

04,09

## Радиационный синтез и люминесцентные свойства $Y_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$ керамики

© В.М. Лисицын<sup>1</sup>, Т.В. Гречкина<sup>1</sup>, А.Т. Тулегенова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>2</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: tulegenova.aida@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2022 г.

Принята к публикации 15 ноября 2022 г.

Впервые путем прямого воздействия мощного потока электронов с энергией 1.4 MeV на шихту стехиометрического состава синтезирована  $Y_3Al_xGa_{5-x}O_{12}:Ce$  керамика с соотношением Al/Ga от 5/0 до 0/5. Приведены результаты исследования зависимости спектральных свойств и эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию от состава керамики. Обнаружено различие зависимостей эффективности трансформации энергии возбуждения в люминесценцию от соотношения Al/Ga при возбуждении ионов церия на 450 и 337 nm.

**Ключевые слова:** иттрий-алюминий-галлиевый гранат, радиационный синтез, люминесценция, спектры, эффективность трансформации энергии возбуждения в люминесценцию.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54294.366

### 1. Введение

Активированные церием люминофоры, керамика на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ:Ce) являются самыми распространенными для использования в светодиодах. С этими люминофорами достигнута максимальная световая отдача СД. Одним из возможных приемов изменения спектра люминесценции ИАГ:Ce люминофоров является частичная замена в решетке Al на Ga (ИАГГ:Ce). Впервые исследования таких систем, полученных методами твердофазного синтеза, были проведены в [1]. Синтез тугоплавкой ИАГ:Ce керамики сложен, при синтезе используются дополнительные вещества, способствующие формированию керамики [2–4]. Это затрудняет установление зависимостей свойств полученного материала от состава исходных материалов, технологических режимов синтеза. Представляется перспективным использование метода радиационного синтеза для получения образцов керамики для изучения зависимостей свойств от исходного состава шихты. Возможность использования радиации для синтеза керамики из тугоплавких оксидов была продемонстрирована на примере иттрий-алюминиевого граната ИАГ:Ce [5–6]. Радиационный синтез керамики реализуется за короткое время из смеси оксидов металлов стехиометрического состава, не требующей сложной подготовки. Это обеспечивает возможность проведения исследований большого количества вариантов синтеза. В настоящей работе представлены результаты исследования нескольких серий образцов ИАГГ:Ce керамики с различным соотношением Al/Ga.

### 2. Экспериментальные методы. Синтез керамики

Для синтеза были использованы промышленные порошки оксидов Y, Al, Ga, Ce. Для синтеза порошки смешивались в стехиометрическом соотношении, приведенном в таблице. Никакие другие вещества в шихту не добавлялись. Полученная шихта насыпалась в массивный медный тигель для обеспечения тепла от формирующейся керамики с размерами: площадь основания  $120 \times 50 \text{ mm}^2$  высота 40 mm. Синтез осуществлялся путем прямого воздействия на шихту потока электронов с энергией 1.4 MeV и плотностью мощности  $18\text{--}25 \text{ kW/cm}^2$  ускорителя ЭЛВ-6 ИЯФ СО РАН. Пучок электронов с гауссовым распределением потока имел диаметр 1 cm на поверхности шихты. Поток сканировал в перпендикулярном по отношению к длинной стороне тигля направлении по поверхности шихты с частотой 50 Hz. Тигель перемещался относительно сканирующего пучка со скоростью  $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Таким образом, каждый участок поверхности шихты подвергался воздействию потока радиации около 1 s. Полное время воздействия потока электронов на шихту в тигле составляло 10 s.

### 3. Результаты и обсуждение

В таблице приведены исходные составы шихты для синтеза. В последнем столбце указано соотношение числа элементов Al и Ga в шихте. Для соотношений Al/Ga 4/1 и 1/4 были синтезированы несколько серий образцов.

