе люминофора AWB2, который выпускается известной фирмой Billion Light Co., Ltd, Taipei County, Taiwan (R.O.C.). Фирма дорожит своей репутацией и дает объективную оценку своей продукции. Как следует из таблицы, гарантируемый состав люминофора может меняться в пределах нескольких процентов.

Component	Compound, %
Al	16.82~17.26
Ce	1.527~3.976
Gd	33.48~40.01
0	31.92~32.75
Pr	0.156~0.407
Y	9.239~13.25

Таблица 2.1 – Состав люминофора AWB2

Из сказанного выше следует объяснение причин трудности выяснения природы процессов, обусловливающих трансформацию излучения люминофором. физических протекающих Для исследования процессов, В люминофоре закономерностей, свойств необходимо установление зависимостей люминесценции от многих факторов: состава, структуры, дефектности. Но конечный результат синтеза: состав, структура, дефектность, определяется в основном технологическими, слабо контролируемыми процессами. Как видно из представленной таблицы даже элементный состав при одной технологии синтеза люминофора меняется в широких пределах от одной партии к другой. Поэтому свойств установление зависимостей люминесценции ОТ характеристик люминофора является сложной проблемой. Этим объясняется слабая изученность протекающих в люминофорах процессов при возбуждении.

Нами использован следующий подход к изучению люминофоров. Нужно взять люминофоры разных производителей с близкими по составу и излучательным свойствам. Изучить основные характеристики полученных образцов выбранных люминофоров: состав, морфологию, структуру. Получить информацию о характеристиках приготовленных для исследований конкретных образцов. Затем сопоставить измеренные люминесцентные свойства образцов люминофоров с полученными конкретно для них характеристиками. При использовании такого подхода исключается возможность зависимости свойств люминесценции от разброса характеристик люминофоров одного типа.

Для исследований нами выбраны серии образцов известных фирм, поставляющих люминофоры производителям СД: НПО «Платан» (Москва, РФ), Billion Light Co., Ltd (Taipei County, Taiwan), холдингом «ИНКОТЕКС» (Москва, РФ) и «Fultor Enterprises Co. Ltd» (Dalian, China). Конкретный перечень выбранных образцов люминофоров приведен в главах 3 и 4 при описании их характеристик.

Отдельные эксперименты были выполнены с использованием силикатных и нитридных люминофоров с целью поиска аналогий в процессах преобразования энергии.

Все исследованные люминофоры были приготовлены твердофазными методами синтеза. После синтеза люминофоры отжигались при температурах 1500-1600<sup>0</sup> С. Но синтез разных люминофоров, или по крайней мере группы люминофоров, проводился в несколько различающихся условиях. Различались по качеству исходные составы – поставщики сырья были разными. Твердотельный синтез люминофоров, особенно тепловые режимы синтеза и отжига были отличающимися. К сожалению точные регламенты синтеза люминофоров неизвестны: синтезом занимается много фирм, которые конкурируют друг с другом.

## 2.4.2. Исследование морфологии люминофоров

Морфология люминофоров изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta3D 200i (FEI Company, США). СЭМ предназначен для анализа структуры и текстуры материалов. В системе используется поток электронов с ускоряющим напряжением от 200 V до 30 kV. Благодаря малой длине волны электронов, а также постоянно совершенствующимся системам магнитных линз, современные электронный микроскоп обладают субнанометровым разрешением. Пространственное разрешение в режиме высокого вакуума может достигать 2,5 нм. Скорость сканирования 100нс-10мс (1024\*860). Диаметр пучка 0,4 нм.

Внешний вид электронного микроскопа Quanta 3D 200i показан на рисунке 2.11. Исследуемый образец помещался на держателе в рабочей области вакуумной камеры электронного микроскопа. В микроскопе имеется система фокусировки, которая позволяет сфокусировать поток излучения на образце.



Рисунок 2.11 – Сканирующий электронный микроскоп Quanta 3D 200i

Система оснащена 3-мя детекторами вторичных электронов SE ETD, обратно рассеяных BSE и детектор для энергодисперсионного анализа EDS способных функционировать во всех вакуумных режимах с возможностью аппаратного переключения между режимами при изменении давления в камере образцов. Пример результатов измерения морфологии люминофора приведен на рисунке 2.12



Рисунок 2.12 – Морфология порошков ИАГ люминофора серии СДЛ 3300 при разных увеличениях (20 мкм, 50 мкм, 200 мкм)

## 2.4.3. Элементный состав исследуемых люминофоров

Микроскоп Quanta 3D 200i снабжен встроенной системой энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа (EDAX). Диапазон определяемых элементов - B÷U. Разрешение по энергии - 132 эВ (Mn K<sub> $\alpha$ </sub>). Порошок люминофора размещался на держателе в рабочей области вакуумной камеры электронного микроскопа. Фокусированный поток рентгеновского излучения инициировал фотоэмиссию электронов всех элементов, имеющихся в люминофоре. Измерялся спектр фотоэмиссии, положение пиков в спектре является характеристикой вида элемента, интенсивность пика пропорциональна атомной концентрации элементов в образце.

Информация о составе отражается на дисплее и сохраняется в памяти в приведенном ниже виде.

Измерения элементного состава описанным методом имеет ряд недостатков. Метод позволяет хорошо определять состав основных элементов, но имеет низкую точность измерения состава элементов, вводимых для модификации, активации. Дело в том, что фотоэмиссия электронов элементов состава происходит только с малых глубин кристаллов. Поэтому определяется состав только с близкого к поверхности объема. Еще сложнее ситуация с определением состава в порошках люминофора. Относительные количества элементов активаторов, модификаторов в микро - и нанокристаллах могут сильно различаться. Это следствие сложной технологии синтеза люминофоров. Поэтому точность их определения недостаточна. В частности, как это будет показано в главе 3, в некоторых люминофорах наличие церия не обнаружено по крайней мере в пределах ошибки измерений (ширины шумовой дорожки). Однако церий во всех исследованных материалах есть (вводился в шихту для активации в виде оксида церия намеренно). На рисунке 2.13 представлены примеры результатов измерений элементного состава люминофора СД 3300



Рисунок 2.13 – Элементный энергодисперсионный анализ примерных образцов люминофоров (люминофор СДЛ 3300)

## 2.4.4 Рентгенофазовый анализ структуры

**ДРОН-7 Буревестник.** Измерения структуры люминофоров проводились в лаборатории КазНУ им.аль-Фараби, на рентгеновском дифрактометре. Общий вид дифрактометра ДРОН-7 показан на рисунке 2.14.



Рисунок 2.14 – Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7, Буревестник

Независимое управление 2 θ и θ поворотами позволяет использовать прибор в иследованиях кристаллов. Диапазоны углов сканирования 2θ от -100 до 165 град., θ -от -180 до 180 град. По системе регистрации скорость счета до 500 000 имп/с. Режимы сканирования пошаговый, непрерывный. Скорость сканирования от 0.1 до 50 град/мин. Высоковольтный источник обеспечивает стабилизированное питаниея: напряжение 0-60 кВ, ток 0-80 мА, мощность 3 кВт.

Пример дифрактограммы приведен на рисунке 2.15.



Рисунок 2.15 – Дифрактограмма образца люминофора серии СДЛ 5000

#### 2.4.5. Элементный анализ состава

Спектроскан «МАКС». Спектроскан Макс G относится к аналитическому оборудованию, приборам для химического анализа. Спектроскан Макс GF1E предназначен для определения содержания химических элементов в различных веществах, находящихся в твердом, порошкообразном или растворенном состояниях, а также нанесенных на поверхности и осажденных на фильтры.

Принцип действия спектрометра Спектроскан Макс G основан на возбуждении химических элементов и регистрации их характеристического излучения, интенсивность которого зависит от количественного содержания элементов в анализируемом объекте. Источником возбуждения в спектрометре Спектроскан Макс G является маломощная рентгеновская трубка, генерирующая электромагнитное излучение рентгеновского диапазона. Характеристическое излучение определяемых элементов выделяется из вторичного излучения образца кристалл-анализатором регистрируется с помощью пропорционального И счетчика. Спектрометр Спектроскан Макс G содержит дополнительно один энергодисперсионный канал, настроенный для определения характеристического излучения одного элемента из диапазона от Са (20) до U (94) с помощью отдельного пропорционального счетчика. Спектрометр Спектроскан Макс GF1E полностью управляется компьютером. Результаты выводятся на дисплей и сохраняются в памяти компьютера. На рисунке 2.16 показан общий вид спектрометра Спектроскан Макс GF1E.



Рисунок 2.16 – Спектрометр Спектроскан Макс GF1E

Способ выделения линий спектра - дифракция на кристалле с последующим сканированием спектра, для легких элементов - пропорциональные счётчики с селективными рентгеновскими фильтрами. Рентгенооптическая схема - по Иоганссону. Энергетическое разрешение на линии Fe Ka составляет 14–20 миллиангстрем (45–65 эВ).

Анализируемые образцы могут быть твердыми (диаметр-20 мм, толщина – до 12 мм, диаметр – 40 мм, толщина – до 35 мм), порошковыми, жидкими. Пределы допускаемой дополнительной аппаратурной погрешности при изменении температуры окружающего воздуха на каждые 10  $^{\circ}$ C в рабочем диапазоне температур %: ±0,5.

Максимальное напряжение на аноде рентгеновской трубки составляет 40 кВ. Мощность рентгеновской трубки не превышает 4 Вт. Материал анода рентгеновской трубки - Си, материал кристалл-анализатора - фтористый литий LiF, ориентированный по кристаллографическим плоскостям (200) (220), графит. Спектрометр Спектроскан Макс G является радиационно безопасным прибором и освобождён от регламентации по радиационному фактору.

## 3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

## 3.1. Состав исследуемых люминофоров

В настоящей главе изложены результаты обследования характеристик выбранных для исследований промышленных люминофоров. Как указывалось в главе 2 для исследований выбраны люминофоры в основном из группы YAG:Ce<sup>3+</sup>, синтезированные компанией, НПО «Платан» (Москва, РФ), «Billion Light Co., Ltd» (Taipei County, Taiwan), «Fultor Enterprises Co. Ltd» (Dalian, China). Целью проведения обследования было создание базы данных о характеристиках конкретных образцов, выбранных люминофоров, поскольку каждый тип люминофора характеризуется диапазоном этих характеристик. Полученная база данных, предполагается, будет использована для установления закономерностей, связей свойств люминесценции люминофоров с их характеристиками. Ниже представлены результаты исследований элементного состава, морфологии, структуры конкретных образцов люминофоров, указанных в таблицах, описаниях.

Были сделаны энергодисперсионные анализы люминофоров на основе YAG:Ce<sup>3+</sup> для определения элементного состава образцов и процентного содержания основных элементов входящий в состав, в атомных и в молярных процентных содержаниях.

Исследования были выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI Company, США) с использованием приставки для элементного анализа энергодисперсионным методом. Описание СЭМ и методы изложены в главе 2. Результаты исследований элементного состава после компьютерной обработки представлялись в виде энергодисперсионных спектров и таблиц с указанием элементного состава. Примеры представления результатов исследований показаны на рисунке 3.1.

Все исследованные люминофоры имеют большой разброс по составу. В YAG:Ce<sup>3+</sup> люминофорах доминирующими элементами являются Y, Al, O, Ce, Gd. Нетрудно видеть, что соотношение содержания элементов Y, Al, O, Ce, Gd в

различных люминофорах различно. В некоторых люминофорах есть и другие РЗЭ в малых количествах (концентрациях).



Рисунок 3.1 – Энергодисперсионные спектры указанных на рисунке люминофоров и их элементный состав

Из энергетических спектров видно, что полуширина линий в спектрах обясняется эмитированных электронов отличаются. Это тем. что при взаимодействии электронов с детектором, электрон расходует свою энергию в основном на формирование полезного сигнала, однако часть энергии может расходоваться на различного рода неупругие взаимодействия, в результате чего будет наблюдаться разброс отдельных импульсов по энергии. Поэтому полуширина линии даже для моноэнергетических электронов будет сильно зависеть от таких шумовых потерь энергии.

Во всех исследованных ИАГ люминофоров выделяются линии Al на ~1,5 эВ, кислорода O на ~0,5 эВ, Gd на ~ 6 эВ, Y~ 2эВ, выше ~4 эВ проявляется церий. Число квантов излучения больше у Al, чем у остальных элементов.

Энергодисперсионный элементный анализ на СЭМ использует в качестве источника возбуждения электронов с энергией 14 кэВ. Пробег таких электронов в твердом теле не превышает 10 нм. Следовательно, элементный анализ на СЭМ позволяет определить состав только в близкой к поверхности области.

Результаты определения элементного состава исследованных ИАГ – люминофоров обобщены в таблице 3.1. Все перечисленные в таблице 3.1. люминофоры имеют в своем составе преимущественно Y, Al, O.

В некоторых люминофорах (СДЛ 5000, СДЛ 3000) в составе имеется в больших концентрациях, около 10% Ga. Во многих люминофорах содержится Gd с концентрациями от 0,77 до 19,13 ат.%. Элементный состав образцов исследованных люминофоров очень сильно различается. Например, концентрации Y в составе разных образцов изменяются от 2,46 до 17,36 ат.%, Al – от 1,67 до 31,53 ат.%, Gd – от 0 до 19,13 ат.%. Значительно изменяется от образца к образцу соотношение элементов в составе люминофоров. Таким образом, выбранные образцы люминофоров существенно различаются своими составами, что может быть использовано для выявления связи люминесцентных свойств люминофоров с их составом.

N⁰	Люминофор	Y	Al	Ga	0	Gd	Ce
люмин							
офора							
1	СДЛ 5000	17.36	24.75	9.14	48.75		
2	СДЛ 5100	7.39	25.86		57.61	6.99	1.51
3	СДЛ 2345	11.73	5.47		54.26		
4	СДЛ 4100	13.74	31.53		54.73		
5	СДЛ 3000	15.91	21.27	11.78	51.04		
6	СДЛ 3300	8.87	27.60		53.31	10.22	
7	СДЛ 2466	14.36	28.35		53.27	4.02	
8	СДЛ 3400	9.10	27.72		57.57	5.06	0.56
9	СДЛ 2700-2015	2.46	27.79		51.97	17.78	
10	СДЛ 2700-2016	3.49	24.56		52.81	19.13	
11	СДЛ 3500-2015	10.83	27.45		57.28	3.42	1.01
12	СДЛ 3500-2016	11.71	29.94		51.30	6.80	0.25
13	СДЛ 4000-2015	14.71	30.97		49.43	3.02	1.86
14	СДЛ 4000-2016	13.79	26.00		57.32	2.45	0.44
15	MG 633	12.98	27.76		56.69		1.90
16	MG 397	12.46	26.77		60.77		
17	MG 558	12.76	27.78		58.70	0.77	
18	MG 571	12.50	28.27		59.27		
19	MG 562	13.35	27.10		59.55		
20	L 2083	10.46	4.40		45.72		0.27
21	L 2082	10.04	25.25		62.98	1.73	
22	L 2086	11.37	27.97		56.19	4.46	
23	GD 273	9.83	25.54		59.79	4.16	0.68
24	AWS 5	12.32	25.04		61.09		
25	AWB3	6.42	28.18		56.72	7.98	0.70
26	FL 5049	4.61	26.09		54.73	11.66	2.90
27	LEUD 560	10.55	23.73		60.99	3.53	1.20

Таблица 3.1 – Элементный состав исследованных люминофоров

Приведенные в таблице 3.1. сведения об элементном составе образцов заметно отличаются от представляемых в паспортных данных по типам люминофоров. Но в целом тенденции соотношений составов подобны. Во всех исследованных люминофорах в соответствии с паспортными данными по шихте содержится церий. В таблице 3.1 приведены только основные элементы состава. В некоторых люминофорах содержатся и другие элементы.

Среди исследованных ИАГ люминофоров имеются люминофоры, где отсутствует церий. Это объясняется тем, что чувствительность наших измерении не позволяет определить наличие церия, так как его концентрация очень мала. Отметим, что люминофор AWS 5 содержит кроме указанного в таблице 1.55 % Еu, СДЛ 2345 в составе 12% Mg, 3% F, СДЛ 1000 около 14 % Sr, 16 % C, 0.67 % Ba, L 2083 13% F, 9% Mg, 3% Ba.

Для определения элементного состава образцов нами использовался также энергодисперсионный анализ образцов с возбужденным рентгеновским излучением с энергией 40 кэВ. Результаты элементного анализа ряда люминофоров представлены на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – Спектры элементного анализа указанных на рисунке люминофоров

Результаты анализа представляются в виде спектра эмитированных При возбуждении элементами электронов. рентгеновским излучением использованной техникой невозможен анализ легких элементов, Al в частности. Линия иттрия приходится на край возможного диапазона спектра, поэтому анализ позволяет лишь показать его наличие. Но можно хорошо оценивать наличие Gd, Се, Еи, элементов, часто встречающихся в составе люминофоров. Эти элементы есть в составе многих люминофоров, что показано на примере приведенных на рисунке 3.2 спектров. Можно сопоставить соотношение концентраций Gd, Ce, Eu в нескольких люминофорах, определенных методами энергодисперсионного анализа при разных способах возбуждения. Для люминофора AWS 5 отношение концентраций Gd/Ce составляет 0.5, Eu/Gd-5.0 при рентгеновском возбуждении, тогда как при электронном возбуждении наличие гадолиния не обнаружено, а концентрация Eu составляет 1.55 вес. %. В люминофоре L 2083 при электронном возбуждении Gd не обнаруживается, есть 0.27 вес. % Се, при рентгеновском возбуждении в люминофоре обнаруживается Gd много больше, чем Ce. Gd обнаружен в большом количестве в MG 397 при рентгеновском возбуждении и не найден при электронном. То же, хотя и с меньшим различием выявлено для СДЛ 2345.

Таким образом, результаты элементного анализа состава люминофоров, определенных при разных способах возбуждения сильно отличаются. Объясняется это различием глубины проникновения электронов с энергией 14 кэВ и рентгеновских лучей с энергией 40 кэВ.

Из этого следует, что элементный состав исследованных образцов люминофоров различается у поверхности и в объеме. Все люминофоры, как будет показано ниже, представляют собою порошки из мелких кристаллических гранул с размерами от 1 до 100 мкм. Поэтому рентгеновским возбуждением инициируется эмиссия электронов из всего объема, тогда как на СЭМ лишь со слоя толщины не более 10 нм.

Это заключение представляется существенным. Нужно учитывать неоднородность распределения элементного состава, а значит и центров свечения,

сенсибилизаторов по глубине микрокристалла. Неоднородность распределения элементов состава по глубине должна сказываться на поглощении энергии возбуждения по глубине, совокупности процессов, обеспечивающих эффективность люминесценции. Заключение о различие элементного состава по глубине микрокристалла позволяет высказать предположение о том, что состав может заметно различаться в разных микрокристаллах люминофора одного типа и одной партии. Размеры микрокристаллов в таком люминофоре существенно различаются, как это будет показано ниже. Поэтому и соотношение элементов в микрокристаллах разных размеров должно быть различным.