Составы шихты для синтеза ИАГГ:Ce

№	Образец	Состав шихты	Al/Ga
124	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	$Al_2O_3(42\%) + Y_2O_3 (57\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	5/0
125	$Y_3Al_4GaO_{12} : Ce$	$Al_2O_3 (32\%) + Y_2O_3 (52\%) + Ga_2O_3(1) (15\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	4/1
126	$Y_3Al_4GaO_{12} : Ce$	$Al_2O_3 (32\%) + Y_2O_3 (52\%) + Ga_2O_3(1) (15\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	4/1
127	$Y_3Al_3Ga_2O_{12} : Ce$	$Al_2O_3(23\%) + Y_2O_3 (50\%) + Ga_2O_3(1) (26\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	3/2
128	$Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$	$Al_2O_3(14\%) + Y_2O_3 (47\%) + Ga_2O_3(1) (38\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	2/3
129	$Y_3AlGa_4O_{12} : Ce$	$Al_2O_3 (7\%) + Y_2O_3 (44\%) + Ga_2O_3(1) (48\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	1/4
130	$Y_3AlGa_4O_{12} : Ce$	$Al_2O_3(7\%) + Y_2O_3 (44\%) + Ga_2O_3(1) (48\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	1/4
131	$Y_3Ga_5O_{12} : Ce$	$Y_2O_3 (54\%) + Ga_2O_3(1) (45\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	0/5
132	$Y_3Al_4GaO_{12} : Ce$	$Al_2O_3 (32\%) + Y_2O_3 (52\%) + Ga_2O_3(1) (15\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	4/1
133	$Y_3Al_4GaO_{12} : Ce$	$Al_2O_3(32\%) + Y_2O_3 (52\%) + Ga_2O_3(2)(15\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	4/1
134	$Y_3AlGa_4O_{12} : Ce$	$Al_2O_3(7\%) + Y_2O_3 (44\%) + Ga_2O_3(2) (48\%) + Ce_2O_3 (1\%)$	1/4
135	$Y_3AlGa_4O_{12} : Ce$	$Al_2O_3(7\%) + Y_2O_3 (44\%) + Ga_2O_3(2) (48\%) + Ce_2O_3 (1)$	1/4

Примечание. Номер в таблице означает порядковый номер серии образцов, синтезированных авторами.

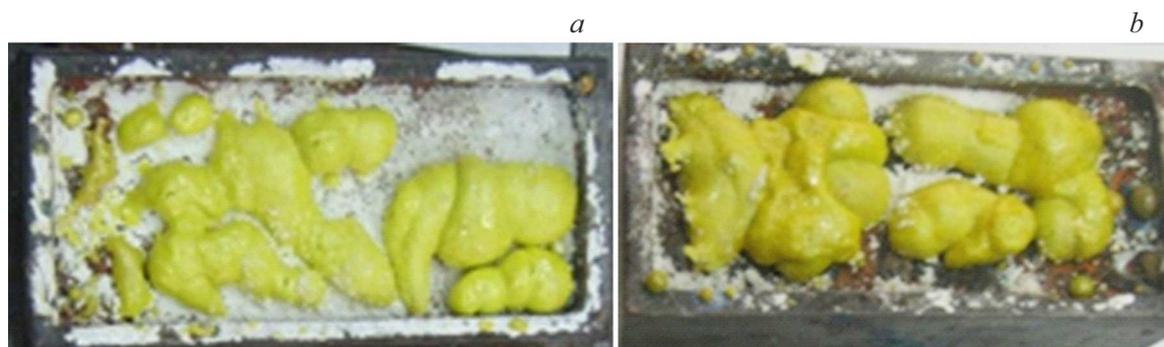


Рис. 1. Фотографии 124 и 133 серий образцов синтезированной керамики.

На рис. 1 приведены примеры фотографий образцов синтезированных материалов.

При синтезе в тигле формируются серии каплеобразных образцов керамики неправильной формы и размерами до  $30 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ . Количество, формы и расположение образцов в тиглях в разных экспериментах различаются. Число образцов разных форм в одном тигле могло достигать 15–20 штук. Образцы имеют характерный для активированных церием люминофоров желтый цвет.

### 3.1. Фотолюминесценция

Спектры возбуждения люминесценции образцов синтезированной керамики были измерены спектрофотометром Cary Eclipse „Adgilent“. Люминесценция во всех образцах возбуждается излучением в спектральных областях 450, 340 nm и УФ с длиной волны менее 250 nm. Типичный спектр возбуждения приведен на рис. 2.