Следует подчеркнуть, что кроме различия в элементном составе люминофоров имеется разница и в структуре кристаллов. Для таких многокомпонентных кристаллов как ИАГ люминофоры характерно взаимное замещение ионов металла в решетке с образованием антидефектов. Около 6% ионов Ce<sup>3+</sup> имеют в окружении дефект перестановки типа  $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ , а 1.5% сочетаются с дефектом  $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$  [82, 108]. Поэтому с изменением соотношения между количеством катионов изменяется и дефектность с отклонением от стехиометрии, вводится дополнительная дефектность.

Проведенный анализ результатов исследования выбранных люминофоров приводит к следующим выводам. Все изученные люминофоры можно разделить на две основные группы:

1. Содержащие Gd, который вводится для замещения иттрия;

2. Не содержащие Gd.

Все люминофоры имеют различие в соотношении ионов металла. Это свидетельствует о том, что во всех исследованных люминофорах имеет место высокая степень нестехиометрии и, следовательно, высокая концентрация дефектов собственных и вводимых при синтезе неконтролируемых примесей. Очевидно, что в кристалле должны быть дефекты для компенсации разного рода локальных напряжений, обусловленных нестехиометрией.

## 3.2. Морфология люминофоров

Известно, что поверхность кристаллов люминофоров представляет собой довольно сложную систему, отражающую структуру кристалла, может иметь и неоднородности. Поверхность крупным дефектом структурные является кристалла, и влияет на совокупность процессов, инициируемых внешним воздействием в кристалле. Люминофоры представляют собою порошки из кристаллов микронных размеров, поэтому общая площадь поверхности люминофора велика. Состояние поверхности может сказываться на процессах в кристаллах. Поэтому необходима информация о состоянии, виде поверхности для выявления влияния поверхности на процессы в кристалле при возбуждении, на характерстики люминесценции, на поглащение энергии возбуждения. Поверхностные структурные неоднородности кристалла люминофора связаны с технологией синтеза получения люминофоров.

Синтез люминофоров на основе ИАГ представляет собою совокупность технологических процессов, в том числе высокотемпературных. В результате синтеза получаются порошки с сильно различающимися характеристиками, состоянием поверхностей микрокристаллов, их размерами [109-112]. Морфология порошков люминофоров может существенно различаться не только для изготовленных различными фирмами, но и изготовленных по одной технлогии в одной фирме. Небольшие вариации условий синтеза приводят к значительным В изменениям морфологии. связи с ЭТИМ с целью выявления связи люминесценции с морфологией нами были проведены исследования морфологии выбранных образцов люминофоров.

С использованием сканирующего электронного микроскопа нами проведены исследования вида порошков 27 люминофоров разных изготовителей и типов. Были сделаны СЭМ снимки люминофоров с разным увеличением. На рисунке 3.3 для примера приведены наиболее характерные СЭМ снимки люминофоров с разным увеличением. Масштабы снимков указаны на рисунках.

В люминофорах серии MG 633, MG 397, MG 562, L 2083 частицы имеют размеры не более 20 мкм, тогда как в AWS 5 размеры частиц меньше. Крупные частицы составляют большую часть объема практический во всех люминофорах за исключением нескольких (о которых будет говорится ниже). Мелкие частицы имеют микронные и субмикронные размеры, которые, предполагается, не вносят вклад в излучение. Частицы люминофоров MG 633, MG 397 имеют вид чистых гранул, ограниченных плоскостями. Гранулы люминофора MG 562 и AWS 5 имеют более скругленную форму и покрыты паутинкой не вошедшего в частицы состава шихты. В процессе формирования частицы не доходят до определенного уровня совершенства. В люминофорах L 2083, СДЛ 2466 наблюдается множество не сформировавшихся в кристаллы частиц и мелких частиц субмикронных размеров. В некотором увеличении можно увидеть сглаживание микродефектов, микротрещин на поверхности. Частицы люминофоров L 2083 имеют вид гранул с тенденцией к формированию огранки. Все крупные частицы покрыты мелкими, формирующимися похожими на осколки, частицами, размеры которых колеблются от 200 нм до единиц микрон. В СДЛ 2345, СДЛ 1000 такие частицы имеют вид плавней, не имеющих характерной для кристаллов огранки. В этих люминофорах наблюдается скопление частиц. Размеры скоплений довольно большие, более 200 мкм.

Дисперсность микроразмерных кристаллитов различна в разных люминофорах.

Все люминофоры состоят из частиц, представляющие собою порошки из микрокристаллов, различающиеся степенью дисперсности, кристалличности и формой. Размер характерных структур составляет несколько микрон, максимальные размеры которых обычно не превышают 20 мкм. Некоторые люминофоры имеют различающуюся огранку что свидетельствует о разной степени кристалличности частиц в разных люминофорах.





Рисунок 3.3 – Морфология (СЭМ снимки) некоторых характерных исследуемых люминофоров разных серии

Как следует из представленных результатов исследования морфология люминофоров различается даже для приготовленных по одной технологии, но разных партий. Это хорошо видно из сопоставления СЭМ снимков люминофоров СДЛ 3500, 4000-2015/2016 годов синтеза (рисунок 3.4), изготовленных по одной технологии с одинаковым исходным составом шихты, но в разное время. Очевидно, чрезвычайно трудно обеспечить воспроизводимость морфологии.

Следует обратить внимание на то, что все исследованные люминофоры, даже имеющие в основном хорошо выраженную кристалличность, представляют собою порошки с разной степенью дисперсности. Поскольку твердофазный синтез реализуется за счет диффузионных процессов, следует ожидать, что составы отдельных зёрен, дефектность кристаллов, должны отличаться друг от друга.



Рисунок 3.4 – Морфология (СЭМ снимки) люминофоров СДЛ 3500 и 4000 разного года выпуска (2015, 2016 г.г)

## 3.3. Рентгеновский анализ структуры люминофоров

Кристаллическая структура YAG:Се граната является сложной кубической. Гранатовая структура может быть описана около 160 атомами объемо центрированной кубической элементарной решетки с пространственной группой Ia3d (объемно-центрированный) и входит в точечную группу m3m симметрии, параметр решетки которой а = 12.013 А. Решетка состоит из координационных многогранников в центре которых находятся катионы, а в вершинах ионы кислорода. Координиционные многогранники представляют собой Y<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, шестикоординированный восьмикоординированный  $A1^{3+}$ И четырехкоординированный Al<sup>3+</sup> в одном кристаллографическом составе, то есть ионы Y<sup>+3</sup> занимают додекаэдрические позиции и ионы Al<sup>3+</sup> находятся в В 2:3. октаэдрических и тетраэдрических позициях соотношении Это расположение связано с отличием радиусов ионов O<sup>-2</sup>, Y<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>. Поскольку радиусы ионов Ү<sup>3+</sup> и радиусы ионов редкоземельных элементов относительно близки между собой, трехвалентные ионы редкоземельного элемента могут замещать ионы Y<sup>3+</sup>. ҮАС обычно легируется Ce<sup>3+</sup> для применений в СД, при содержании атомного веса 0.05-10% Ce<sup>3+</sup>. Низколегированный материал (0,5-0,8%) лучше для белых светодиодов, где важно качество света. Концентрация Се<sup>3+</sup> играет очень важную роль и при росте кристалла YAG [113, 114].



Рисунок 3.5 – Пространственная структура гранатового типа Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и атомные координации в полиэдрах для разных позиции [115]

Атомы  $Y^{3+}$  занимают 24 (с) позиции  $YO_8$  в 8-кратной додакаэдрической координации, атомы  $Al^{3+}$  находятся в 16 (а) позициях  $AlO_6$  с 6-кратной октаэдрической координацией и  $AlO_4$  с 4-кратной тетраэдрической координацией. Ионы кислорода в ИАГ образуют решетку, состоящую из трех типов координационных многогранников: тетраэдров, октаэдров и додекаэдров [116]. Каждый октаэдр соединен с шестью тетраэдрами в то время как каждый тетраэдр связан с четырьмя  $AlO_6$  октаэдрами углами. Именно наличие (присутствие) этих трех различных позиции катиона, которые можно увидеть в гранатовой структуре, активированной  $Ce^{3+}$ , делает их более гибким к оптимизации люминесцентных свойств и в приминении [115].

Из-за значительного отличия ионных радиусов (Се<sup>3+</sup> и Al (6) = 0.53 A, Се<sup>3+</sup> и Y(8) = 1.02 A), такие замещения ведут к изменению межатомных расстояний, и, соответственно, к существенной деформации кристаллической решетки. В результате смещаются ионы кислорода, одновременно входящие в состав как непосредственного окружения Ce<sup>3+</sup>, так и искаженного узла (Y<sup>3+</sup> или Al<sup>3+</sup>). Это приводит к образованию неодинаковых кристаллических полей для тех ионов Ce<sup>3+</sup>, в катионном окружении которых присутствует дефектный узел АД [108].

Структурные свойства выбранных нами ИАГ люминофоров были исследованы с помошью рентгеновского дифрактометра – ДРОН-7 «Буревестник». Дифракционные пики регистрировались в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 100° с шагом съемки  $\Delta \theta$ =0.050° с экспозицией в каждой точке 1с.

Дифракционные спектры ИАГ нескольких из наиболее характерных исследованных люминофоров для примера показаны на рисунке 3.6. Отмеченные на рисунке 3.6. символами «•», «\*», « $\Delta$ » фазы соответствуют– • –Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM), \*–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\Delta$ -YAG фазам, присутствующим в структуре ИАГ. Обозначение стрелками показывает наличие дополнительных фаз, и зачеркнутыми стрелками указаны отсутствующие дифракционные пики, которые пренадлежат кристаллу ИАГ. Для сопоставления на рисунке 3.6. приведены эти же дифрактограммы вместе с измеренной в [117] дифрактограммой кристалла граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Из

анализа представленных на рисунках 3.6. и 3.7. результатов можно сделать следующие обобщения. Во всех образцах имеется характерные для гранатовой структуры (ИАГ фазы) дифракционные пики. Дифракционный пик на 67.30° наблюдается только в кристаллических фазах ИАГ. Все дифракционные пики ИАГ кристалла принадлежат к фазе ИАГ [118]. B представленных дифракционных спектрах ИАГ:Се люминофорах можно увидеть несколько отличающихся дифракционных пиков, которые соответствует другим фазам. Это YAlO<sub>3</sub> (YAP) перовскитная фаза,  $Al_2O_3$  корунд, возможно и Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM). В каждом этапе термической обработки, при увеличении температуры до достижения подходящей температуры, либо при недостаточном гомогенном перемешивании до формирования кристалла со структурой ИАГ образуются  $YAIO_3$  (YAP) перовскитная,  $Al_2O_3$  корунд возможно и Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> фазы. До температуры 900-1000  $^{0}$ С фомируется  $Y_{4}Al_{2}O_{9}$  фаза, 1100-1200  $^{0}$ С формируется YAlO<sub>3</sub> (YAP) фаза, затем выше 1400 С - 1600 <sup>0</sup>С фаза -Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [119]. На рисунке 3.6. практически во всех приведенных образцах в дифракцонных спектрах нетрудно видеть дополнительные к основной ИАГ, вышеуказанные фазы. Пик на 29,6° и 36,3°-36,5° принадлежит к Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM) фазе [120], эти же пики наблюдаются в структуре ИАГ (рисунок 3.6). У образцов СДЛ 2700 и СДЛ 5000 имеются пики на ~37,9<sup>0</sup>,  $69^{0}$ ,  $71^{0}$ , что характерно для структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляется почти во всех образцах пиком на 71°. В образце СДЛ 2466 наблюдается пик на ~32<sup>0</sup> который принадлежит к фазе YAlO<sub>3</sub> (YAP). Существование таких фаз, различие в их соотношении очевидно обусловлено технологическими процессами синтеза образца.

Наличие разных фаз показывает что в люминофорах структура кристалла сложна, отличается от идеальной. Из рентгенограммы образцов можно видеть отсутствие некоторых дифракционных пиков которые характерны для ИАГ структуры без активаторов. Пики на ~  $62^{\circ}$ ,  $63^{\circ}$ ,  $67^{\circ}$  отсутствуют у образца СДЛ 5000, пики на ~ $42.5^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$ ,  $67^{\circ}$ ,  $68^{\circ}$ ,  $77^{\circ}$  отсутствуют у образца СДЛ 4100, пики на ~ $42.5^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$ ,  $67^{\circ}$ ,  $68^{\circ}$ ,  $77^{\circ}$  отсутствуют у образца СДЛ 4100, пики на ~ $42.5^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$ ,  $67^{\circ}$ ,  $68^{\circ}$ ,  $77^{\circ}$  отсутствуют у образца СДЛ 2466, пики на ~ $62^{\circ}$ ,  $67^{\circ}$ ,  $77^{\circ}$  отсутствуют у образца МG 633, пики на ~ $20.9^{\circ}$ ,  $38.2^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$ ,  $67^{\circ}$ ,  $77^{\circ}$  отсутствуют у

образца L-2083, пики на ~20.9<sup>0</sup>, 42.5<sup>0</sup>, 62<sup>0</sup>, 67<sup>0</sup>, 77<sup>0</sup> отсутствуют у образца СДЛ 2700. Таким образом, почти во всех образцах отсутствуют схожие дифракционные пики, но не все одинаковы для изученных люминофоров. Отсутствие названных дифракционных пиков свидетельствует о том, что структура ИАГ состоит не только из чистой фазы ИАГ, но и из других фаз. Различно соотношение количества люминофора с различными фазами в разных люминофорах.

Известно, что ионы Y<sup>3+</sup> замещаются ионами Ce<sup>3+</sup>, замена этих ионов приводит к искажению куба [118, 121].

Анализ результатов исследования кристаллической структуры люминофров ИАГ разных типов позволяет сделать следующие выводы. Все люминофоры имеют в качестве основной фазы ИАГ, подобную имеющейся в кристалле. Однако, в люминофорах есть заметные отличия от идеальной структуры граната, есть проявления существования дополнительных фаз. Отсутствие некоторых пиков кристалла в микрокристаллах люминофора свидетельствует о том, что решетка в микрокристалла люминофора искажена.

Ионы РЗ элементов, в частности  $Ce^{3+}$ , легко входят в стуктуру ИАГ и изомофно замещают ионы иттрия. Посколько ионный радиус церия несколько меньше, чем ионный радиус иттрия, имеет место искажение кристаллической решетки ИАГ, локальное изменение параметра кристаллической решетки. В структуре  $Al_2O_3$  нет позиции, подходящих для ионов редких земель, поэтому внедрение редкоземельных ионов в кристалл, сопровождаются переносом заряда, меняя валентность элементов кристалла. Эти процессы приводят к образованию центров, структура и свойства которых различается электронными переходами в самих ионных примесных элементах.



– YAM; \*–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Δ-YAG (стрелками указаны дополнительные фазы, зачеркнутыми стрелками указаны отсутствующие пики ИАГ кристаллов)



Рисунок 3.7 – Сопоставление дифрактограммы образцов люминофоров и кристалла граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Существенным представляется следующее. Нарушения структуры решетки в люминофорах зависят от состава люминофора, все люминофоры имеют разный состав, зависит и от технологических режимов. Люминофоры, синтезирванные по одной технологии, в одном и том же месте с одним и тем же составом по шихте, но в разное время могут заметно отличаться по структуре. На рисунке 3.8. приведены дифракционные спектры образцов люминофоров СДЛ 3500 – синтезированные в 2015 и 2016 годах. Пик на ~18<sup>0</sup> отсутствует у СДЛ 3500 -2016 года, тогда как у СДЛ 3500- 2015 он наблюдается. Этот пик принадлежит фазе  $Y_4Al_2O_9$  (YAM). В СДЛ 3500-2015 года отсутствуют пики на ~20.9<sup>0</sup>, 70<sup>0</sup>, 89<sup>0</sup>, которые наблюдаются в СДЛ 3500-2016 года. Другие же пики на 38<sup>0</sup>, 72<sup>0</sup> наблюдаются в СДЛ 3500-2015 и отсутствуют в СДЛ 3500-2016 года. Оба люминофора СДЛ 3500 выпуска 2015/2016 в составе содержат элементы как Al, O, Y, Gd, Ce.


Рисунок 3.8 – Дифракционные спектры образцов люминофоров СДЛ 3500 – синтезированные в 2015 и 2016 годах

Таким образом, формирование структуры микрокристаллов люминофора, их фазового состава очень чувствительно к режимам синтеза. Следовательно, дефектность кристаллов разных партии люминофоров одного типа различна, воспроизводимость дефектности низкая.

### 3.4 Выводы по главе 3

1. Исследованные люминофоры, имея в основном подобные элементы в своём составе, существенно различаются соотношением их компонентов. Относительные количества основных элементов колеблются в широких пределах: Y – от 17.36 до 4.61 ат%, Al – от 31.53 до 4.40 ат%, Gd – от 0 до 17.78 ат%, Ce – от 0 до 2.9 ат%. Существенным является различие в содержании кислорода от 45.7 до 61.09 ат%, что свидетельствует о существовании нестехиометрии в микрокристаллах.

2. В микрокристаллах люминофора имеется неоднородность распределения элементов состава по глубине, в том числе и активатора. Это должно сказываться

на поглощении энергии возбуждения по глубине, совокупности процессов, обеспечивающих эффективность люминесценции. Соотношение элементов в объеме и вблизи поверхности должно различаться.

3. Заключение о различие элементного состава по глубине микрокристалла позволяет высказать предположение о том, что состав может заметно различаться в микрокристаллах люминофора одного типа и одной партии, но разных размеров.

4. Морфология исследованных люминофоров существенно различается. Частицы люминофоров разных типов могут отличаться формой: от микрокристаллов с выраженной огранкой до плавней. Размеры микрокристаллов обычно составляют от единиц до 20 мкм. Заметно различие в морфологии микрокристаллов одного типа, но разных партий (разного времени синтеза). Это свидетельствует о сильной зависимости формирования микрокристаллов от технологических режимов синтеза. Сложно обеспечить воспроизводимость формирования микрокристаллов.

5. Все исследованные люминофоры имеют в качестве основной ИАГ, подобную измеренным в кристаллах. Однако, во всех люминофорах обнаруживается существование других фаз, таких как YAlO<sub>3</sub> (YAP), Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (YAM), корунда. Соотношение этих фаз в микрокристаллах меняется от люминофора к люминофору. Это свидетельствует о том, что микрокристаллы представляют собою сильнодефектную систему.

6. Следует подчеркнуть, что кроме различия в элементном составе люминофоров имеется разница и в структуре кристаллов. Для таких многокомпонентных кристаллов как ИАГ люминофоры характерно взаимное замещение ионов металла в решетке с образованием антидефектов [82, 108]. Около 6% ионов Ce<sup>3+</sup> имеют в окружении дефект перестановки типа  $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ , а 1.5% сочетаются с дефектом  $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ . Поэтому с изменением соотношения между количеством катионов изменяется и дефектность с отклонением от стехиометрии, вводится дополнительная дефектность.

7. Исследованы 27 типа люминофоров разных производителей, составлена база данных по характеристикам состава и структуры этих люминофоров.