Возбуждение на 450 и 340 nm приводит к переходу электронов  $4F^{5/2} \rightarrow 5D^0, 5D^1$  в ионе церия. Обратный  $5D^0 \rightarrow 4F^{5/2}, 4F^{7/2}$  переход обуславливает люминесценцию на 520 и 580 nm. [7]. В УФ области при  $\lambda < 250 \text{ nm}$  энергия возбуждения поглощается матрицей в области центра свечения [8], передается затем центру свечения.

Спектры люминесценции были измерены с помощью спектрофотометра Avantes AvaSpec-2048L. Исследования спектров люминесценции были выполнены в диапазоне 400–750 nm при возбуждении излучениями чипа с  $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$ , азотного лазера с  $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ . Для измерения образцы керамики измельчались для того, чтобы усреднить возможную неоднородность состава керамики по объему. Полученный порошок помещался в кюветы для измерений спектров люминесценции.

На рис. 3 приведены результаты измерений спектров фотолюминесценции (ФЛ) ИАГГ:Ce керамики с разным соотношением Al/Ga. Спектры приведены для выбранных образцов из множества в виде, удобном

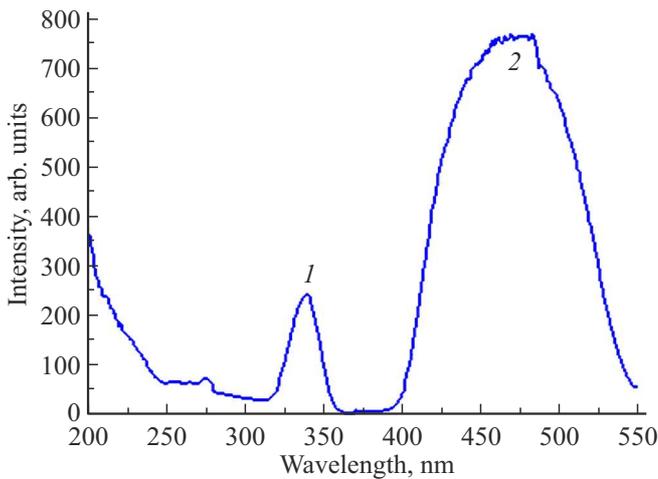


Рис. 2. Спектр возбуждения ИАГГ:Се при регистрации люминесценции на длине волны 550 nm.