# 4. ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ

Использование ИАГ люминофоров для СД стимулировало изучение процессов происходящих в них. Большое внимание уделяется установлению механизма возбуждения, структуры центров свечения, изучению закономерностей люминесценции. ИАГ люминофоры со структурой граната имеют сложную структуру. Излучательные характеристики люминофоров в большей степени зависят от технологических факторов: от чистоты исходного сырья, условий роста, режимов и отжига кристаллов. При синтезе в кристаллах появляются неоднородности В структуре, новые фазы, формируется разнообразная дефектность материала. Достижение нужных излучательных свойств люминофоров достигается введением при синтезе активаторов, соактиваторов, модификаторов. Каждый из них обеспечивает своё влияние. РЗЭ элементы, входящие в состав ИАГ люминофоров, отличаются возможностью оптических переходов на внутренних недостроенных оболочках в этих ионах. Введением модификаторов можно управлять положением полосы спектра излучения. От величины ионного радиуса и занимаемой позиции примесей зависит степень деформации решетки и, следовательно, свойства собственных дефектов и центров свечения.

Излучательные свойства люминофоров определяются природой, составом, структурой центров свечения. Большое количество работ было выполнено по исследованию излучательных характеристик люминофоров. Однако, до сих пор процессы возбуждения, передача энергии центрам свечения, структура центров свечения изучены недостаточно. Это сдерживает совершенствование технологии синтеза люминофоров с повышенными излучательными характеристиками.

Люминофоры на основе иттрий-алюминиевых гранатов ИАГ (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) являются перспективными материалами для преобразования УФ и синего излучения в светодиодах (СД) с чипами на основе InGaN в излучение в видимой области спектра [122]. Возбуждение ИАГ люминофора, активированного трехвалентным церием, в области 340 или 460 нм приводит к возникновению

интенсивной люминесценции в области 500-650 нм [123-125].

ИАГ люминофоры обеспечивают высокий выход преобразования излучения чипа в видимое, могут быть синтезированы для получения света с нужным индексом цветности. Технологии синтеза этих люминофоров достаточно хорошо отработаны. Основным фактором, сдерживающим дальнейшее совершенствование ИАГ люминофоров, становится очевидный недостаток понимания элементарных процессов, обусловливающих эффективную передачу энергии возбуждения центрам свечения, высокую эффективность излучательной релаксации возбуждения на центре свечения.

Исследованию излучательных свойств ИАГ люминофоров посвящено множество работ [106-110]. Однако, результаты исследования трудно сопоставимы. Дело в том, что синтез люминофоров, которые являются многокомпонентными материалами, в жестких условиях высоких температур плохо воспроизводим. Поэтому представляется целесообразным выявление наиболее общих иницирования закономерностей люминесценции при возбуждении. В связи с этим в настоящей работе предпринимается попытка установлению этих закономерностей при изучении широкого круга люминофоров на основе ИАГ, полученных от различных производителей, синтезированных в разных условиях.

В настоящей главе приводятся результаты экспериментальных исследований спектрально-кинетических характеристик люминесценции серии промышленных люминофоров при фотовозбуждении, обсуждение зависимости излучательных характеристик от состава, структуры.

### 4.1. Спектры фотовозбуждения и фотолюминесценции

Нами были проведены исследования спектров люминесценции перечисленных в главе 3 люминофоров при фотобозбуждении с использованием спектрофлуориметра CaryEclipse -Agilent, светодиодных чипов, излучающих в диапазоне 447-465 нм.

Во всех исследованных люминофорах люминесценция наблюдается в диапазоне 500-700 нм. Характерный вид спектров люминесценции исследованных ИАГ люминофоров приведен на рисунке 4.1 на примере образцов СДЛ, MG, L 2083, AWB 3, LEUD 560, FL 5049. В спектрах люминесценции большинства исследованных образцах при возбуждении излучением с длиной волной в области 450 нм наблюдается одна полоса с максимумом в области 515-560 нм (рисунок 4.1 а,б,в,г). При возбуждении излучением в области 340 нм в люминофорах инициируется та же люминесценция, что и при возбуждении в области 450 нм. Каждому люминофору характерно своё положение и форма полосы. Для образцов люминофоров серии СДЛ 4100 и СДЛ 1000 максимумы полосы люминесценции приходится на ~ 532 нм. У СДЛ 3300 максимум полосы люминесценции смещена в длиноволновую область ~548нм. Из приведенных спектров люминесценции, обраазца серии СДЛ 5000, сильное смещение заметно V максимум люминесценции приходится на 515 нм. Заметно различие и полуширин полос: у СДЛ 5000 ~0.409 эВ; у СДЛ 3300 ~0.471 эВ. Характерный для всех исследованных люминофоров максимум полос люминесценции наблюдается у серии MG. Все спектры люминесценции образцов серии MG люминофоров подобны. Максимумы полос люминесценции приходится на ~533 HM. Полуширины полос люминесценции серии MG находится в пределах от 0.406 до 0.420 эВ. У образцов люминофоров серии L форма полосы люминесценции сильно не отличается от образцов MG, СДЛ. Максимумы полос люминесценции находятся в области 540-545 нм с небольшими смещениями. Полуширина подобных полос в люминофорах серии L находится в пределах от 0.400 до 0.415 эВ. Смещение максимума полос люминесценции в длинноволновую область ~ 560 нм наблюдается у люминофоровAWB 3 и LEUD 560. У люминофора FL 5049 полуширина полос люминесценции составляет ~0.398 эВ.



Рисунок 4.1 – Спектры фотолюминесценции наиболее характерных люминофоров разных серии

Результаты иследования положения и формы полос люминесценции исследованных люминофоров сведены в таблицах 4.1. и 4.2. В таблице 4.1 приведены результаты исследования характеристик спектров люминесценции, измеренные стандартным методом с использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse. Приведены положения максимумов И полуширины полос люминесценции. Из представленных в таблице результатов исследований видно, что каждому люминофору характерно своё собственное положение полосы люминесценции и форма полосы. Но во всех исследованных люминофорах положения полос люминесценции находится в пределах от 515 нм до 560 нм. Полуширины полос люминесценции всех исследованных люминофоров близки,

но незначительно различаются, являются характерными для каждого люминофора. Полуширины полос находятся в пределах от 0.400 до 0.471 эВ.

№	Люминофор	λ <sub>max</sub> , HM	ΔΕ, эΒ
1	СДЛ5000	515	0.409
3	СДЛ4100	532	0.403
4	СДЛ 3000	545	0.419
5	СДЛ 1000	532	0.409
6	СД 3300	548	0.471
9	СДЛ3400	546	0.402
11	MG 531	534	0.406
12	MG 633	533	0.416
13	MG 397	540	0.400
14	MG 558	535	0.420
15	MG 571	534	0.397
16	MG 562	534	0.400
17	L 2083	541	0.415
18	L 2082	545	0.400
19	L 2086	545	0.415
21	AWS 5	535	0.415
22	AWB3	565	0.400
23	FL 5049	563	0.398
24	LEUD 560	538	0.416
25	ЕДЛ 5100	515	0.435

Таблица 4.1 – Характеристики спектров люминесценции

В таблице 4.2 приведены результаты исследования спектров люминесценции люминофоров при возбуждении излучением чипа на 460 нм и измерении спектров спектрофотометром AvaSpec-ULS 3648. Из представленных результатов исследований и сопоставления с приведенными в таблице 1 видно, что положения полос спектров люминесценции не зависят от способа оптического возбуждения для каждого из исследованных люминофоров. Но полуширины полос различаются. Имеются различия в значениях полуширин полос, которые,

вероятно, обусловлены разницей в мощности потоков возбуждения и шириной полос возбуждения.

Люминофор	Положения	Полуширина полосы
	максимума полосы	$\Delta \mathbf{E}, \mathbf{9B}$
	излучения - $\lambda_{max}$ нм	
AWS 5	539.36	0.497
Gd 257	550	0.474
L 2082	554.32	0.466
L 2083	542.36	0.453
L 2086	545.68	0.466
MG 397	537.03	0.460
MG 531	525.04	0.476
MG 558	527.04	0.471
MG 571	528.04	0.478
MG 633	528.04	0.467
СД 3300	552.99	0.462
СДЛ 3000	562.96	0.444
СДЛ 3400	549.67	0.454
СДЛ 4000	529.71	0.465
СДЛ 4100	523.71	0.508
СДЛ 5000	515.68	0.512

Таблица 4.2 – Характеристики спектров люминесценции при возбуждении

излучением чипа на 460 нм

Подобие спектров люминесценции во всех исследованных люминофорах на основе ИАГ:Се<sup>3+</sup> независимость спектров от возбуждения излучениями на 340 и 460 нм позволяет полагать, что все они имеют подобную структуру центров свечения. Смещения максимумов полос люминесценции в диапазоне 515 ... 565 нм зависит от наличия в микрокристаллах Gd, Ga. Введение Gd, Ga приводит к изменению параметра кристаллической решетки и, соответственно, к изменению энергетической структуры центра свечения, положения полосы люминесценции.

### 4.2 Спектры возбуждения люминесценции

Спектры возбуждения и люминесценции измеряемых образцов являются характерными для каждого люминофора на основе алюмоиттриевого граната с активаторами [125]. Люминесценция исследованных люминофоров возбуждается в широкой области спектра от 200 нм до 500 нм. На рисунке 4.2.а, б, в приведены спектры возбуждения люминесценции образцов серии СДЛ, МG, L в максимумах полос люминесценции на 530-540 нм. Во всех исследованных люминофорах в спектре возбуждения наблюдаются две основные полосы возбуждения люминесценции с максимумами в области 340 и 460 нм. В коротковолновой области люминесценция возбуждается слабее с плохо выраженной в спектре полосой с максимумом на 340 нм. Пик возбуждения при 460 нм хорошо совпадает с полосой поглощения ИАГ люминофоров и кристаллов и синей полосой излучения чипа на основе InGaN [126-128]. Полоса возбуждения на 340 нм уже, меньше по интенсивности, и менее эффективна для возбуждения. В таблице 4.3 приведены результаты измерений спектральных характеристик исследованных люминофоров, положение максимумов возбуждения и полуширина полос.

Полуширины полос возбуждения в области 460 нм почти в 1,3 раза больше, чем полосы в области 340 нм.

Таблица 4.3 – Характеристики спектров возбуждения исследованных люминофоров в максимуме полос люминесценции

Люминофор	Максимум полосы	Положения	Полуширина полос	
	люминесценции,	максимумов полос	возбуждения, $\Delta \mathbf{E}$ ,	
	λ <sub>max</sub> , HM	возбуждения, λ <sub>возб</sub> ,	эВ.	
		НМ		
СДЛ5000	515	340	0.342	
		460	0.438	
СДЛ4100	532	340	0.346	
		460	0.472	
СДЛ 3000	545	340	0.281	
		460	0.402	
СДЛ 1000	532	340	0.328	
		460	0.401	
СД 3300	548	340	0.338	
		460	0.456	
СДЛ 3400	546	340	0.307	
		460	0.450	
MG 531	534	340	0.292	
		460	0.437	
MG 633	533	340	0.336	
		460	0.442	
MG-397	540	340	0.360	
		460	0.517	
MG-558	535	340	0.322	
		460	0.425	
MG-571	534	340	0.342	
		460	0.456	
MG-562	534	340	0.317	
		460	0.439	
L-2083	541	340	0.304	
		460	0.407	
L-2082	545	340	0.316	
		460	0.429	
L-2086	545	340	0.338	
		460	0.442	
AWS 5	535	340	0.314	
		460	0.430	
AWB3	565	340	0.377	
		460	0.517	
FL-5049	563	340	0.374	
		460	0.575	
LEUD 560	538	340	0.236	
		460	0.395	
ЕДЛ-5100	515	340	0.304	
		460	0.374	



Рисунок 4.2-Спектры возбуждения люминесценции люминофоров разных серии: СДЛ, MG, L

Как следует из представленных на рисунке 4.2 и таблице 4.3 результатов исследования спектров возбуждения, полосы возбуждения люминесценции во всех исследованных люминофорах широки. Это свойство люминофоров является очень полезным, так как существенно снижает требования к спектру излучения чипов на основе InGaN. Небольшой разброс положений линий их излучения и полуширины не сказывается заметно на эффективности преобразования излучения в видимое люминофором. При колебаниях положения узкой полосы излучения чипа в диапазоне 445-465 нм максимум полосы всегда будет находиться в области максимума широкой полосы спектра возбуждения люминесценции люминофора (рисунок 4.3).



Рисунок 4.3- Спектр излучения диода (2) и возбуждения люминесценции люминофора (1)

Спектры возбуждения во всех исследованных люминофорах очень хорошо совпадают по положению максимумов, но полосы заметно различаются по ширине. Это заключение хорошо соответствует предположении о том, что возбуждение осуществляется переводом электронов в возбужденное состояния в одинаковых условиях. То есть центры поглощения энергии, необходимой для инициирования люминесценции, для всех люминофоров одинаковы. Различие в полуширинах полос объясняется тем, что с изменением состава люминофора происходит деформация в области центра поглощения люминесценции.

## 4.3. Кинетика релаксации люминесценции

Были исследованы кинетические кривые затухания люминесценции более 25 люминофоров на основе ИАГ:Ce<sup>3+</sup> разной предысторий при возбуждении излучением чипа с  $\lambda_{возб} = 452$  нм и импульсным электронным пучком (единичными импульсами потока электронов). При фотовозбуждении длительность импульса возбуждения при импульсном питании составляла 70 нс. электронном возбуждении плотность энергии потока возбуждения При составляла около 70 мДж/см<sup>2</sup>, средняя энергия ускоренных электронов ~250 кэВ, длительность импульса возбуждения -10 нс.

Кинетические характеристики затухания фотолюминесценции люминофоров AWS 5, L 2086, MG 397, MG 531, MG 558, MG 571, СДЛ 3300, СДЛ 3000, СДЛ 3400, СДЛ 4000, СДЛ 4100, СДЛ 5000 в максимумах полос люминесценции в полулогарифмическом виде при возбуждении излучением чипа с  $\lambda_{B036}$  =452 нм приведены на рисунке 4.4. Люминесценция во всех исследованных люминофорах затухает в диапазоне времен до 250 нс в 100 pa3 ПО экспоненциальному закону. На вставках приведены характерные осциллограммы кинетики затухания MG 397/2W, AWS 5 90818-1. Характеристические времена затухания т всех исследованных люминофорах находятся в пределах 60 - 66 нс. Значения характеристических времен затухания люминесценции приведены в таблице 4.4



Рисунок 4.4 – Кинетические кривые затухания фотолюминесценции люминофоров разных серии

	λ <sub>в03</sub>		
Люминофор	λ <sub>max</sub> , нм	Полуширина полосы , эВ	τ, нс
AWS 5	535±2	0.474	61
L2086	550±2	0.457	62
MG397	545±2	0.438	64
MG531	532±2	0.447	62
MG558	537±2	0.457	65
MG571	535±2	0.447	62
СДЛ 3300	553±2	0.443	64
СДЛ 3000	556±2	0.475	66
СДЛ 3400	550±2	0.455	65
СДЛ 4000	532±2	0.468	61
СДЛ 4100	530±2	0.462	60
СДЛ 5000	517±2	~0.450	53

Таблица 4.4-Характеристики полос фотолюминесценции и времена затухания в максимумах полос люминесценции исследованных люминофоров

Как следует из представленных результатов люминесценция при фотовозбуждении имеет выраженный короткоживущий компонент. Изученнные люминофоры (таблица 1) имеют различающийся элементный состав (см.таблица в главе 3). Однако, характеристические времена затухания люминесценции совпадают с высокой точностью. Это означает, что во всех люминофорах центры свечения одинаковы, излучение происходит при переходе из одного и того же возбужденного состояния.

Примеры результатов исследований кинетики затухания катодолюминесценции после импульса воздействия потока электронов приведены на рисунке 4.5 и 4.6. Кинетические кривые затухания люминесценции в диапазоне времен от 10 нс до 2 мкс достаточо хорошо описываются совокупностью по крайней мере двух экспоненциальных кривых, с характеристическими временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , и амплитудами компонентов  $A_1$  и  $A_2$ :

$$I = A_1 * e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 * e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$
(4.1)

Результаты исследования кинетических кривых затухания характеристических катодолюминесценции, значения амплитуд и времен затухания в максимумах полос приведены в таблице 4.5. В таблице представлены также амплитудные значения компонентов кинетики и светосуммы компонентов. Отметим, высвеченные светосуммы в коротко- и долговременном ЧТО компонентах сопоставимы по величине. Следовательно, они дают близкие значения вкладов в общую светосумму люминесценции. Кинетика затухания люминесценции для некоторых люминофоров зависит от того, при какой длине волны кинетика измеряется.

Таблица 4.5- Характеристики кинетики затухания катодолюминесценции в максимумах полос люминесценции исследованных люминофоров. (В скобках после названия люминофора указаны положения полос ИКЛ в спектре люминесценции люминофоров.)

Наименование							
люминофора	(положение	Δ.	T. UC	Δι×τι	Δ.	To HC	ΔαΧτα
максимума	полосы		<i>ι</i> <sub>1</sub> , пс		$\mathbf{A}_2$	t <sub>2</sub> , nc	$\mathbf{A}_{2}^{\mathbf{A}} \mathbf{t}_{2}$
люминесценци	и, нм)						
СДЛ 5000 (534 n	m)	0,926	61,39	56,85	0,031	502,22	15,57
СПП 2345	(416 nm)	0,777	32,96	25,61	-	-	-
СДЛ 2343	(585 nm)	0,6318	67,98	42,83	-	-	-
СДЛ 4100 (535 n	m)	1,886	78	147,11	1,2	1240	1490
СДЛ 3000 (575 n	3,47	103,98	360,81	0,630	687,8	433,31	
СДЛ 1000 (633 п	m)	3.2	75	240	0.2	1092	218
СДЛ 3300 (572 п	m)	2,35	105,6	248,16	0,405	1014	410,67
СДЛ 5100 (532 п	m)	3,902	70,02	273,22	0,5	1528,8	764,4
СПП 2466	(416 nm)	2,59	50,615	131,09	-	-	-
СДЛ 2400	(571 nm)	2,44	72,66	177,29	0,072	1445	104,04
СДЛ 2700 (580 п	m)	2,28	43,68	99,59	0,288	405,4	116,75
СДЛ 3400 (582 п	m)	3,208	128,2	411,26	0,438	1568,1	686,78
СДЛ 4000 (535m	m)	2,955	90	270	0,092	1070	980
MG 531(540 nm)		2,71	82,35	223,17	0,206	957,2	197,18
MG 633 (545 nm	)	3,71	80,5	298,65	0,39	868,4	338,67
MG 397 (585 nm	2,67	81,1	216,54	0,26	937,4	243,72	
MG 558 (567 nm	2,49	84	209,16	0,27	1010	272,7	
MG 571 (545 nm	)	3,273	82	268,38	0,29	925,7	268,45
MG 562 (545 nm	)	3,1	82,5	255,75	0,28	941,3	263,56

Из представленных результатов исследований видно, что в кинетике ИКЛ наблюдается по крайней мере два явно выраженных компонента затухания с т<sub>1</sub> ~40...120 нс и т<sub>2</sub> ~ 0.5...1.5 мкс. Основная часть исследованных люминофоров укладывается в существенно более узкий диапазон:  $\tau_1 \sim 60...80$  нс,  $\tau_2 \sim 0.9...1.2$  мкс. Очевидно, различие в характере кинетики затухания люминесценции при разных возбуждения обусловлено следующим. Оптическое воздействие способах приводит к непосредственному возбуждению центров свечения. При воздействии потоков высокоэнергетических электронов энергия радиации передается В основном матрице. Созданные электронные возбуждения (электроны, дырки, электронно-дырочные пары) мигрируют по кристаллу. Подвижные электронные возбуждения переносят энергию, но не могут рекомбинировать. Для того, чтобы процесс после создания пар завершился актом люминесценции необходимо, чтобы электронные возбуждения локализовались. Возможна автолокализация электронных собственным возбуждений с последующим излучением экситонов). Но в сильнодефектных (люминесценция автолокализованных кристаллах, которыми являются кристаллы люминофоров, имеется много дефектов, которые являются центрами захвата электронных возбуждений. Локализация электронных возбуждений на дефектах завершается ИХ рекомбинацией. Рекомбинация может быть излучательной, если дефект является центром свечения, то есть обеспечивает высокую эффективность излучательного перехода. Рекомбинация может быть безызлучательной, если дефект не имеет разрешенных переходов из возбужденных состояний.

Наиболее вероятным является следующая совокупность процессов при радиационном воздействии. Дырочный компонент электронного возбуждения захватывается, локализуется на дефекте, в области дефекта, центре свечения. Затем в поле локализованной дырки оказывается электрон. Релаксация электронного возбуждения завершается возбуждением центра свечения. Очевидно, процесс передачи энергии центру свечения отличается от прямого возбуждения при воздействии оптического излучения. Поэтому, кинетические характеристики затухания люминесценции при оптическом и радиационном воздействии различаются.

В таблице 4.5 приведены расчитанные значения вкладов компонентов катодолюминесценции исследованных люминофоров после воздействия импульса потока высокоэнергетических электронов. Полная светосумма S люминесценции после импульса возбуждения определяется суммой:

$$S = A_{1*}\tau_1 + A_{2*}\tau_2 \tag{4.2}$$

Из представленных в таблице результатов расчета вкладов компонентов видно, что их соотношение в разных люминофорах очень сильно различаются: если в люминофоре СДЛ 5000 длинновременной компонент в 4 раза меньше коротковременного, то в люминофоре СДЛ 4100 соотношение обратное. Следовательно при отборе люминофоров на основе ИАГ для использования их в качестве сцинтилляторов существует много вариантов выбора из уже имеющихся.

Нами были проведены исследования зависимости кинетики затухания люминесценции наиболее распространенных люминофоров от длины волны спектра люминесценции. Установлено, что для большинства люминофоров кинетика затухания зависит от области спектра, в которой кинетика измеряется. Экспериментально зависимость характеристических времен от длины волны проявляется в изменении спектра люминесценции со временем после окончания импульса возбуждения. Зависимость характеристического времени затухания называется спектром дисперсии времени затухания.

На рисунке 4.5 приведены кинетические кривые затухания люминесценции в люминофорах СДЛ серий. Все кривые нормированы по максимальным значениям люминесценции при заданной длине волны в начальный момент времени.



Рисунок 4.5 – Кинетика затухания люминесценции люминофора серии СДЛ (а-СДЛ 4100, б-СДЛ 1000, в-СДЛ 3300)

На рисунках вставками приведены измеренные значения кинетических кривых затухания люминесценции при разных длинах волн. Из представленных на рисунке 4.5 а результатов исследования люминофора СДЛ 4100 видно, что коротковременной компонент всех Ho при длинах волн одинаков. длинновременной изменяется от 0.4 мкс до 11 мкс, это означает, что спектр люминесценции со временем меняется. Следовательно, за люминесценцию ответственны центры свечения, имеющие разные времена жизни. Для люминофора СДЛ 1000 (рисунок 4.5 б) ситуация иная. Спектр по форме не меняется, интенсивность во всем диапазоне падает пропорционально. В люминофоре СДЛ 3300 (рисунок 4.5 в) есть отличие в характеристических временах длинновременного компонента в коротковолновой области спектра. Снижение т<sub>2</sub> в этой области спектра свидетельствует о том, что есть доля излучения в коротковолновой области спектра, обусловленная иными центрами свечения.

Из приведенных исследований следует, что с использованием результатов исследования зависимости характеристического времени затухания можно делать разложение спектров люминесценции на элементарные, за которые ответственны разные центры свечения.

На рисунке 4.6 приведены результаты исследования кинетических кривых затухания люминесценции люминофора СДЛ 2345 и СДЛ 2466 при различных длинах волн. На этом же рисунке приведен измеренный спектр ИКЛ этого люминофора дисперсия характеристического И времени затухания коротковременного компонента. Из кинетических кривых хорошо видно, что для образца СДЛ 2345 имеет место увеличение характеристического времени затухания люминесценции от 30 до 70 нс с ростом длины волны от 380 до 600 нм, для обазца СДЛ 2466 - от 50 до 85 нс с ростом длины волны от 380 до 700 нм. Полосы люминесценции на 585 и 416 нм обусловлены разными центрами свечения, время жизни которых в возбужденном состоянии различается более чем с два раза.



Рисунок 4.6 – Кинетические кривые затухания люминесценции, интегральный спектр и дисперсия характеристических времен затухания люминофоров СДЛ 2345 (а) и СДЛ 2466 (б)

Выполненные исследования кинетических характеристик затухания люминесценции при разных способах возбуждения позволяют сделать следующее заключение. Кинетические кривые затухания люминесценции люминофоров образом зависят ОТ того, каким люминесценция возбуждается. При фотовозбуждении в кинетических кривых наблюдается только один компонент 60 затухания характеристическим временем, равным нс. B с катодолюминесценции наблюдались два компонента затухания: коротковременной и длинновременной с характеристическим временем, равным ~ 1мкс. Второй стадии люминесценции при фотовозбуждении не обнаружено.

Отметим, что кинетические характеристики люминесценции исследованных люминофоров в области основных полос близки, хотя элементный состав люминофоров сильно различается. Это позволяет предположить, что центры люминофорах подобны. свечения В исследованных Можно сделать излучательные предположение о том, что характеристики люминофора определяются не только составом, но и дефектностью этой среды, прежде всего связанной с собственными дефектами. Вероятно, при синтезе в люминофорах формируются комплексные дефекты (нанодефекты) с центрами свечения в них, включающих в свой состав собственные дефекты структуры. Предположение о возможности существования нанодефектной структуры в люминофорах было высказано в [129]. Нанодефекты в основном имеют подобную структуру, но могут различаться расположением элементов в ближайшем окружении центра свечения, наличием антидефектов вида Y<sub>Al</sub>, Al<sub>Y</sub>ионов замещения Y→Gd. Очевидно, ближайшим окружением определяется положение полосы люминесценции и кинетика затухания люминесценции. Наблюдаемое различие характеристических времен затухания при фото -и катодовозбуждении объясняется вероятно следующим. При оптическом воздействии центр свечения переходит в конкретное разрешенное возбужденное состояние. Обратный переход определяется временем жизни его в возбужденном состоянии. При электронном воздействии центр свечения возбуждается не непосредственно. Радиацией электронные возбуждения

создаются в матрице, затем переносятся в нанодефект, где автолокализуются и лишь затем передают энергию центру свечения.

Из проведенных исследований кинетики затухания люминесценции после возбуждения импульсами потока высокоэнергетических электронов следует, что во всех люминофорах существует по крайней мере два явно выраженных компонента затухания с характеристическими временами около 60...100 нс и 0.5...1.5 мкс. Наличие двух компонентов затухания на одном и том же центре свечения свидетельствует о том, что рекомбинация электрона и дырки на центре свечения происходит из разных состояний. Возможен такой вариант объяснения: дырки и электроны до рекомбинации в возбужденном потоком электронов кристалла находятся на разных (но ближайших) расстояниях друг от друга. Тот факт, что существует два явно различающихся компонента затухания говорит о подобной структуры вблизи центра свечения. Имеющиеся различия В характеристических временах затухания в разных люминофорах свидетельствует о том, что структура нанодефекта в каждом конкретном люминофоре отлична от других. Однако общий состав всех нанодефектов одинаков.

Возможная схема переноса энергии при рекомбинации в нанодефекте люминофора после захвата дырки и электрона приведен на рисунке 4.9.

Представленные в настоящем параграфе результаты исследований позволяют видеть, что в двухстадийной кинетике затухания люминесценции соотношение вкладов коротко-и длинновременных компонентов различно. Поэтому для использования в качестве сцинтилляционного можно подобрать нужный из уже существующих люминофоров.

Исследования дисперсии характеристических времен затухания люминесценции является полезными для разложения спектров, для выявления дополнительных центров свечения.

4.4 Энергетическая эффективность преобразования энергии люминофором

Энергетическая эффективность преобразования излучения возбуждения в видимое является основной характеристикой люминофора, необходимой для его использования в источнике света.

энергетической Принцип И техника измерений эффективности преобразования описаны в главе 3. С использованием спектрометра AvaSpec В интегрирующем шаре потоки излучения измерялись чипа и затем преобразованного этого излучения в видимое люминофором. Спектрометром регистрировался спектр излучения абсолютных единицах в виде зависимости спектральной плотности излучения от длины волны. Примеры измерений спектров излучения чипа и люминофоров приведены на рисунке 4.7.

Спектрометр имеет встроенную функцию интегрирования потока по спектру:

$$P = \int_{300}^{1000} \varphi \lambda d\lambda \tag{4.3}$$

Спектрометр измерял плотность потока излучения в плоскости поверхности шара. Все конструктивные элементы фотометрического шара, в том числе излучающие элементы (диод и люминофор), так и спектрометра были всегда жестко связаны, питание всех элементов системы обеспечивалось от стабилизированных источников питания. Выполнение этих условий позволили измерять отношения потоков  $\eta = \frac{P_{lum}}{P_{diod}}$ , где  $P_{lum}$  – поток излучения люминофора,  $P_{diod}$  - поглощенный поток излучения светодиода, с точностью не хуже 2%. Результаты измерений энергетического выхода преобразования излучения показаны на рисунке 4.7.

Нами была измерена энергетическая эффективность преобразования люминесценции ряда люминофоров с различным составом, структурой и свойствами с использованием фотометрической интегрирующей сферы.

Источником возбуждающего люминесценцию излучения служил светодиод (№ 150) с длиной волны  $\lambda_{max} = 447$  нм. Плотность потока на поверхности сферы составляла16 мВт/см<sup>2</sup>.

На рисунке 4.7 приведены результаты измерения спектров излучения чипа и люминофоров в абсолютных единицах в виде зависимости спектральной плотности излучения от длины волны.



Рисунок 4.7 – Спектры излучения чипа (светодиод №150: λmax=447 нм, 2.95В, 350мА) и люминофоров СДЛ 1000, AWS 5, СДЛ 2466, СДЛ 2345, МG 397 измеренные с использованием фотометрического шара

Результаты измерений потоков излучений в плоскости поверхности шара, пропорциональные полным потоком, приведены для наиболее характерных люминофоров в таблице 4.6 и 4.7. Здесь же приведены рассчитанные значения энергетической эффективности преобразования излучения люминофором.

Таблица 4.6 – Результаты измерения энергетической эффективности люминофоров

Люмино				Содержание				Морфология
фор	<b>P</b> <sub>diod</sub>	$\mathbf{P}_{lum}$	η	Y	Al	Gd	Ce	
								Имеют вид
СДЛ 2345	27400	3844	0.140	11.73	5.47			плавней.
								Имеют вид частиц,
								не имеющих
								характерной для
СДЛ 2466	25300	3433	0.135	14.36	28.35	4.02		кристаллов огранки
								имеют более
								скругленную
								форму и покрыты
AWS5	16200	5602	0.346	12.32	25.04			мелкими частицами
								имеют вид гранул
								ограниченных
MG 397	16800	5833	0.345	12.46	26.77			плоскостями.
								Имеют вид
								слипшихся частиц,
								с тенденцией к
								формированию
L 2083	16500	5595	0.339	10.46	4.40		0.27	огранки

Как уже отмечалось в главе 3, все исследуемые люминофры на основе ИАГ.Се<sup>3+</sup> имеют сложную структуру. Составы значительно отличаются от одного образца к другому. В таблице 4.6 и 4.7 кроме результатов измерения энергетической эффективности приведены составы люминофоров и описание морфологии исследованных люминофоров.

Таблица 4.7- Результаты измерения энергетической эффективности люминофоров серии СДЛ 2700, 3500, 4000 – 2015/2016 г.г. разных лет изготовления

Люминоф				Содержание				Морфология
ор	<b>P</b> <sub>diod</sub>	$\mathbf{P}_{lum}$	η	Y	Al	Gd	Ce	
СДЛ 2700-								Состоят из
2015								кристаллов
								размерами 20мкм,
								покрыты мелкими
								похожи на
								осколки
	11200	3705	0.331	2.46	27.79	17.78		частицами
СДЛ 2700-								Имеют пористую
2016								неоднародную
	11200	4122	0.393	3.49	24.56	19.13		поверхность
СДЛ 3500-								Имеют вид
2015								слипшихся частиц,
								размерами около
	12000	4316	0.359	10.83	27.45	3.42	1.01	25мкм и 4 мкм
СДЛ 3500-								Имеют вид мелких
2016								не
								кристаллических
								частиц на
								частицах
								размерами более
	12000	4149	0.345	11.71	29.94	6.80	0.25	30 мкм
СДЛ 4000-								Имеют вид
2015								слипшихся гранул,
								с характерными
								для кристаллов
	11500	4324	0.373	14.71	30.97	3.02	1.86	огранками
СДЛ 4000-								Имеют
2016								скругленную
								форму и покрыты
								слоем
								наноразмерных
	11500	4563	0.394	13.79	26.00	2.45	0.44	частиц

\*Энергетический выход излучения η (отношение потока излучения люминофора к поглощенному потоку излучения светодиода) Светодиод №150: λmax=447 нм, 2.95В, 350мА

Проведем сопостовление результатов исследования энергетической эффективности преобразования излучения чипа люминофором с их элементным составом и морфологией. В таблице 4.6 приведены нужные для анализа результаты для люминофоров резко отличающихся значениями η. Все люминофоры имеют близкий элементный состав за исключением L 2083 и СДЛ

2345. Наблюдаемые отклонения от 11.73 до 14.30 по иттрию, от 25.04 до 28.35 по алюминию укладываются в пределы отклонений в паспортных значениях этих люминофоров. Можно видеть, что значительные отклонения в составах по иттрию и алюминию никак не коррелируют с разницей в η. Например в СДЛ 2345 и L 2083 примерно одинаковое соотношение этих элементов, но значения η отличаются в 2.5 раза. В люминофорах СДЛ 2466, AWS 5, MG 397 –составы близки, но соотношение η различается ~в 2.5 раза.

В таблице 4.7 приведены результаты исследований значений η, составов и морфологии образцов люминофоров СДЛ 2700, 3500, 4000, синтезированных по одной технологии (для каждого вида люминофора) в разное время: 2015 и 2016 г.г. Из сопоставления видно, что во всех парах люминофоров меняются и соотношения элементного состава в небольших пределах, и значения η. При малых изменениях в составах есть большая разница, почти в 20% значений η. Значения η для люминофоров СДЛ 2700 и СДЛ 4000 находятся в одинаковых пределах, хотя состав их по гадолинию резко различаются.

Из приведенного анализа можно сделать следующее заключение. Нет очевидной корреляции между значениями η и соотношением основных элементов в составе. Такое заключение позволяет сделать вывод о том, что вне зависимости от элементного состава в кристаллах люминофора формируются комплексы, включающие в свой состав центры свечения. Изменения состава может сказаться на вероятности формирования таких комплексов, на энергетической структуре центров свечения.

Рассмотрим возможность существования связи морфологии с эффективностью преобразования излучения. В таблице 4.6 приведены результаты исследования морфологии и эффективности преобразования. Люминофор СДЛ 2345 имеет вид расплава и низкое значение η. Не отличается кристалличностью, не имеют огранку кристаллы СДЛ 2466, также имеющих низкое значение η. Хорошую огранку, характерную для кристалла имеют частицы люминофора MG 397. Этот люминофор имеет значение η = 0.345. Но такое же значение η имеет

люминофор L 2083, состоящий из слипшихся частиц. Из совокупности представленных в таблице 4.6 результатов можно сделать заключение о том, что в целом в люминофорах с хорошей кристалличностью, в которых частицы имеют выраженную огранку эффективность преобразования выше.

Эффективность преобразования излучения в люминофорах групп СДЛ 2700, 3500, 4000 примерно одинаковы. Но морфология их достаточно заметно различается. Люминофоры разных партий одного состава могут иметь различающуюся морфологию: от кристаллов до пористой. Но в люминофоре СДЛ 2700 -2016 года синтеза с пористой структурой η выше, чем подобном более кристалличном люминофоре 2015 года.

В люминофорах типа СДЛ 4000 эффективность преобразования выше в приготовленных в 2016 года, в которых огранка менее выражена, а на крупных частицах много мелких.

Можно сделать вывод о том, что нет явно выраженной однозначной связи эффективности преобразования излучения с морфологией люминофоров. Тем не менее можно считать, что в люминофорах с большей кристалличностью η выше. Мелкие частицы, с размерами в несколько мкм и наноразмерные, также активны в преобразовании излучения. Люминофоры имеющие вид плавней могут иметь высокие значения η, однако вероятность получения высоких значений η выше в кристаллических образцах. Вероятно формирующиеся при синтезе комплексные дефекты, нанодефекты имеют размеры много меньше размеров частиц люминофора.

Энергетическая эффективность наиболее эффективных исследованных образцов люминофоров находится в пределах 33-40%. Составы у всех люминофоров по соотношению элементов, по концентрациям отличаются, но энергетический выход не сильно меняется. Морфология, дисперсность, размеры частиц разные, но нет прямой связи с морфологией.

Возможным представляется следующее объяснение. В частицах люминофора при синтезе формируются нанодефекты, составной частью которых

являются центры свечения. Нанодефект имеет в своём составе основные элементы ИАГ люминофоров, в том числе и активаторы, а также собственные дефекты решетки: вакансии, в междоузлиях, нанодефекты. Различия в одном составе шихты безусловно проявляются и в составе нанодефекта. Совокупность нанодефектов в частице люминофора (микрокристалле) можно рассматривать как новую фазу в частице ИАГ со своей энергетической структурой. Формирование нанодефектов, новой фазы значительной В степени определяется технологическими режимами синтеза. Этими же режимами определяется воспроизводимость состава и морфология люминофора. То есть формирование микрокристаллов люминофора и нанодефектов в них протекают независимо (или слабо зависимо) друг от друга. Поэтому нет проявлений прямой связи величины энергетической эффективности преобразования морфологии И состава, люминофора. Но есть связь со спектром люминесценции, поскольку изменение состава сказывается и на составе нанодефекта, структуре центра свечения в нем.