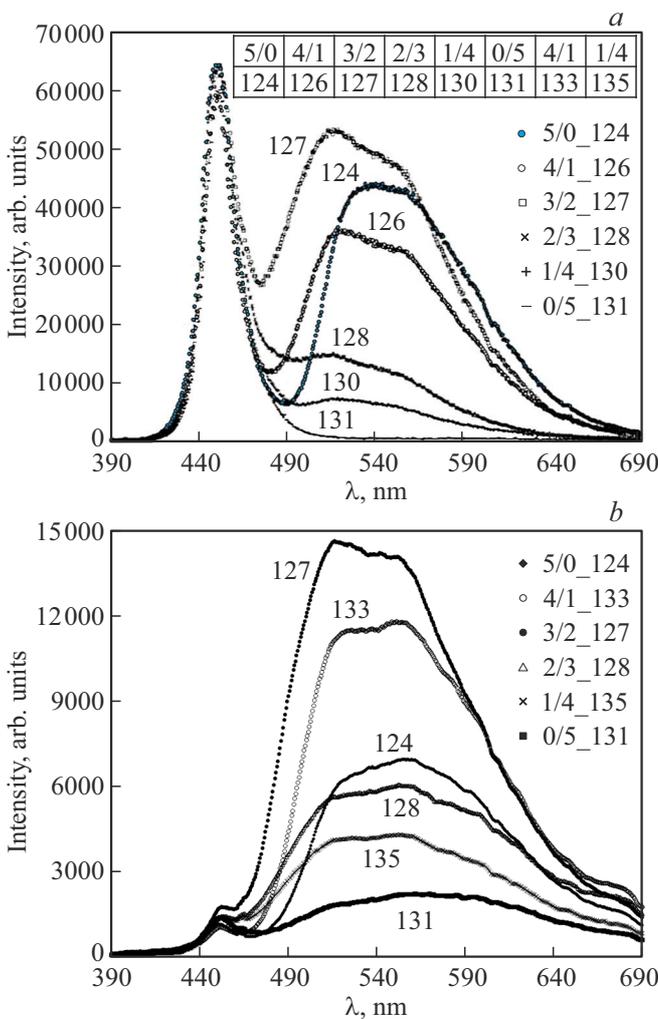


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов ИАГГ:Се-керамики с разным соотношением Al/Ga при возбуждении излучением: *a* — чипа на 450 nm, *b* — азотного лазера на 337 nm.

для демонстрации изменений формы и, ориентировочно интенсивности. Цифрами у спектров показаны номера выбранных образцов с указанным в верхней части таблице соотношением Al/Ga.

На рис. 3, *a* приведены результаты измерений спектров ФЛ ИАГГ:Се керамики с разным соотношением Al/Ga при возбуждении излучением чипа с максимумом на 450 nm. В области 400–490 nm наблюдается характерный пик излучения чипа, отраженного от поверхности образца. Имеет место изменение формы полос активаторной люминесценции. Из представленных результатов видно, что максимум полосы люминесценции с уменьшением соотношения Al/Ga смещается в коротковолновую область с 540 до 510 nm.

Спектры люминесценции ИАГГ:Се керамики при возбуждении лазерным излучением на 337 nm в основном подобны измеренным при возбуждении на 450 nm. Имеет место смещение полосы люминесценции с 540 до 510 nm, снижение интенсивности люминесценции.

Описанные закономерности хорошо соответствуют известным для ИАГГ:Се материалов, полученных традиционно используемыми методами [1]. С уменьшением соотношения Al/Ga уменьшается интенсивность люминесценции.

### 3.2. Эффективность преобразования излучения

Для оценки эффективности преобразования излучения возбуждения в люминесценцию были проведены измерения яркости порошков из керамики с помощью яркометра CS-200. Яркость светящегося тела  $L(\omega)$  прямо связана со светимостью  $M$  и потоком света в полусферу  $\Phi_v$  соотношениями

$$M = \int_0^{2\pi} L(\omega) d\omega, \quad \Phi_v = MS, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь светящейся поверхности.