## 4.5 Цветовые характеристики исследованных люминофоров

Цветовые характеристики излучения СД являются кроме световой отдачи основными параметрами источника света. Цветовые характеристики определяют качества света, т.е. соответствие солнечному, спектру чувствительности глаза, способность различать многообразие цветов, оттенков. Цветовые характеристики источника света прямо определяются спектром его излучения (положением полос, линий и их формы, полуширины). Однако, использование спектров излучения для характеристики цветности излучения невозможно, так как одно и то же зрительное цветовое ощущение можно получить множеством разных спектров излучения. Действительно, одно и то же соотношение цветовых координат может быть получено при разных спектрах излучения. Запишем отношение цветовых координат X, Y, Z в виде:

X: Y: Z = 
$$\int_{380}^{760} \varphi_{\lambda} \nu_{\lambda k} d\lambda : \int_{380}^{760} \varphi_{\lambda} \nu_{\lambda 3} d\lambda : \int_{380}^{760} \varphi_{\lambda} \nu_{\lambda c} d\lambda$$
 (4.4)

где –  $\varphi_{\lambda}$  спектр излучения источника белого света,  $v_{\lambda k}$ ,  $v_{\lambda 3}$ ,  $v_{\lambda c}$  –спектры световой эффективности рецепторов глаза (спектры чувствительности рецепторов глаза: синего, зеленого, красного). Из (4.4) следует, что одинаковые отношения могут быть получены при разных спектрах излучения. Это обусловлено особенностями зрительного аппарата человека. Поэтому основной цветовой характеристикой излучения являются цветовые координаты, характеризующие реакцию рецепторов глаза на световое воздействие. Цветовые координаты просто и точно определяют цветность излучения белого света. Поэтому этот параметр всегда приводится в характеристике источника света. Цветовые координаты являются более подходящим для оценки, проектирования комфортной световой сферы, чем спектральные характеристики.

В «белом» светодиоде спектр излучения и, соответственно, цветовые координаты представляет собою комбинацию спектров чипа и люминофора. Нами проведены измерения цветовых координат излучения люминофора и СД с этими люминофорами.

Цветовые характеристики люминофоров разных серии (СДЛ (a), MG(б), L, AWS5, GD, AWB3 (в)) приведены для примера на рисунке 4.8. в виде цветовых графиков. В люминофорах серии СДЛ 3000, 3300, 3400 (рисунок 4.8 a) доминирующая длина волны находится в области 568-572 нм, для СДЛ 1000, 4100 - 561, 562 нм, СДЛ 5000, 5100 в области 546-550 нм. В люминофорах серии MG (рисунок 4.8 б) доминирующая длина волны находится в области 565 нм. На рисунке 4.8 (в) приведены координаты цветности люминофоров L, AWS, GD. Люминофоры серии L отличаются по координатам от люминофоров AWB 3, GD и домнирующая длина волны немного смещается в зеленую область координат. На рисунках 4.8 (а\*) (б\*) (в\*) приведены графики цветности этих же люминофоров уже совместно с чипом, излучающее в области 460 нм. Координаты люминофоров СДЛ 3000, 3300, 3400 (рисунок 4.8 а\*), серия MG, GD, AWB3, L находятся в области соответствующей цветности равноэнергетического излучения, что соответствует гипотетическому идеальному источнику белого света.



Рисунок 4.8 – Диаграмма координат цветности (цветовой график) люминофора СДЛ (a, a\*), MG(б, б\*), L, AWS5, GD, AWB3 (в, в\*)

В таблице 4.8 приведены координаты цветности исследованных люминофоров по x, y, z значениям и максимумы полос люминесценции без светодиода.

Все ИАГ люминофоры хорошо поглощают свет в области 460 нм, что хорошо совпадает с излучением синего чипа (светодиода). Поглощенное излучение чипа преобразуется в излучение в желтой области спектра люминофором. Смесь двух компонетов: синего от чипа и желтого от люминофора дает белый свет, который соответствует источнику белого света. Координаты цветности идеального источника белого света имеют значения  $\mathbf{x} = 1/3$ ,  $\mathbf{y} = 1/3$ , которые обозначаются на графике цветности МКО точкой, называемой точкой белого равноэнергетического цвета. В таблице 4.9 приведены цветовые координаты СД с исследованными люминофорами. Из таблиц 4.9 можно видеть что во всех исследуемых ИАГ люминофорах значения координат x, y находятся в области значений близких к  $\mathbf{x} = 1/3$ ,  $\mathbf{y} = 1/3$ , что хорошо демонстрирует эффективное, качественное преобразования излучения чипа люминофором в белый свет.

Люминофор	λ <sub>max</sub> , нм	Координаты цветности, ФЛ					
		Х	у	Z			
СДЛ 3300	548	0.4225	0.5564	0.0211			
СДЛ 5000	515	0.3096	0.5716	0.1188			
СДЛ 5100	515	0.2957	0.5547	0.1496			
СДЛ 3000	545	0.4368	0.5046	0.0586			
СДЛ 4100	532	0.3734	0.5794	0.0472			
СДЛ 1000	532	0.3783	0.5697	0.0520			
СДЛ 3400	546	0.4239	0.5483	0.0278			
MG 531	534	0.3802	0.5759	0.0439			
MG 633	533	0.3932	0.5697	0.0371			
MG 397	540	0.4071	0.5643	0.0286			
MG 562	534	0.3923	0.5734	0.0343			
MG 558	535	0.3844	0.5383	0.0773			
MG 571	534	0.3958	0.5693	0.0349			
AWS 5	535	0.3911	0.5663	0.0426			
L 2082	545	0,4092	0,5559	0.0349			
GD 257	563	0,4603	0,4994	0.0403			
L 2086	545	0,4145	0,554	0.0315			
L 2083	541	0,3917	0,5535	0.0548			
AWB 3	565	0,4633	0,5042	0.0325			

Таблица 4.8 – Координаты цветности исследованных люминофоров

Люминофор	Координаты цветности, ФЛ				
	Х	y	Z		
SDL 3300	0,356	0,3979	0,2461		
SDL 5000	0,2605	0,3804	0,3591		
SDL 5100	0,3259	0,3932	0,2809		
SDL 3000	0,3593	0,3634	0,2773		
SDL 4100	0,2866	0,3883	0,3251		
SDL 1000	0,2918	0,3903	0,3179		
SDL 3400	0,34	0,3783	0,2817		
MG 531	0,294	0,3833	0,3227		
MG 633	0,3012	0,3783	0,3205		
MG 397	0,3162	0,3781	0,3057		
MG 562	0,3121	0,394	0,2939		
MG 558	0,2585	0,2773	0,4642		
MG 571	0,3165	0,3821	0,3014		
AWS 5	0,3127	0,3815	0,3058		
L 2082	0,3207	0,3802	0,2991		
GD 257	0,3167	0,3305	0,3528		
L 2086	0,3341	0,385	0,2809		
L 2083	0,3234	0,387	0,2896		
AWB 3	0,3747	0,3591	0,2662		

Таблица 4.9-Координаты цветности излучения СД с исследованными

Все приведенные цветовые координаты СД в таблице 4.9 расчитаны для равных долей синего излучения чипа в спектре СД. Отметим, что цветность излучения, может быть изменена и толщиной слоя люминофора. С ростом толщины слоя люминофора уменьшается доля синего, растет доля желтого света в общем излучении СД.

## 4.6 Модель энергетической структуры ИАГ люминофоров

Как следует из приведенных результатов в спектрах возбуждения есть полоса возбуждения на 340 нм и 450 нм и сплошное при λ<340 нм. Ширина запрещенной зоны в ИАГ ~6.4 эВ (194 нм), то есть в широкой области спектра 200...300 нм люминесценция возбуждается без создания собственных электронных возбуждении. Вероятным представляется следующее объяснение. Люминесценция в области 520...560 нм во всех исследованных люминофорах

эффективно возбуждается излучением в области 460 и 340 нм. В этих областях спектра наблюдаются полосы поглощения во всех люминофорах, кристаллах на основе ИАГ:Ce<sup>3+</sup> [130-132]. Предполагается, что поглощение в полосах на 460 и 340 нм обусловлено переходами 4f-5d [133-134]. Некоторые смещения полос возбуждения от люминофора к люминофору объясняется влиянием вводимых при синтезе модификаторов и активаторов. Сплошное поглощение в области от 310 до 200 нм, также иногда объясняется поглощением на ионах Ce<sup>3+</sup>. Однако, такое объяснение не является достаточно обоснованным. Спектры возбуждения в этой области существенно различаются по виду. Поэтому разумным можно считать предположение о том, что в области спектра 310..200 нм поглощение обусловлено межзонными переходами в нанодефектах.

Ширина запрещенной зоны в ИАГ:Се<sup>3+</sup> равна 6.43 эВ [135]. Люминесценция в УФ и видимой области спектра хорошо возбуждается в диапазоне 230 – 300 нм. Следовательно, для возбуждения этой люминесценции не нужно создавать электронно-дырочные пары, экситоны. Показатель поглощения люминофором в области 230-300 нм и на 460 нм в хорошо люминесцирующих монокристаллах и керамике ИАГ:Се<sup>3+</sup> превышает 10<sup>2</sup> см<sup>-1</sup> [97]. Измеренный показатель поглощения в ИАГ:Се<sup>3+</sup> кристалле [136, 137] на 250 нм равен 30 -50 см<sup>-1</sup>. Столь высокие значения показателя поглощения в широкой области спектра свидетельствуют о существовании большой концентрации центров поглощения. При величине показателя поглощения более  $10^2$  см<sup>-1</sup> концентрация центров поглощения должна быть не менее  $10^{-3}$ см<sup>-3</sup> Если же поглощение происходит центром поглощения в нанодефекте, то результирующий объем формирующей нанодефекты фазы должен составлять не менее 0.01 всего объема кристалла. При таких соотношениях эта фаза должна проявляться в энергетическом спектре кристалла люминофора.

Совокупность нанодефектов можно рассматривать как распределенную в кристалле фазу со своими энергетическими характеристиками. Тогда релаксация электронных возбуждений в обусловленой нанодефектами фазе естественным образом завершается передачей энергии центрам свечении, элементу

нанодефекта.

Энергетическую схему ИАГ:Се<sup>3+</sup> кристалла с нанодефектами можно представить следующим образом. Нанодефекты в ИАГ микрокристаллах в своем составе имеют все химические элементы: Y, Al, O, активатор – Ce, могут иметь Gd, другие примеси или следы, а также собственные дефекты: антидефекты в количестве до нескольких атомных %, вакансии и междоузлия для компенсации зарядовых и размерных различий. К вводимым собственным дефектам нужно отнести не только вакансии и ионы в междоузлиях, но и все варианты антидефектов. Очевидно, что состав нанодефектов в сильной степени зависит от технологических режимов при синтезе люминофора. Поэтому и энергетическая структура зон нанодефектной фазы может отличаться от люминофора к люминофору, но должна быть близкой по ширине, так как составы дефектов одинаковы.

В рамки описанной модели хорошо укладываются результаты исследования зависимости энергетического выхода преобразования излучения чипа В ИАГ:Ce<sup>3+</sup> люминесценцию. Bce современные люминофоры на основе обеспечивают эффективность преобразования в диапазоне от 0.33 до 0.4. Наблюдается сильная зависимость эффективности преобразования от партии к партии люминофоров, синтезируемых при одинаковых технологических режимах (см.таблица 4.7, §4.3). Колебания в пределах до 10.15% обусловлены, на наш следующими отклонениями в технологиях. При приготовлении взгляд, многокомпонентной шихты (не менее трёх компонентов) погрешность в обычно 1%. соотношении компонентов не превышает Однако, при высокотемпературном синтезе испарение компонентов может привести к значительному изменению соотношения. Например, температуры плавления Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равны 2425 <sup>o</sup>C, 2075 <sup>o</sup>C, 2420 <sup>o</sup>C, 2400 <sup>o</sup>C. При синтезе и затем при отжиге обычно использующих температурах 1600 ... 1800 <sup>0</sup>С в течении 5..10 час соотношение составов, особенно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительно других, может существенно изменится. Контроль же за условиями при таких экстремальных режимах сложен. Более того обычно для обеспечения взаимной диффузии

компонентов исходных составов, представляющих собою очищенные порошки наноразмерных кристаллов окислов, синтез проводят в нейтральной среде, например в расплаве фторида бария. Естественно, компоненты этой среды частично сохраняются в уже сформированных микрокристаллах. Большую роль в формировании нанодефектов играет заключительная процедура синтеза люминофора: отжиг при ~1600..1700 <sup>0</sup>С в течении 7-10 часов. При оптимально подобранных режимах отжига микрокристаллы люминофора имеют близкие хорошую огранку. Но воспроизведение оптимальных условии размеры, обеспечить практически очень сложно. Отметим, что в ряду приведенных в таблице 1 и 2 результатов явно выделяются более низкими значениями эффективности преобразования люминофоры типа СДЛ 2466, 2345 (η=0.13..0.14 соответственно). Это люминофоры мало отличающиеся от остальных по составу, но очевидно отличающиеся по морфологией, были изготовлены ~7..8 лет назад. Остальные люминофоры были синтезированы в последние 3..4 года с использованием более современных технологий.



Рисунок 4.9 – Энергетическая структура кристалла ИАГ:Се<sup>3+</sup> с нанодефектами

Предполагаемый вид энергетической схемы ИАГ:Се<sup>3+</sup> микрокристалла с нанодефектами представлен на рисунке 4.9. Схема имеет вид встроенную в зонную структуру матрицы зонной структуры фазы нанодефектов. Центр свечения является элементом нанодефекта, поэтому его энергетические уровни расположены в зонной схеме нанодефекта. На рисунке 4.9  $E_{g_M}$  и  $E_{g_H}$  –ширины зон запрещенных состояний в матрице и нанодефекте.  $E_{ei}$  и  $E_{ei}$  – возможные переходы электронов.

#### 4.7 Выводы по главе 4

Нами были проведены сопоставления результатов исследований характеристик люминесценции со структурой и составом люминофоров. Сопоставление позволяет сделать следующие выводы.

- Введение гадолиния приводит к смещению полосы люминесценции в красную область на 20-30 нм. Полуширина полосы при этом не изменяются. Следовательно к смещению полосы приводит влияния более близких к центру свечения элементов матрицы.
- Положения полос люминесценции не зависит от того, в какой полосе (340 нм и 460 нм) люминесценция возбуждается. Это говорит о том, что возбуждается оптический один и тот же центр.
- 3. Кинетика люминесценции при фото и катодолюминесценции различается. При катодолюминесценции кроме короткого т=60...100 нс компонента наблюдается и длительные ~1 мкс. Отличие объяняется тем, что при фотовозбуждении возбуждается центр свечения непосредственно. При катодовозбуждении происходит последовательная локализация дырки и электрона в нанодефекте. Их локализация возможна на двух, трех взаимно пространственно разделенных расстояниях.
- 4. Вклады компонентов затухания ИКЛ различны в разных люминофорах. Следовательно, для использования ИАГ люминофоров в качестве
сцинтилляционных материалов можно выбрать подходящие по временным характеристикам из уже существующих.

- 5. Нет явно выраженной связи эффективности преобразования излучения люминофором с элементным составом и морфологией люминофора. Объясняется это тем, что эффективность преобразования определяется процессами в нанодефекте, но не состоянием микрокристалла в целом. Формирование нанодефектов определяется режимами синтеза.
- 6. Возбуждение люминесценции в области спектра с λ<310 нм обусловлено инициированием межзонных переходов в нанодефекте. Основанием для заключения является то, что спектр является сплошным, различающимся для разных люминофоров. Если бы за поглощение в этой области были ответственны центры свечения, то спектры возбуждения должны были бы быть одинаковыми для всех люминофоров.
- Энергетическая структура ИАГ:Се кристалла с нанодефектами представляет собою встроенную в зонную схему ИАГ кристалла зонной схемы нанодефектов с центрами свечения в них.

# 5. УФ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИАГ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ УФ И ЭЛЕКТРОННЫМИ ПОТОКАМИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Наибольшее распространение получили СД с чипом, излучающим в ближней УФ области спектра, обычно в виде узкой полосы с максимумом на 450 – 460 нм [138]. В таких СД минимальны потери энергии в тепло при преобразовании спектра [139, 140].

Люминофор должен обеспечить высокую эффективность поглощения энергии возбуждения и ее частичное пропускание для формирования широкого спектра белого света. Поглощенная энергия возбуждения должна эффективно передаваться центрам свечения. Поглощение в УФ области спектра, высокую эффективность передачи энергии центрам свечения обеспечивают люминофоры группы сложных оксидных соединений, иттрий-алюминиевого граната в частности [105].

Люминофоры на основе ИАГ:Се считаются перспективными и для использования их в качестве сцинтилляторов, для преобразования жёсткой и УФ радиации. При возбуждении жёсткой радиацией в люминофорах возникает УФ люминесценция. Природа УФ люминесценции, связь с излучением в видимой области спектра изучены совершенно недостаточно. Имеющиеся публикованные результаты исследований уф люминесценции отрывочны, часто не соответствуют друг другу или противоречат. Очевидно, люминесценция в УФ области различается в разных люминофорах [141-144].

Целесообразным представляется проведение исследований УФ люминесценции люминофоров разных предыстории.

В настоящей главе приводятся результаты экспериментальных исследований спектрально-кинетических характеристик люминесценции УФ и видимой области спектра группы промышленных люминофоров на основе ИАГ:Се<sup>3+</sup> при возбуждении потоками УФ излучения в интервале 300–210 нм и высокоэнергетических электронов.

### 5.1 Спектры возбуждения и люминесценции в УФ области спектра

Спектры УФ возбуждения и УФ люминесценции были измерены с помощью спектрофлуориметра Agilent Cary Eclipse. Ксеноновая лампа с монохроматорами позволяла получить излучения в диапазоне спектра от 190 до 500 нм как в стационарных, так и в импульсных режимах вплоть до 50 нс.

## 5.1.1 Спектры УФ люминесценции

Во всех исследованных люминофорах УФ люминесценция наблюдается в диапазоне от 250-450 нм. Для примера на рисунке 5.1 приведены наиболее характерные спектры УФ и фотолюминесценции люминофоров серии СДЛ, MG – (а), L, AWS 5, AWB 3 –(б), YAG–01, 02, 04, 05, 06 (в) при возбуждении излучением на 300 нм. Во многих исследованных люминофорах при возбуждении в области 200-300 нм наблюдается УФ люминесценция с максимумами в области на 320-370 нм. Как видно из рисунка 5.1, при возбуждении излучением на 300 нм, проявляется дополнительно к доминирующей полосе в видимой области, полоса УФ люминесценции с максимумом в области 370 нм.



Рисунок 5.1 – Спектры люминесценции в УФ и видимой области люминофоров серии СДЛ, MG (a), AWS, L (б), YAG-01-06 (в) при возбуждении на 300 нм

Возбуждение в области от 230 до 300 нм в люминофорах серии AWS, L, YAG-02 приводит к появлению в спектре перекрывающихся УФ полос люминесценции с максимумами в области 300-370 нм (рисунок 5.2). В люминофорах серии YAG типов YAG-01, 04, 05 при возбуждении излучением с длиной волны в области от 230-300 нм инициируется УФ люминесценция с одной полосой с максимумом в области 370 нм. У люминофора этой же серии YAG-06 при одинаковых условиях возбуждения УФ люминесценция не проявляется.