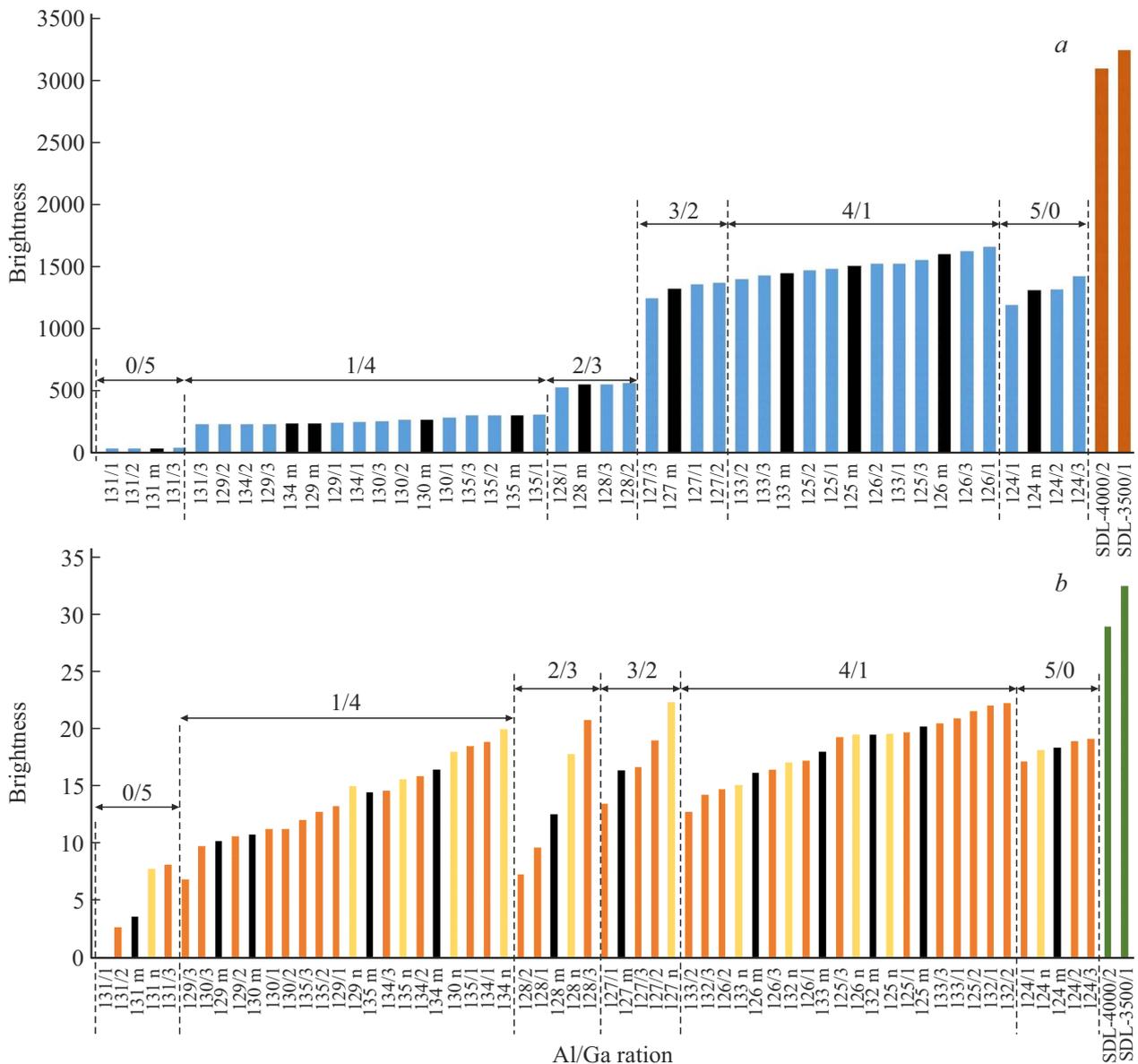
Световой поток в свою очередь связан с потоком излучения соотношениями

$$\Phi_e = \int_0^\infty \varphi_\lambda d\lambda = \varphi_{\lambda m} \int_0^\infty \varphi(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

$$\Phi_v = \int_0^\infty \varphi_\lambda \nu_\lambda d\lambda = 683 \varphi_{\lambda m} \int_0^\infty \nu(\lambda) \varphi(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

где  $\varphi_\lambda$ ,  $\nu_\lambda$ ,  $\varphi(\lambda)$ ,  $\varphi_{\lambda m}$  спектральная плотность и световая эффективность излучения (при 555 nm  $\nu_{\lambda m} = 683$  lm/W), их относительные и максимальные значения.

Из соотношений 1–3 видно, что поток излучения связан прямо с яркостью при условии, что поверхность люминофора при возбуждении является равнойяркой. Это допущение для такой среды, как порошок люминофора,



**Рис. 4.** Яркости люминесценции образцов ИАГТ:Се-керамики с разным соотношением Al/Ga при возбуждении излучением: *a* — чипа на 450 nm, *b* — азотного лазера на 337 nm.

и при условии размещения источника возбуждения на достаточно большом расстоянии от люминофора  $l \gg d$ , где  $d$  — диаметр площади поверхности люминофора вполне выполнимо. Площадь поверхности люминофора, яркость которой измеряется, задается телескопической системой яркометра. В выполненных измерениях взаимное расположение элементов оптической схемы, то есть и площадь поверхности люминофора, было неизменным. Поэтому можно записать

$$M = 2\pi L. \tag{4}$$

В том случае, если исследуются однотипные люминофоры, например, на основе YAG:Ce, то можно считать, что спектры их излучения  $\varphi(\lambda)$  подобны. Тогда отношение