Рисунок 5.2 – Спектры люминесценции в УФ и видимой области люминофоров серии AWS 5, L 2083, YAG-01, YAG-02, YAG-04, YAG-05, YAG-06 при УФ возбуждении излучением разных длин волн

Вид спектров слабо зависит от длины волны возбуждения. На рисунке 3 приведены спектры УФ люминесценции люминофоров при возбуждении излучением на 260 нм в увеличенном масштабе. В спектре выделяются две перекрывающиеся полосы с максимумами в области 320 и 370 нм. Спектры ФЛ в УФ области во всех исследованных люминофорах подобны, но могут несколько отличаться своим положением и полуширинами. При возбуждении излучением в области 260 нм в MG 397 полосы люминесценции приходятся на 315 и 380 нм, в L-2083 на 318 и 360 нм, в AWS 5 - на 325 и 363 нм. Полоса люминесценции AWS 5 в области 370 нм имеет полуширину 0.36 эВ. В люминофорах MG 397 и L-2083 полуширины подобной полосы равны 0.43 и 0.46 эВ, соответственно.



Рисунок 5.3 – Спектр УФ люминесценции люминофоров серии AWS 5, L 2083, MG 397-а, YAG-02, 04, 05 –6, YAG-01, 06- в

Обнаружено, что соотношение между интенсивностями люминесценции УФ полос в области 315 и 370 нм в разных люминофорах значительно отличаются. Например, в люминофорах AWS, L-2083 полоса на 370 нм в 2 раза выше полосы на 320 нм, в YAG-01, YAG-05 полоса на 320 нм много меньше полосы на 370 нм. Отметим, что люминофоры YAG-01, YAG-05 отличаются наличием в них Gd.

Подобные закономерности получены при исследовании УФ люминесценции люминофоров СДЛ 2700, 3500, 4000 синтезированных в 2018 году.



Рисунок 5.4- Спектры люминесценции люминофоров серии СДЛ 2700, 3500, 4000- синтезированных в 2018 году (а); УФ люмиексценции СДЛ 4000 синтезированных в 2015, 2016, 2018 годах (б) в увеличенном масштабе при возбуждении излучением на 250 нм.

На рисунке 5.4 а приведены спектры люминесценции в области 300-700 нм люминофоров СДЛ 2700, 3500, 4000, синтезированных в 2018 г, при возбуждении излучением ксеноновой лампы на 250 HM. Спектры нормированы по интенсивности полосы в видимой области. Каждому люминофору характерен свой спектр. Соотношение УФ и ВИ полос люминесценции разных типов люминофоров различно. Форма полос неизменна для люминофоров разных лет выпуска. На рисунке 5.4 б приведены спектры УФ люминесценции люминофоров СДЛ 4000 разных лет синтеза. Соотношение полос УФ и ВИ люминесценции для люминофоров одного типа в основном сохраняется, но в пределах одного типа разных лет выпуска может несколько отличаться, хотя технология синтеза оставалась неизменной. Из приведенных результатов следует наличие существования сильной зависимости излучательных свойств люминофоров даже от незначительных отклонений технологических режимов синтеза.

В таблице 5.1 приведены соотношения интенсивностей в максимумах полос люминесценции, полуширины видимой и УФ полос для люминофоров серии СДЛ 2700, 3500, 4000 -2015, 2016, 2018 г.г. при УФ возбуждении на 250 нм. Из таблицы видно, что соотношение интенсивностей полос люминесценции для люминофора одного типа разных лет выпуска и разных типов и одного года выпуска различны. Полуширины УФ полос и полос видимой области спектра

114

подобны и отличаются в пределах ~ 0.1 эВ. Из этого следует, что люминофоры не только разных серии, но и в пределах одной серии разных годов выпуска, синтезированные по одной технологии отличаются излучательными характеристиками. Эти характеристики люминесценции в ультрафиолетовой области спектра могут быть использованы для идентификации люминофоров.

Таблица 5.1- Соотношение максимумов люминесценции I<sub>вид./</sub>I<sub>уф</sub>при фотовозбуждении на 250 нм

Люминофор	$\lambda_{\max y\Phi}$ ,	$\Delta E_{y\Phi}$ ,	λ <sub>max ВИД</sub> ,	ΔЕ, эВ	<i>I</i> <sub>вид.</sub>
	НМ	эВ	НМ		$I_{\mathrm{y} \Phi}$
СДЛ 2700-15	375	0.402	560	0.403	2.6
СДЛ 2700-16	374	0.400	561	0.386	2.8
СДЛ 2700-18	370	0.324	560	0.385	1.18
СДЛ 3500-15	370	0.358	545	0.395	3.75
СДЛ 3500-16	370±5	0.379	545	0.395	4.24
СДЛ 3500-18	366	0.320	545	0.376	6.76
СДЛ 4000-15	368	0.326	530	0.392	2
СДЛ 4000-16	367	0.282	535	0.383	2.39
СДЛ 4000-18	365	0.256	535	0.380	2

5.1.2 Спектры УФ возбуждения люминесценции

Люминесценция исследованных люминофоров возбуждается в широкой области спектра от 200 нм до 500 нм. На рисунке 5.5 представлены результаты измерения спектров возбуждения люминесценции образца YAG, СДЛ, МG в максимуме люминесценции в области λ=370 нм.



Рисунок 5.5 - Спектры УФ возбуждения люминесценции в области 370 нм люминофоров серии ҮАG, СДЛ, МG

Спектры возбуждения люминесценции люминофоров серии СДЛ 3000, YAG -02 и YAG -01, YAG-04 в УФ области подобны, но отличаются отсутствием в спектре полосы в области 240 нм от люминофоров YAG- 05, MG 562. В люминофоре серии YAG-05 в спектре возбуждения наблюдаются две полосы с максимумами в области 240 нм и 300 нм, а в люминофоре MG 562 максимумы полосы возбуждения приходится на 255 нм и 300 нм. Основные характеристики спектров возбуждения в УФ области для всех перечисленных выше люминофоров подобны. Во всех люминофорах наблюдается эффективная полоса возбуждении УФ люминесценции на 300 нм. Обнаруживаются явные отличия спектров возбуждения в УФ области. Если полоса в области 240 нм хорошо выражена в спектрах возбуждения люминофоров YAG - 05, MG 562, то в люминофорах YAG -01, 04 в этой области спектра наблюдается только заметный уступ.

Характерный вид спектров возбуждения люминесценции исследованных ИАГ люминофоров MG 397, L-2083 и AWS 5 в полосах ультрафиолетовой и основной в области 540 нм для примера приведен на рисунке 5.6. Спектр возбуждения регистрировался при длине волны люминесценции в области  $\lambda$ =540 нм, 320 нм, 370 нм соотвествующих максимумам люминесценции. В спектрах

116

возбуждения (рисунок 5.6) наблюдаются полосы с максимумами на 230, 250, 280 - 290 нм.



Рисунок 5.6 – Спектры возбуждения люминесценции люминофоров MG 397 (a), AWS-5 (б), L-2083 (в) (1 - 540 нм, 2 - 380 нм, 3 - 315 нм)

В области 200 – 310 нм спектры возбуждения имеют сложный вид. В спектре возбуждения люминесценции в области 540 нм (1 кривая) выделяется полоса на 275 нм и полоса на 230 нм практический для всех люминофоров. Для разных люминофоров соотношение интенсивностей полос УФ возбуждения различно. В целом имеется тенденция снижения эффективности возбуждения люминофора при увеличении длины волны.

Как видно из представленных результатов, спектр возбуждения люминесценции на 540 нм отличается от спектров возбуждения люминесценции на 320, 380 нм. Каждому люминофору характерен свой вид спектра возбуждения ультрафиолетовой люминесценции в области 320 и 380 нм. Соотношение между интенсивностями люминесценции ультрафиолетовых полос и основной в области 540 нм значительно различаются для люминофоров разных типов.

Возбуждение в области 200-300 нм спектра приводит к появлению люминесценции в области 320 – 420 нм и в характерной для люминофора области 500 – 750 нм. Возбуждение люминофора излучением на 340 нм приводит к появлению люминесценции только в области 500 – 750 нм. Очевидно, что возбуждаемая в области 320 – 420 нм люминесценция в основном поглощается люминофором и преобразуется в люминесценцию в области 500 – 750 нм. Поэтому регистрируемая люминесценция на 500 – 750 нм при возбуждении в

области 320 – 420 нм частично обусловлена преобразованием УФ люминесценции на 320 – 420 нм.

#### 5.2 Спектры катодолюминесценции

Возбуждение люминофоров потоками высокоэнергетических электронов также приводит к появлению УФ люминесценции. На рисунке 5.7 представлен характерный спектр катодолюминесценции люминофоров MG 397, СДЛ 4000, измеренные с использованием в качестве источника возбуждения потока электронов с энергиями 0.25 МэВ от импульсного малогабаритного ускорителя. В диапазоне спектра от 350 до 700 нм наблюдаются дополнительно к видимому излучению на ~ 540 нм полосы на 382, 416 и 437 нм. На рисунке 5.7 приведены спектры, измеренные в диапазоне 350 – 800 нм и в увеличенном масштабе – в диапазоне 350 – 500 нм. Подобные спектры катодолюминесценции наблюдаются и для других люминофоров. УФ полосы катодолюминесценции узкие: во всех люминофорах полуширина полос на 382 нм равна 0,102 эВ, на 416 нм – 0,08 эВ.



Рисунок 5.7 - Спектры катодолюминесценции люминофоров MG 397, СДЛ 4000

Результаты исследования ИКЛ с временным разрешением приведены на рисунке 5.8 на примере люминофора MG 397. В спектрах измеренных через 20 нс после начала импульса возбуждения, наблюдаются три узкие полосы КЛ в

области 314, 380 и 415 нм с полуширинами ∆Е= 0.06, 0.08 и 0.06 эВ, соотвественно. Со временем после окончания импульса возбуждения люминесценция в этих полосах затухает со временем от 10 µs до 20 µs.



Рисунок 5.8 -Спектры КЛ люминофора MG 397, измеренные через 20 нс после начала импульса возбуждения.

В таблице 5.2 для примера приведены положения полос люминесценции в области 370 и 540...580 нм и соотношение интенсивности полос. *I*<sub>вид.</sub>-интенсивность полосы в области 540-580 нм, *I*<sub>уф</sub>.- 308-320 нм в люминофорах типа СДЛ 2700.

Таблица 5.2 - Соотношение максимумов люминесценции I<sub>вид./</sub>I<sub>уф</sub> при катодовозбуждении

Наименование	$\lambda_{\max y\Phi}$ , HM	$\lambda_{max}$ , HM	I <sub>вид.</sub>
люминофора			$I_{y\Phi}$
SDL 2700-15	363	580	20.088
SDL 2700-16	365	575	25.259
SDL 2700-18	365	585	35

Из приведенных результатов исследования видно, что интенсивности полос в видимой области спектра в 20-35 раз выше интенсивности люминесценции полос в УФ области 360 нм. Соотношение полос зависит не только от типа люминофора, но и меняется от партии к партии. Этот эффект может быть использован для идентификации люминофоров.

Существенным отличием спектров люминесценции ФЛ и КЛ является то, что при возбуждении потоками высокоэнергетических электронов интенсивность полосы в видимой области спектра много выше интенсивности полосы в УФ области при возбуждении потоками электронов, чем при фотовозбуждении.

# 5.3 Модель энергетической структуры кристалла ИАГ с центрами УФ люминесценции

По результатом исследования люминесценции в УФ и видимой области спектра люминофоров разного типа, различных партии, разных годов выпуска параграфах) (как показано В предыдущих можно предположить ЧТО ответственные за ультрафиолетовую и видимую люминесценцию центры свечения вводятся при синтезе люминофоров вне зависимости от исходного состава шихты. Во всех исследованных нами люминофорах наблюдается УФ люминесценция с близкими положениями полос. Исключением может быть является только люминофор ИАГ 06, в котором в области 370 нм люминесценция очень слаба.

Очевидно, что за УФ и видимую люминесценцию ответственны разные центры свечения. В пользу этого заключения однозначно свидетельствует различие спектров возбуждения . Различны и центры свечения , ответственные за люминесценцию в области 315 и 370 нм: соотношение между интенсивностями этих полос в разных люминофорах различно.



Рисунок 5.9 - Энергетическая структура кристалла ИАГ с УФ центрами свечения

B представлений люминесцентные свойства рамках 0 том, ЧТО люминофоров на  $ИА\Gamma:Ce^{3+}$  основе определяются существованием нанодефектов, энергетическая структура ИАГ:Се<sup>3+</sup> люминофора с центрами УФ люминесценции может быть представлена следующей схемой (рисунок 5.9). Центры УФ свечения могут быть элементами нанодефектов. Ведь возбуждаются они при воздействии излучений до 6 эВ, что меньше ширины запрещенной зоны кристалла. Ширина запрещенной зоны в YAG:Ce<sup>3+</sup> равна 6.43 эВ [135]. Люминесценция в УФ и видимой области спектра хорошо возбуждается в диапазоне 230 - 300 нм. Следовательно, для возбуждения этой люминесценции не нужно создавать электронно-дырочные пары, экситоны. Энергетическая структура кристалла ИАГ с нанодефектами может быть представлена как вложенные в другую структуры фаз нанодефектов и матрицы.

Но возможно и существование центров УФ люминесценции и в матрице. Энергетическую схему кристалла с нанодефектами можно представить как вложенную в зонную матрицы с шириной зоны E<sub>gm</sub> зонную нанодефектной фазы с E<sub>gn</sub> и набора уровней для возможных переходов при поглощении и излучении E<sub>ei</sub> и E<sub>li</sub>. E<sub>l2</sub> и E<sub>l3</sub> – возможные уровни, отвественные за УФ люминесценцию. Вероятно, уровней, подобных E<sub>l2</sub> и E<sub>l3</sub> может быть несколько.

В [97] предполагается, что УФ люминесценция обусловлена центрами свечения, связанными с антидефектами (АД): локализованными на АД экситонами, рекомбинацией на  $Y_{Al}$  АД,  $F^+$  центрами возле АД. В [141, 145] предполагается, что за люминесценцию в области 310 нм ответственны центры свечения, связанные с Gd<sup>3+</sup>. Из проведенных нами исследований такого заключения сделать нельзя, хотя видно, что наличие гадолиния может сказаться на появлении УФ люминесценции. В [146] показано, что полосы в области 380, 415, 435 нм наблюдаются при возбуждении на 270 нм в неактивированных кристаллах ИАГ, выращенных атмосфере кислорода.

Очевидно, что появление УФ люминесценции связано с формированием дефектов структуры при синтезе. Введение активаторов, соактиваторов лишь косвенно сказывается на формировании этих дефектов и центров УФ люминесценции. Мы полагаем, что формирование этих дефектов является результатом всей совокупности процессов синтеза, что собственные дефекты решетки, антидефекты являются структурными элементами формирующихся дефектов.

Интерес представляет следующее обстоятельство. Воздействие потоков высокоэнергетических электронов на ИАГ:Се<sup>3+</sup> люминофоры приводит к появлению люминесценции с существенно отличающимися характеристиками от возбуждаемой оптически. Основные отличия катодолюминесценции заключаются в следующем:

- Интенсивности основной полосы люминесценции в видимой области значительно выше, чем УФ полос для всех исследованных люминофоров.
- Полосы УФ люминесценции при возбуждении потоками жесткой радиации много уже, чем при оптическом возбуждении.

Очевидно, причину различия в этих характеристиках следует искать в отличии стимулированных процессов при воздействии разных видов возбуждения в материалах. При ширина запрещенной зоны в ИАГ люминофорах 6.4 эВ [135] оптическое воздействие в области 4 - 6 эВ очевидно возбуждает непосредственно центры свечения, находящимся в нанодефекте, ответственном за видимую и УФ люминесценцию. Вероятности возбуждения этих центров свечения близки.

Энергия потока электронов передается матрице. Созданные электронные могут захватываться точечными дефектами возбуждения структуры ИЛИ нанодефектами, имеющими большое сечение захвата. Релаксация электронных возбуждений в матрице или нанодефекте может завершаться люминесценцией. Наиболее вероятной представляется следующая последовательность процессов. Дырочный компонент высокой эффективностью пары с захватывается нанодефектами, локализуется на или в области центра свечения в нанодефекте. Могут создаваться локализованные дефектами экситоны [147]. Затем происходит захват электрона на дырочном компоненте, переход в основное состояние, люминесценция в видимой или УФ области спектра. Низкая интенсивность УФ свечения объясняется, очевидно, малой вероятностью передачи энергии УФ центрам свечения.

#### 5.4 Выводы по главе 5

- Возбуждение люминофора в области 200-300 нм приводит к появлению в спектрах люминесценции полос с максимумами на ~320 и 380 нм.
- Спектры возбуждения УФ и видимой люминесценции различны, то есть система уровней у центров УФ и видимой люминесценции различны. Но спектры возбуждения люминесценции на 320 и 380 нм подобны.
- Соотношение полос УФ и видимой люминесценции для всех изученных люминофоров различны. Также различно и соотношение полос УФ люминесценции на 320-380 нм в люминофорах разной предыстории.

- УФ люминесценция возникает и при воздействии на люминофор потоков высокоэнергетических электронов. Положение полос катодолюминесценции приходится на 315, 380, 415 нм. Соотношение полос зависит от предыстории люминофора.
- 5. Соотношение полос люминесценции в области 300-700 нм может быть использовано в качестве различительного признака для идентификации люминофоров.
- Предложена модель зонной схемы кристала с нанодефектами, описывающая возможность генерации УФ излучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования люминофоров на основе ИАГ:Се для белых СД разной предыстории с целью установления наиболее общих связей люминесцентных характеристик с составом и структурой люминофора. Для исследований были выбраны 27 типов люминофоров, производимых Billion Light Co., LTD, Taiwan, GrandLux Optoelectronics Co., LTD China, НПО «Платан», РФ.

С использованием современной аналитической техники были исследованы морфология, элементный состав, кристаллическая структура выбранных люминофоров.

Изучены следующие люминесцентные характеристики люминофоров:

- Спектры возбуждения люминесценции в области основной (рабочей) полосы, а также дополнительных полос люминесценции в УФ области спектра;
- Спектры люминесценции при возбуждении излучениями чипов, оптическим излучением в диапазоне 200...500нм, а также при возбуждении импульсными потоками высокоэнергетических электронов;
- Кинетические характеристики затухания люминесценции при возбуждении импульсами излучения чипа, импульсами потока высокоэнергетических электронов;
- Энергетическая эффективность преобразования энергии возбуждения в люминесценцию люминофоров;

Цветовые характеристики излучений люминофоров и СД с ними.