потокос излучения  $\Phi_{e1}$  и  $\Phi_{e2}$  двух источников с подобными спектрами излучения:  $\varphi_1(\lambda) = \varphi_2(\lambda)$ , ламбертовским распределением яркости и равными площадями светящейся поверхности, равно

$$\frac{\Phi_{e1}}{\Phi_{e2}} = \frac{\Phi_{v1} \int_0^\infty \varphi_1(\lambda) d\lambda \int_0^\infty \varphi_1(\lambda) v(\lambda) d\lambda}{\Phi_{v2} \int_0^\infty \varphi_2(\lambda) d\lambda \int_0^\infty \varphi_2(\lambda) v(\lambda) d\lambda} = \frac{\Phi_{v1}}{\Phi_{v2}} = \frac{L_1}{L_2}. \tag{5}$$

Таким образом, с помощью яркометра возможна экспресс оценка потока люминесценции изучаемого люминофора относительно принятого за образцовый (или эталонный) для сравнения.

Нами были выполнены исследования относительной эффективности преобразования возбуждающего излуче-

ния (чип с  $\lambda = 450 \text{ nm}$  и азотный лазер с  $\lambda = 337 \text{ nm}$ ) в люминесценцию синтезированных в поле радиации образцов керамики с разным соотношением Al/Ga. В качестве образцовых (эталонных), относительно которых измерялась яркость исследуемых образцов, были выбраны промышленные люминофоры СДЛ 3500, СДЛ 4000 (НПО „Платан“, РФ).

Результаты измерений относительной эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию представлены на рис. 4. Там же приведены результаты измерения яркостей люминофоров СДЛ. Измерения яркостей проводилось многократно для каждого образца и серии образцов, полученной в одном эксперименте. На рисунке приведены результаты измерений яркостей образцов различных серий с разным соотношением Al/Ga.

На рис. 4, а представлены результаты исследований яркости люминесценции образцов керамики разных серий с разным соотношением Al/Ga при возбуждении излучением чипа на  $450 \text{ nm}$ . В обозначениях указаны номера серий и нескольких произвольно выбранных образцов серии. Результаты измерений сгруппированы по соотношению Al/Ga в составе. Яркость люминесценции выше всего в образцах с соотношением 4/1, несколько ниже — в образцах без Ga. Образцы керамики с соотношением Al/Ga, равным 3/2 имеют яркость люминесценции ниже, чем образцы с 5/0. Дальнейшее снижение соотношения приводит к резкому уменьшению яркости в 2–3 раза для образцов с соотношением 2/3, и еще в 2 раза для образцов 1/4. Яркость люминесценции образцов с полным замещением алюминия галлием близка к предельной для измерений. Образцы с равными соотношениями Al/Ga из одной и разных серий могут иметь разницу в яркостях, достигающую 15%.

На рис. 4, б представлены результаты исследований яркости люминесценции тех же образцов керамики разных серий с разным соотношением Al/Ga при возбуждении лазерным излучением чипа на  $337 \text{ nm}$ . В целом тенденция зависимости яркости от соотношения Al/Ga сохраняется. Так же, как и при возбуждении на  $450 \text{ nm}$ , яркость люминесценции выше в образцах с большим соотношением Al/Ga. Однако, наблюдаются значительные количественные различия в закономерностях. С уменьшением соотношения Al/Ga до 2/3 эффективность возбуждаемой излучением на  $450 \text{ nm}$  ФЛ снижается 2–3 раза, до 1/4 — в 4–6 раз. При возбуждении на  $337 \text{ nm}$  эффективность ФЛ снижается не более чем в 2 и 3 раза соответственно.

#### 4. Заключение

Показано, что путем прямого воздействия потока электронов с энергией  $1.4 \text{ MeV}$  и плотностью мощности  $18\text{--}25 \text{ kW/cm}^2$  на шихту из смеси оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с добавлением в качестве активатора  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в стехиометрическом соотношении можно получить образцы керамики с размерами до  $30 \times 20 \times 5 \text{ mm}$ .

Люминесценция полученных образцов возбуждается излучениями в области  $350$  и  $450 \text{ nm}$ , положение полос ФЛ приходится на область  $510\text{--}540 \text{ nm}$  в зависимости от состава образца. С уменьшением соотношения Al/Ga в составе шихты от 5/0 до 4/1 интенсивность ФЛ синтезированных образцов увеличивается, при дальнейшем снижении соотношения падает. Основные закономерности люминесценции (спектры, зависимость от соотношения Al/Ga) подобны известным для люминофоров, синтезированных традиционно используемыми методами.

Таким образом, радиационным синтезом, отличающимся высокой скоростью и производительностью, без применения любых вспомогательных и облегчающих процесс веществ, возможен синтез активированной це-рием ИАГГ:Ce керамики.

Выполнены исследования яркости, характеризующей эффективность преобразования энергии возбуждения в люминесценцию. Показано, что образцы с соотношением Al/Ga в составе от 5/0 до 4/1 имеют при возбуждении на  $450 \text{ nm}$  эффективность ФЛ, достигающую 50% от измеренных в промышленных люминофорах. Можно ожидать повышение этой величины путем оптимизации составов и качества исходного сырья. Как видно из представленных результатов исследований, имеет место разброс значений эффективности преобразования в образцах с одинаковым соотношением ингредиентов. Наибольший разброс наблюдается в образцах с соотношением Al/Ga, 2/3 и 3/2, т.е. при близком к равенству ионов Al и Ga. Очевидно, при таком соотношении сложнее всего обеспечить формирование решетки за короткое время синтеза.

Интересным представляется различие зависимостей эффективностей преобразования от соотношением Al/Ga, измеренных при возбуждении на  $337$  и  $450 \text{ nm}$ . Две полосы возбуждения при  $\lambda_{\text{макс}} = 460$  и  $340 \text{ nm}$  обусловлены переходами  $4F_{5/2} \rightarrow 5D_0$ ,  $5D_1$ , широкая полоса люминесценции при  $\lambda_{\text{макс}} = 520$  и  $580 \text{ nm}$  обусловлена переходами  $5D_0 \rightarrow 4F_{5/2}$ ,  $4F_{7/2}$  в ионах Ce [7,9]. Известно, что модификация (содопирование) влияет на электронную структуру центров свечения [10,11], что проявляется в изменении вида спектров возбуждения и люминесценции. Обнаружена разница в закономерностях зависимости интенсивности ФЛ от соотношения Al/Ga при возбуждении на  $337$  и  $450 \text{ nm}$ . Причина этого эффекта непонятна.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Yu. Zorenko, T. Zorenko, P. Malinowski, O. Sidletskiy, S. Neicheva. *J. Lumin.* **156**, 102 (2014).
- [2] Y.X. Pan, M.M. Wu, Q. Su. *Mater. Sci. Eng. B* **106**, 3, 251 (2004).

- [3] R. Boulesteix, A. Maïte, J.-F. Baumard, C. Sallé, Y. Rabino-  
vitch. *Opt. Mater.* **31**, 711 (2009).
- [4] Ohyama, C. Zhu, G. Saito, M. Haga, T. Nomura, N. Sakaguchi,  
T. Akiyama. *J. Rare Earths* **36**, 248 (2018).
- [5] V.M. Lisitsyn, M.G. Golkovsky, D.A. Musakhanov, A.T. Tu-  
legenova, Kh.A. Abdullin, M.B. Aitzhanov. *IOP Conf. Ser.:  
J. Physics* **1115**, 052007 (2018).
- [6] D.A. Mussakhanov, A.T. Tulegenova, V.M. Lisitsyn, M.G. Gol-  
kovski, Zh.T. Karipbayev, A.I. Kupchishin, S.A. Stepanov. *Bull.  
Russ. Acad. Sci. Phys.* **84**, 7, 799 (2020).
- [7] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **99**, 283 (2002).
- [8] V.M. Lisitsyn, L.A. Lisitsyna, A.T. Tulegenova, Yangyang Ju,  
E.F. Polisadova, E.Yi. Lipatov, V.A. Vaganov. *Crystals* **9**, 476  
(2019).
- [9] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **91**, 91 (2000).
- [10] H.S. Yang, Y.S. Kim. *J. Lumin.* **128**, 570 (2008).
- [11] H.S. Yang, D.K. Lee, Y.S. Kim. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 665  
(2009).

*Редактор Т.Н. Василевская*