Полученные результаты исследования люминесцентных характеристик сопоставлялись с характеристиками конкретных люминофоров. Анализ результатов исследований привел к следующим выводам:

Нет очевидной основной характеристики – эффективности связи преобразования энергии возбуждения В люминесценцию с отдельными люминофора: характеристиками элементным составом, степенью кристалличности, морфологией. Эффективность преобразования излучения люминофором очевидно зависит и от состояния собственной дефектности синтезированного материала. Синтез ИАГ:Се<sup>3+</sup> люминофоров проводится из многокомпонентных составов в экстремальных условиях. Температуры, при которых производится синтез, последующий длительный отжиг, находятся в диапазоне 1500...1700 °C, температуры плавления материалов исходного сырья превышают 2000 °C. Синтез проводится в нейтральной среде с меньшими температурами плавления. При таких условиях синтеза трудно обеспечить получение совершенных кристаллов, воспроизводимость синтеза. В кристаллах существует большое количество собственных дефектов: вакансий, ионов в междоузлиях, антидефектов, которые вводятся в кристалл при синтезе для компенсации разницы в зарядах, размерах ионов – активаторов. При больших количествах и концентрациях разных дефектов происходит формирование из них дефектов, нанодефектов, подобных комплексных формирующимися В сцинтилляционных материалах. Поэтому технологическими режимами синтеза, возможностью управления ими во многом определяются результирующие люминесцентные характеристики люминофоров.

Установленные на основании проведенных исследований люминофоров разной предыстории закономерности хорошо укладываются в представления о том, что люминесцентные характеристики определяются составом и структурой нанодефектов с центрами свечения в них. Нанодефекты представляют собою комплексы, в составе которых имеются все элементы матрицы с полным набором примесных (в том числе активаторных) и собственных дефектов. Формирование нанодефектов в микрокристаллах люминофора обеспечивается не только исходным составом шихты, но и технологией синтеза: температурами и режимами синтеза, отжига, наличием нейтральных сред, состоянием окружающей атмосферы.

Заключение о том, что люминесцентные характеристики определяются нанодефектами и условиями их формирования является основным результатом диссертационного исследования.

Проведенные исследования люминесцентных характеристик: спектров возбуждения люминесценции, спектров люминесценции, кинетики затухания,

126

энергетической эффективности и цветовых координат 27 типов люминофоров позволили составить базу данных, полезных для дальнейших анализов их связи со структурой, составом люминофоров.

Выполненные исследования люминесценции в УФ области спектра при возбуждении излучениями в оптическом диапазоне от 200 до 300 нм, потоками высокоэнергетических электронов могут быть использованы при разработке на основе ИАГ:Се<sup>3+</sup> сцинтилляционных материалов.

Заключение о том, что люминесцентные характеристики люминофоров на основе ИАГ:Се<sup>3+</sup> определяются крупными комплексными дефектами, нанодефектами, в работе было использовано для разработки физической модели энергетической структуры люминофоров. Энергетическая структура люминофора представляется как вложенную в зонную структуру матрицы структуры фазы нанодефектов с центрами поглощения, свечения в них.

Практический интерес представляют собою обнаруженные закономерности УФ люминесценции. Показано, что соотношение между интенсивностями полос люминесценции в УФ и видимой области спектра являются хорошими иднетификационными признаками люминофоров. Соотношения интенсивностей полос существенно различаются не тольк в разных типах люминофоров, но и в люминофорах одного типа, разных партий. В рамки модели энергетической ИАГ:Се структуры люминофора хорошо укладывается полученные закономерности инициирования УФ люминесценции, их зависимость от предыстории, различие соотношений полос от вида жесткости излучения(энергии частиц, фотонов).

Заключение о том, что люминесцентные характеристики люминофоров на основе ИАГ:Се<sup>3+</sup> определяются нанодефектами, нужно использовать при совершенствовании технологии синтеза люминофоров.

В работе сделаны частные выводы, полезные для понимания и использования.

1. Исследованиями элементного состава люминофорами при возбуждении потоками электронов и рентгеновской радиацией показано, что имеется

неоднородность распределения элементов состава по глубине микрокристалла. Соотношение элементов в объеме и вблизи поверхности различаются. Это должно сказываться на поглощении энергии возбуждения по глубине и совокупности процессов, обеспечивающих эффективность люминесценции.

- Кинетика люминесценции при фото и катодолюминесценции различается. При катодолюминесценции кроме короткого τ=60...100 нс компонента наблюдается и длительные ~1 мкс. Отличие объяняется тем, что при фотовозбуждении возбуждается центр свечения непосредственно. При катодовозбуждении происходит последовательная локализация дырки и электрона в нанодефекте. Их локализация возможна на двух, трех взаимно пространственно разделенных расстояниях.
- Вклады компонентов затухания ИКЛ различны в разных люминофорах. Следовательно, для использования ИАГ люминофоров в качестве сцинтилляционных материалов можно выбрать подходящие по временным характеристикам из уже существующих.
- Соотношение полос люминесценции в области 300-700 нм может быть использовано в качестве различительного признака для идентификации люминофоров.

Автор выражает огромную благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Лисицыну Виктору Михайловичу за помощь на всех этапах выполнения настоящей диссертационной работы, неоценимые советы и поддержку, за ценные обсуждения, которые позволили выявить недостатки и глубже понять значение выполненной диссертантом работы. Диссертант также благодарит доцента отделения материаловедения Степанова Сергея Александровича И заведующего лабораторией Денисова Игоря Петровича за представленную возможность оборудовании И использования измерительных критические замечания, поддержку. Автор признателен за помощь на разных стадиях работы сотрудникам

кафедры лазерной и световой техники- Степановой Татьяне Васильевне и Вичуговой Татьяне Владимировне, отдельно благодарит д.ф.-м.н., профессора КФТТиНФ, заведующего лабораторией синтеза наноструктурированных материалов Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (ННЛОТ) Абдуллина Хабибуллу Абдуллаевича за ценные советы и поддержку, за содействие в проведений исследовательских работ, сотрудников ННЛОТ – Гусейнова Назима Рустамовича, Немкаеву Ренату Руслановну, Айтжанова Мади Бауыржановича за помощь в проведении экспериментальных работ по измерению состава, морфологии и структуры ИАГ:Се<sup>3+</sup>.

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИАГ (YAG)	Иттрий алюминиевый гранат		
УΦ	Ультрафиолетовое излучение		
СД	Светодиод		
НД	Нанодефект		
AД	Антидефект		
33	Запрещенная зона		
3П	Зона проводимости		
ФЛ	Фотолюминесценция		
КЛ	Катодолюминесценция		
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп		
РЗЭ	Редкоземельные элементы		
ИКЛ	Импульсная катодолюминесценция		
ФЭУ	Фотоэлектронный умножитель		

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР

- 1. Solid-State Lighting Research and Development: Multi-Year Program Plan. U.S Department of Energy: Bardsley Consulting, Navigant Consulting, Inc., 2012.-137 p.
- Round, H.J. A note on Carborundum / H.J. Round // Electrical World. 1907. V. 49. – P. 309.
- 3. Zheludev, N. The life and times of the LED a 100-year history / N. Zheludev // Nature Photonics. 2007. V.1. P.189–192.
- 4. Nakamura, S. Blue laser Diode / S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol. Berlin; Heidelberg; Berlin: Springer-Verlag, 1997. 372 p.
- 5. Шуберт, Ф.Е. Светодиоды: перевод с английского под редакцией А.Э. Юновича / Ф.Е. Шуберт. М.: Физматлит, 2008. 496 с.
- 6. Zukauskas, A. Introduction to solid state lighting / A. Zukauskas, M. Shur, R. Gaska. John Wiley & Sons, New York, 2002. 224 p.
- Nakamura, S. Background Story of the Invention of Efficient InGaN Blue-Light-Emitting Diodes (Nobel Lecture) / S. Nakamura // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V.54. – P. 7770 – 7788.
- Narukawa, Y. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy / Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2010. –V. 43. – P. 354002.
- 9. Nakamura, S. Present performance of InGaN based blue/green/yellow LEDs / S. Nakamura // Proc. SPIE. 1997. V. 3002. P.26–35.
- 10.Von Dollen, P. Let There Be Light—With Gallium Nitride: The 2014 Nobel Prize in Physics / P. Von Dollen, S. Pimputkar, J.S. Speck // Angew. Chem.Int. Ed. – 2014. – V. 53. – P. 13978–13980.
- 11.Nakamura, S. Candela-class high-brightness InGaN/AIGaN doubleheterostructure blue-green-light-emitting diodes / S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 64. – P.1687-1689.
- 12.Nakamura, S. Blue InGaN-based laser diodes with an emission wavelength of 450 nm / S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Matsushita, T. Mukai // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 22-24.
- 13. Shionoya, S. Phosphor Handbook / S. Shionoya, W. M. Yen. CRC Press, 1999.-994 p.
- 14.Knight, D. Humphry Davy: Science and Power / D. Knight. UK: Cambridge University Press, 1998. 236 p.
- 15.Fledmann, C. Inorganic Luminescent Materials: 100 Year of Research and Application / C. Fledmann, T. Justel, C.R. Ronda, P. Schmidt // Adv. Funct. Mater. 2003. V. 13, №. 7. P.511-516.
- 16.Ye, S. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Q. Pan, Z. Ma, Q. Zhang // Materials Science and Engineering R: Reports. – 2010. – V.71, № 1. – P. 1–34.

- 17.Pan, Y. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor / Y. Pan, M. Wu, Q. Su // Materials Science and Engineering: B. 2004. V. 106, №3. P. 251–256.
- 18.Silveira, L.G.D. Processing and luminescence properties of Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Eu:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics for white-light applications / L.G.D. Silveira, L.F. Cótica, I.A. Santos, M.P. Belançon, J.H. Rohling, M.L. Baesso // Materials Letters. – 2012. – V. 89. – P. 86-89.
- 19.Huang, J. Synthesis and luminescence properties of Ce:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> glass ceramic by spontaneous crystallization / J. Huang, X. Liang, W. Xiang, M. Gong, G. Gu, J. Zhong, D. Chen // Materials Letters. 2015. V. 151. P.31-34.
- 20.Fadlalla, H. M. H. Preparation and properties of nanocrystalline powders in  $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$  system / H. M.H. Fadlalla, C.C. Tang, S.Y. Wei, X.X. Ding // J. Lumin. 2008. V.128, No 10. P. 1655–1659.
- 21.Yang, H.J. Characterization and luminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphors by molten salt synthesis / H.J. Yang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95, №1. P. 49–51.
- 22.Chen, L. Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes / L. Chen, C.C. Lin, C.W. Yeh, R.S. Liu // Materials. 2010. V.3. P.2172-2195.
- 23. Choe, J.Y. Luminescence and compositional analysis of  $Y_3Al_5O_{12}$ : Ce films fabricated by pulsed-laser deposition / J.Y. Choe // J. Mat. Res. Innovat. – 2002. – V.6. – P. 238-241.
- 24.Murai, S. Scattering-based hole burning in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> monoliths with hierarchical porous structures prepared via the sol-gel route / S. Murai, K. Fujita, K. Iwata, K. Tanaka // J. Phys. Chem: C. 2011. V. 115, № 36. P. 17676–17681.
- 25.Jiao, H. Low temperature synthesis of YAG:Ce phosphors by LiF assisted sol-gel combustion method / H. Jiao, Q. Ma, L. He, Z. Liu, Q. Wu // Powder Technol. 2010. V. 198, № 2. P. 229–232.
- 26.Nassar, E.J. Nonhydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG / E.J. Nassar [et al.] // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 2244.-2249.
- 27.Kareiva, A. Aqueous Sol-Gel Synthesis Methods for the Preparation of Garnet Crystal Structure Compounds / A. Kareiva // Materials science. 2011. V. 17, №4. P. 428-437.
- 28.Sun, Zh. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method / Zh. Sun, D. Yuan, H. Li, X. Duan, H. Sun, Z. Wang, X. Wei, H. Xu,. C. Luan, D. Xu, M. Lv // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V. 379. – P. L1-L3.
- 29.Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Synthesis of an alumina–YAG nanopowder via solgel method / S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, H. Sarpoolaky // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 456. – P. 282-285.
- 30.Hakuta, Y. Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water / Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai // Materials Research Bulletin. – 2003. – V. 38. – P. 1257-1265.

- 31.Xu, M. Low temperature synthesis of monodispersed YAG:Eu crystallites by hydrothermal method / M. Xu, Zh. Zhang, J. Zhao, J. Zhang, Zh. Liu // Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 647. P. 1075-1080.
- 32.Zarzecka-Napierala, M. Synthesis and characterization of yttrium aluminium garnet (YAG) powders / M. Zarzecka-Napierala, K. Haberko // Processing and Application of Ceramics. 2007. V. 1. P. 69–74.
- 33.Kudryashova, Y.S. Solvothermal synthesis of nanodispersed yttrium-aluminum garnet / Y.S. Kudryashova [et al.] // Glass. Phys. Chem. 2015. V. 41. P. 219-223.
- 34.Kim, T. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of nanocrystalline  $GdBO_3$ :Eu<sup>3+</sup> phosphors / T. Kim, S. Kang // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. P. 1945-1954.
- 35.Wei, Z.-R. Hydrothermal synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) microcrystals / Z.-R. Wei, J.-B. Yao, Slumber Tian, L.-M. Zhang, Z.-J. Li, P. Gao // Journal of Synthetic Crystals. – 2009. – V.38. – P.179-183.
- 36.He, G. Synthesis and luminescence properties of nano-/microstructured Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> microspheres by controlled glass crystallization / G. He, L. Mei, L. Wang, G. Liu, J. Li // Cryst. Growth. Des. 2011. V. 11. P.5355–5361.
- 37.Purwanto, A. High luminance YAG:Ce nanoparticles fabricated from urea added aqueous precursor by flame process / A. Purwanto [et al.] // J. Alloys Compd. 2008. V.463. P. 350–357.
- 38.Mech, A. Structural and luminescent properties of nano-sized NaGdF<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> synthesised by wet-chemistry route / A. Mech, M. Karbowiak, L. Kepinski, A. Bednarkiewicz, W. Strek // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 380. P.315–320.
- 39.Zhang, Q.Y. Recent progress in quantum cutting phosphors / Q.Y. Zhang, X.Y. Huang // Prog. Mater.Sci. 2010b. V.55. P. 353-427.
- 40.Kolitsch, U. Phase equilibria and crystal chemistry in the  $Y_2O_3 -Al_2O_3 -SiO_2$  system / U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger // Journal of materials research:MRS. 1999. V.14. P.447-455.
- 41. Саркисов, П.Д. Фазообразование в системе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –SiO<sub>2</sub> и высокотемпературное применение силикатов иттрия. (Обзор) [Электронный ресурс] / П.Д. Саркисов, Н.В. Попович, Л.А. Орлова, Ю.Е. Лебедева, Н.Е. Уварова // Энциклопедия инженера-химика. 2011. №6. Режим доступа: http://www.viam.ru/public.
- 42.Won, C.W. Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG:Ce phosphor particles / C.W. Won, H.H. Nersisyana, H.I. Won, J.H. Lee, K.H. Lee // Journal of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P.2621–2626.
- 43.Yen, W. Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties / W. Yen, M. Weber. CRC Press: Boca Raton, 2004. 496 p.
- 44.Lin, C. Advances in phosphors for light-emitting diodes / C. Lin, R.-S. Liu // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2011. V.2. P. 1268–1277.

- 45.Huczko, A. Fast combustion synthesis and characterization of YAG:Ce<sup>3+</sup> garnet nanopowders / A. Huczko [et al.] // Phys. Status Solidi B. 2013. V. 250, №12. P. 2702–2708.
- 46.Haranath, D. Enhanced luminescence of  $Y_3Al_5O_{12}$ :Ce<sup>3+</sup> nanophosphor for white light-emitting diodes / D. Haranath, H. Chander, P. Sharma, S. Singh // Applied Physics Letters. 2006. V. 89. P.173118.
- 47.Ohyama, J. Combustion synthesis of YAG:Ce phosphors via the thermite reaction of aluminum / J. Ohyama, C. Zhu, G. Saito, M. Haga, T. Nomura, N. Sakaguchi, T. Akiyama // Journal of Rare Earths. 2018. V.36. P.248-256.
- 48.Ramanathan, S. Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders / S. Ramanathan, M.B. Kakade, S.K. Roy, K.K. Kutty // Ceramics International. 2003. V. 29. P. 477–484.
- 49.Upasani, M. Combustion synthesis and structural characterization of YAG: Influence of fuel and Si doping / M. Upasani [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. P. 22-32.
- 50.Yadav, P. One Step Combustion Synthesis of YAG:Ce Phosphor For Solid State Lighting / P. Yadav, K.Vijay Kumar Gupta, Aarti Muley, C.P. Joshi, S.V. Moharil // AIP Conference Proceedings. – 2011. – V.1391. – P. 200-202.
- 51.Михайлов, В.А. Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика: монография / В.А. Михайлов. Киев: Киевский университет, 2010. 223 с.
- 52.Menzer, G. Die Kristallstruktur von Granat / G. Menzer // Z. Kristallogr. 1926. – V. 63. – P. 157–158.
- 53.Menzer, G. Die Kristallstruktur der Granate / G. Menzer // Z. Kristallogr. 1928. V. 69. P. 300.
- 54.Blasse, G. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Ce<sup>3+</sup> / G. Blasse, A. Bril // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 11, № 2. P. 53-54.
- 55.Blasse, G. Luminescent Materials / G. Blasse, B.C Grabmaier. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1994. 241 p.
- 56.Zych, E. Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials / E. Zych, C. Brecher, A. Wojtowicz, H. Lingertat // J. Lumin. 1997. V. 75. P. 193–203.
- 57.Ronda, C.R. Luminescence: from theory to applications / C.R. Ronda. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA: John Wiley & Sons.- Weinheim, 2008. – 260 p.
- 58.Robbins, D. J. The Temperature Dependence of Rare-Earth Activated Garnet Phosphor: I. Intensity and Lifetime Measurements on Undoped and Ce-Doped Y<sub>3</sub>AI<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / D. J. Robbins, B. Cockayne, J.L. Glasper, B. Lent // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. P. 1213–1220.
- 59.Robbins, D. J. Investigation of competitive recombination processes in rare-earth activated garnet phosphors / D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C.N. Duckworth, J. L. Glasper // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1979. –V. 19, № 2. P. 1254–1269.

- 60. Low-pressure mercury vapour discharge lamp: US Patent 4727283: Applic.num. 6/883,186 / van Kemenade J.T.C., Siebers G.H.M., Heuvelmans J.J., deHair J.T.W., Vrugt J.W. Filed.8.07.1986; date. 23.02.1988.
- 61.Mueller-Mach, R. Highly efficient all-nitride phosphor-converted white light emitting diode / R. Mueller-Mach, G. Mueller, M.R. Krames, H.A. Hoppe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt // Phys.Status Solidi A. 2005. V. 202, № 9. P. 1727–1732.
- 62.George, N. C. Phosphors for solid-state white lighting / N.C. George, K.A. Denault, R. Seshadri // Annu. Rev.Mater. Res. 2013. V. 43. P. 481–501.
- 63.Cherepy, N.J. Cerium-doped single crystal and transparent ceramic lutetium aluminum garnet scintillators / N.J. Cherepy [et al.] // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect.: A. 2007. V. 579. P. 38–41.
- 64.Kang, J.-G. Preparation and luminescence characterization of GGAG:Ce<sup>3+</sup>,B<sup>3+</sup> for a white light-emitting diode / J.-G. Kang, M.-K. Kim, K.-B. Kim // Materials Research Bulletin. 2008. V. 43. P.1982–1988.
- 65.Liu, Y. Effect of gallium ion content on thermal stability and reliability of YAG:Ce phosphor films for white LEDs / Y. Liu [et al.] // Ceramics International. 2018. V.44. P. 1091-1098.
- 66.Shao, Q. Temperature-dependent photoluminescence studies on

 $Y_{2.93-x}Ln_xAl_5O_{12}$ :Ce<sub>0.07</sub> (Ln = Gd, La) phosphors for white LEDs application / Q.

Shao // Journal of Alloys and Compounds. - 2010. - V. 498. - P.199-202.

- 67.Tomiki, T. Ce<sup>3+</sup> centres in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) single crystals / T. Tomiki [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. 1991. V. 60. P. 2437–2445.
- 68.Dorenbos, P. The  $4f^{n} \leftrightarrow 4f^{n-1}$  5d transitions of the trivalent lanthanides in halogenises and chalcogenides / P. Dorenbos // J. Lumin. 2000. V. 91. P. 91–106.
- 69.Dorenbos, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds / P. Dorenbos // J. Lumin. 2000. V. 91. P. 155–176.
- 70.Robbins, D. The Effects of Crystal Field and Temperature on the Photoluminescence Excitation Efficiency of Ce<sup>3+</sup> in YAG / D. Robbins // J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology. 1979. V. 126. P. 1550–1555.
- 71.Blasse, G. Investigation of some Ce<sup>3+</sup>- activated phosphors / G. Blasse, A. Bril // J. Chem. Phys. 1967. V .47. P. 5139–5145.
- 72.Jacobs, R.R. Measurement of excited-state-absorption loss for  $Ce^{3+}$  in  $Y_3Al_50_{12}$  and implications for tunable 5d $\rightarrow$ 4f rare-earth lasers / R.R. Jacobs, W.F. Krupke, M.J. Weber // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. P.410-412.
- 73.Khaidukov, N.M. Extended broadband luminescence of dodecahedral multisite  $Ce^{3+}$  ions in garnets {Y<sub>3</sub>}[MgA](BAlSi)O<sub>12</sub> (A = Sc, Ga, Al; B = Ga, Al) / N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, Q. Zhang, R. Shi, H. Liang // Dyes and Pigments. 2017. V. 142. P. 524-529.

- 74.Dorenbos, P. 5d-level energies of  $Ce^{3+}$  and the crystalline environment. I. Fluoride compounds / P. Dorenbos // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. -2000. V. 62, No 23. P. 15640-15649.
- 2000. V. 62, № 23. P. 15640-15649.
  75.Dorenbos, P. 5d-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds / P. Dorenbos // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 62. P. 15650-15659.
  76.Dorenbos, P. 5d-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment. III.
- 76.Dorenbos, P. 5d-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes / P. Dorenbos // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 2001. – V. 64. – P. 125117.
- 77.Dorenbos, P. Relating the energy of the [Xe] 5d<sup>1</sup> configuration of Ce<sup>3+</sup> in inorganic compounds with anion polarizability and cation electronegativity / P. Dorenbos // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2002. V. 65. P. 235110.
- 78.Dorenbos, P. Crystal field splitting of lanthanide 4f<sup>n-1</sup> 5d-levels in inorganic compounds / P. Dorenbos // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. P.156–159.
  79. Dorenbos, P. 5d-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment. IV.
- 79. Dorenbos, P. 5d-level energies of Ce<sup>3+</sup> and the crystalline environment. IV. Aluminates and «simple» oxides / P. Dorenbos // J. Lumin. – 2002. – V. 99. – P. 283–299.
- 80.Liu, X. Luminescence Properties of the Ce<sup>3+</sup> Ion in Yttrium Gallium Garnet / X. Liu, X. Wang, W. Shun // Phys. Status Solidi A. – 1987. – V. 101. – P. K161– K165.
- 81.Gorller-Walrand, C. Handbook: Physics and Chemistry of Rare Earths / Gorller-C. Walrand, K. Binnemans; edited by K.A. Gschneidner, L. Eyring. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996. Vol. 23. 155 p.
- 82.Munoz-Garcia, A. B. Antisite defects in Ce-doped YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>):first-principles study on structures and 4f–5d transitions / A.B. Munoz-Garcia, Z. Barandiaran, L. Seijo // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 19888–19897.
- 83.Tanner, P.A. Soft synthesis and vacuum ultraviolet spectra of YAG:Ce<sup>3+</sup> nanocrystals: reassignment of Ce<sup>3+</sup> energy levels / P.A. Tanner, L. Fu, L. Ning, B.-M. Cheng, M.G. Brik // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 216213.
- 84.He, X. Effects of local structure of  $Ce^{3+}$  ions on luminescent properties of  $Y_3Al_5O_{12}$ :Ce nanoparticles / X. He [et al.] // Scientific Reports. 2016. V. 6. P. 22238.
- 85.George, N. C. Local environments of dilute activator ions in the solid-state lighting phosphor Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / N.C. George [et al.] // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 3979–3995.
- 86.Pavitra, E. (BaSr)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> nanorods with enhanced luminescence properties as green-emitting phosphors for white LED applications / E. Pavitra [et al.] // Dyes and Pigments. 2017. V. 142. P. 447-456.
- 87.Chander, H. Development of nanophosphors—A review / H. Chander // Materials Science and Engineering: R. 2005. V. 49. P. 113–155.

- 88.Zhang, L. Site distortion in Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>: Influence on Pr<sup>3+</sup> emission and application in wLED / L. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, Z. Hao, G.-H. Pan, H. Wu // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 180. – P. 158–162.
- 89.Xiaoyuan, S. A green-yellow emitting β-Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor for near ultraviolet chip white-light-emitting diode / S. Xiaoyuan, Z. Jiahua, Z. Xia, L. Yongshi, W. Xiaojun // Journal of rare earths. 2008. V. 26, №3. P. 421.
- 90.Большухин, В.А. Цветные светодиоды на основе люминофоров, возбуждаемых фиолетовым излученим p–n-гетероструктуры InGaAlN / В.А. Большухин, Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, Ю.А. Портнягин, Н.П. Сощин // Светотехника. 2012. № 5. С.12.
- 91.Natarajan, V. Preparation and characterization of tunable YVO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> phosphors / V. Natarajan, A.R. Dhobale, Ch.-H. Lu // Journal of Luminescence. 2009. V. 129. P. 290–293.
- 92.Wang, F. Luminescence properties and its red shift of blue-emitting phosphor Na<sub>3</sub>YSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Ce<sup>3+</sup> for UV LED / F. Wang, W. Wang, L. Zhang, J. Zheng, Y. Jin, J. Zhang // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 27422.
- 93.Palan, C.B. Effect of synthesis methods on luminescence properties of LiCaPO<sub>4</sub>:Ce phosphor for radiation dosimetry / C.B. Palan, S.K. Omanwar // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 178. – P. 340–346.
- 94.Ji, H. New Y<sub>2</sub>BaAl<sub>4</sub>SiO<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> yellow microcrystal-glass powder phosphor with high thermal emission stability / H. Ji [et al.] // J. Mater. Chem:C. 2016. V. 4. P. 9872-9878.
- 95.Kaur, P. Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses / P. Kaur, G.-P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh // Journal of Molecular Structure. 2012. V. 1020. P. 83–87.
- 96.Дёмичев, И.А. Влияние ионов церия на поглощение и люминесценцию молекулярных кластеров серебра в силикатных стеклах после ионного обмена / И.А. Дёмичев, В.И. Егоров, Е.С. Постников, Е.М. Сгибнев, А.И. Сидоров, Т.А. Хрущева // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. № 2. С.27-32.
- 97.Zorenko, Yu. Luminescence properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce nanoceramics / Yu. Zorenko, T. Voznyak, V. Gorbenko, E. Zych, S. Nizankovski, A. Dan'ko, V. Puzikov // Journal of Luminescence. 2011. V. 131 P. 17-21.
- 98.Schuh, L. Computer Modelling Studies of Defect Structures and Migration Mechanisms in Yttrium Aluminum Garnet / L. Schuh, R. Metselaar, C.R.A. Catlow // J. Eur. Ceram. Soc. 1991. V. 7. P. 67–74.
- 99.Donnerberg, H. Atomistic Computer Simulations of Yttrium Iron Garnet (YIG) as an Approach to Studying Its Defect Chemistry: I. Intrinsic Defects / H. Donnerberg, C.R.A. Catlow // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 2947.
- 100. Bikmetov, I. F. Electronic Structure of Cr<sup>4+</sup> Ions in Yttrium Aluminum Garnet in the Embedded Cluster Approximation / I. F. Bikmetov [et al.] // J. Appl. Spectrosc. – 1990. – V.53. – P.1315–1318.

- 101. Donnerberg, H. Atomistic Computer Simulations of Yttrium Iron Garnet as an Approach to Studying Its Defect Chemistry: Extrinsic Defects / H. Donnerberg, C.R.A. Catlow // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1994. – V. 50. – P. 744–750.
- 102. Kuklja, M.M. Atomistic Modeling of Native Point Defects in Yttrium Aluminum Garnet Crystals / M.M. Kuklja, R. Pandey // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82, № 10. P. 2881–2886.
- 103. Ashurov, M. Kh. Spectroscopic Study of Stoichiometry Deviation in Crystals with Garnet Structure / M.Kh. Ashurov [et al.] // Phys. Stat. Solid: A. – 1977. – V. 42. – P. 101-110.
- 104. Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer [Электронный ресурс]. Режим доступа: <u>https://www.agilent.com/cs/library/brochures/Cary-</u> Eclipse\_FLR-brochure.pdf
- 105. Sai, Q. Ce-doped  $Al_2O_3$ -YAG eutectic and its application for white LEDs / Q. Sai [et al.] // Optical Materials. 2013. V. 35. P. 2155-2159.
- 106. Shi, H. Luminescence properties of YAG:Ce, Gd phosphors synthesized under vacuum condition and their white LED performances / H. Shi [et al.] // Optical materials express. 2014. V.4. P. 649-655.
- 107. Murai, Sh. Optical properties of macroporous Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> crystals doped with rare earth ions synthesized via sol–gel process from ionic precursors / Sh. Murai, K. Fujita, K. Iwata, K Tanaka // Optical Materials. 2010. V. 33. P.123–127.
- 108. Асатрян, Г.Р. Семейство парамагнитных центров ионов Ce<sup>3+</sup> в иттрийалюминиевом гранате / Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян // ФТТ. – 2014. – Т. 56, №. 6. – С. 1106-1111.
- 109. Zhou, Y. Synthesis-dependent luminescence properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Re<sup>3+</sup>(Re=Ce, Sm, Tb) phosphors / Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, Sh. Wang, H. Zhang // Materials Letters. 2002. V. 56. P. 628–636.
- 110. Qin, H. YAG phosphor with spacial separated luminescence centers / H. Qin, J. Jiang, Zh. Luo, H. Jiang // Journal of Materials Chemistry:C. – 2015. – V.4. – P.1-5.
- 111. Chung, Sh.-R. Hybrid YAG/CdSe Quantum Dots Phosphors for White Light-Emitting Diodes / Sh.-R. Chung, K.-W. Wang, M.-W. Wang // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – V. 13. – P. 4358–4363.
- 112. Zhou, Z. Synthesis of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphors by a modified impinging stream method: a crystal growth and luminescent properties study / Z. Zhou, S. Liu, F. Wang, Y. Liu // Journal of Physics D: Applied Physics. 2012. –V. 45. P. 195105.
- 113. Kostic, S. Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals / S. Kostic [et al.] // Mater. Res. Bull. 2015. V. 63. P.80–87.
- 114. Nakatsuka, A. Cation distribution and crystal chemistry of  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ( $0 \le x \le 5$ ) garnet solid solutions / A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, T. Yamanaka // Acta Crystallogr.: Sect. B. – 1999. – V.55. – P. 266–272.
- 115. Xia, Z. Ce<sup>3+-</sup>Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications / Z. Xia, A. Meijerink // Chem. Soc. Rev. - 2017. - V. 46. - P. 275.

- 116. Блистанов, А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие для вузов / А. А. Блистанов. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
- 117. Nishiura, S. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto // Optical Materials. – 2011. – V. 33. –P. 688–691.
- 118. Rabasovic, M.S. Structural properties and luminescence kinetics of white nanophosphor YAG:Dy / M.S. Rabasovic [et al.] // Optical Materials. – 2015. – V. 50. – P. 250–255.
- 119. Zhao, D. Phase composition and microstructure of yttrium aluminum garnet (YAG) coatings prepared by suspension plasma spraying of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders / D. Zhao, T.W. Coyle, K. Chien // Surface & Coatings Technology. – 2013. – V. 235. – P. 303–309.
- 120. Zhou, Y. Preparation, mechanical, and thermal properties of a promising thermal barrier material:  $Y_4A_{12}O_9 / Y$ . Zhou, X. Lu, H. Xiang, Z. Feng // Journal of Advanced Ceramics. -2015. V. 4. P. 94-102.
- 121. Tucureanu, V. Synthesis and characterization of YAG:Ce,Gd and YAG:Ce,Gd/PMMA nanocomposites for optoelectronic applications / V. Tucureanu [et al.] // J Mater Sci. 2015. V. 50. P. 1883–1890.
- 122. Schlotter, P. Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 1997. V.64. P. 417–418.
- 123. Liu, Z. Measurement and numerical studies of optical properties of YAG:Ce phosphor for white light-emitting diode packaging / Z. Liu, S. Liu, K. Wang, X. Luo // Applied Optics. 2010. V. 49. P. 247-257.
  124. Xu, J. Effects of Ce<sup>3+</sup> doping concentrations on microstructure and
- 124. Xu, J. Effects of Ce<sup>3+</sup> doping concentrations on microstructure and luminescent properties of Ce<sup>3+</sup>:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Ce:LuAG) transparent ceramics / J. Xu [et al.] // Optical Materials. – 2014. – V. 36. – P. 1954–1958.
- 125. Валиев, Д.Т. Спектрально-кинетические характеристики люминофора на основе иттрий алюминиевого граната / Д.Т. Валиев [и др.] // Известия вузов. Физика. 2015. Т.58. №6. С. 42-47.
- Hoppe, H.A. Recent developments in the field of inorganic phosphors / H.A. Hoppe // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P.3572 3582.
- 127. Bando, K. Development of High-bright and Pure-white LED Lamps / K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, Y. Shimizu // J. Light Visual Environ. – 1998. – V. 22. – P.2-5.
- 128. Лисицын, В.М. Спектральные характеристики люминесценции промышленных люминофоров на основе иттрий-алюминиевых гранатов / В.М. Лисицын, Х.А. Абдуллин, С.А. Степанов, В.А. Ваганов, А.Т. Тулегенова // Известия вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – №9-2. – С. 164-168.
- 129. Lisitsyna, L.A. Composition Nanodefects in Doped Lithium Fluoride Crystals / L.A. Lisitsyna, V.M. Lisitsyn // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – P. 2297–2303.
- 130. Ueda, J. Analysis of  $Ce^{3+}$  luminescence quenching in solid solutions between  $Y_3Al_5O_{12}$  and  $Y_3Ga_5O_{12}$  by temperature dependence of

photoconductivity measurement / J. Ueda, S. Tanabe, T. Nakanishi // Journal of Applied Physics. – 2011. – V.110. – P. 053102.

- 131. Jia, N. Property of YAG: Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method / N. Jia [et al.] // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. – P. 1848-1853
- 132. Byun, H.J. Solvothermally grown Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> colloidal nanocrystals: spectral variations and white LED characteristics / H.J. Byun, W.S. Song, Y.S. Kim, H.J. Yang // Phys.: D. Appl. Phys. 2010. V. 43. P.195401.
- 133. Yadav, P.J. Two phosphor converted white LED with improved CRI / P.J. Yadav, C.P. Joshi, S.V. Moharil // J. Lumin. 2013. V. 136. P. 1–4.
- 134. Ogiegło, J.M. Luminescence and Luminescence Quenching in  $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$  Scintillators Doped with  $Ce^{3+}$  / J.M. Ogiegło [et al.] // J. Phys. Chem.: A. 2013. V. 117. P. 2479–2484.
- 135. Qin, X. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects / X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu // Chem. Rev. – 2017. – V. 117. – P. 4488–4527.
- 136. Dong, Y. Luminescence studies of Ce:YAG using vacuum ultraviolet synchrotron radiation / Y. Dong [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2006. – V. 41. – P. 1959–1963.
- 137. Dong, Y. Color centers and charge state change in Ce:YAG crystals grown by temperature gradient techniques / Y. Dong [et al.] // Journal of Crystal Growth. - 2006. - V. 286. - P. 476-480.
- 138. Аладов, А.В. О современных мощных светодиодах и их светотехническом применении / А.В. Аладов [и др.] // Светотехника. 2010. № 3. С. 8-16.
- 139. Lisitsyn, V.M. White LEDs with limit luminous efficacy / V.M. Lisitsyn, V.S. Lukash, S.A. Stepanov, Ju Yangyang // AIP Conference Proceedings. – 2016. – No 1698. – P. 060008
- 140. Ju Yangyang. Losses Of Energy In Phosphor Of Led At Transformation Of Emission Spectrum / Ju Yangyang, V.M. Lisitsyn, V.S. Lukash // Asia-Pacific Eng. Tech. Conf. – 2017. – ISBN: 978-1-60595-443-1.– P. 794-799.
- 141. Kucera, M. Scintillation response of Ce<sup>3+</sup> doped GdGa-LuAG multicomponent garnet films under e-beam excitation / M. Kucera, Z. Onderisinova, J. Bok, M. Hanus, P. Schauer, M. Nikl // Journal of Luminescence: B. 2016. V. 169. P. 674-677.
- 142. Sils, J. Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications / J. Sils [et al.] // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106. P. 063109.
- 143. Gorbenko, V. Luminescence characteristics of LuAG:Pr and YAG:Pr single crystalline films / V. Gorbenko, A. Krasnikov, M. Nikl, S. Zazubovich, Yu. Zorenko // Optical Materials. 2009. V. 31. P. 1805–1807.
- 144. Kucera, M. Gd<sup>3+</sup> to Ce<sup>3+</sup>energy transfer in multi-component GdLuAG and GdYAG garnet scintillators / M. Kucera, M. Nikl, M. Hanus, Z. Onderisinova // Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett. 2013. V. 7. P. 571-574.

- 145. Onderisinova, Z. Temperature-dependent nonradiative energy transfer from Gd<sup>3+</sup> to Ce<sup>3+</sup> ions in codoped LuAG: Ce,Gd garnet scintillators / Z. Onderisinova, M. Kucera, M. Hanus, M. Nikl // J. Lumin. 2015. V. 167. P. 106-113.
- 146. Varney, C. R. Strong visible and near infrared luminescence in undoped YAG single crystals / C.R. Varney, S.M. Reda, D.T. Mackay, M.C. Rowe, F.A. Selim // AIP Advances. 2011. V.1. P. 042170.
- 147. Korepanov, V.I. Formation of Near-Defect Exitons in Alkaly-Halide Crystals / V.I. Korepanov, V.M. Lisitsyn, L.A. Lisitsyna // Russian Physics Jour. – 1996. – V.39. – P.1082- 1092.