

07

Люминесцентная керамика LuGdAG:Ce с высоким индексом цветопередачи: влияние термического отжига на люминесцентные свойства

© А.А. Кравцов¹, В.А. Лапин¹, Е.В. Медяник¹, Л.В. Тарала¹, О.В. Девицкий^{1,2}

¹ Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: v2517@rambler.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 20 декабря 2024 г.

Принято к публикации 22 декабря 2024 г.

Исследованы оптические свойства керамики LuGdAG:Ce с содержанием гадолиния от 0 до 100 at.%. Показано, что с увеличением доли гадолиния увеличивается светопропускание керамики, а также происходит смещение спектра люминесценции в красную область, уменьшается цветовая температура, падает эффективность люминесценции, но увеличивается индекс цветопередачи (R_a). После отжига на воздухе наблюдалось значительное усиление люминесценции керамики с высоким содержанием гадолиния, сопровождавшееся падением R_a . Представленные результаты подтверждают, что керамика LuGdAG:Ce имеет перспективы использования в источниках теплого белого света с высоким индексом цветопередачи.

Ключевые слова: керамика, люминесценция, LuGdAG:Ce, термический отжиг, твердый раствор, гранат.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.08.60162.20211

Для создания белых светодиодов применяют желтые люминофоры, преобразующие синее или ультрафиолетовое излучение в более длинноволновое [1]. На данный момент YAG:Ce наиболее широко используется для производства люминесцентных преобразователей белого цвета [2]. Однако белые светодиоды на основе YAG:Ce излучают белый свет с высокой коррелированной цветовой температурой (CCT) и низким индексом цветопередачи (R_a) из-за дефицита в спектре красного и зеленого компонентов [3]. Освещение с низким индексом цветопередачи имеет явные недостатки, связанные с неестественностью и вредностью долгого восприятия такого света человеком. Для решения этой проблемы было испытано множество различных подходов. В частности, многие работы посвящены модификации матрицы YAG:Ce с целью усиления красной и зеленой спектральных составляющих. Были предложены легирование YAG:Ce ионами, дающими красное излучение (Cr^{3+} , Pr^{3+} и Mn^{2+}) [4–6], а также замещение части гранатообразующих катионов на Lu^{3+} , Ga^{3+} для усиления зеленой составляющей [7,8]. Тем не менее введение примесных ионов неизбежно приводит к падению теплопроводности и термической стойкости материала вследствие разупорядочения кристаллических сред. Одним из перспективных решений, позволяющих получить материал с широким спектром люминесценции, высоким индексом цветопередачи и в то же время высокой термической устойчивостью, является создание люминесцентной керамики на основе твердых растворов. Например, лютеций-алюминиевый гранат (LuAG) имеет выраженную люминесценцию с максимумом в зеленой области спектра, в то время как увеличение

доли гадолиний-алюминиевого граната (GdAG) смещает спектр в красную область [9].

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств керамики LuGdAG:Ce на основе твердых растворов LuAG и GdAG, а также оценка влияния отжига керамики на люминесцентные свойства.

Керамический порошок был синтезирован методом обратного химического соосаждения [10]. Содержание церия во всех образцах составляло 0.01 формульных единиц (0.33 at.%). Содержание Gd в LuGdAG:Ce варьировалось от 0 до 100 at.% (номинальные составы приведены в таблице). Керамические заготовки в форме дисков изготавливали методом одноосного прессования под давлением 50 МПа, а затем спекали в вакуумной печи при температуре 1740 °C в течение 10 h. Готовые образцы керамики доводили до однородной толщины 0.80 ± 0.05 mm и полировали с обеих сторон. Диаметр полученных керамических дисков составлял около 15 mm (LG-серия). После исследований оптических свойств керамику отжигали на воздухе в муфельной печи при температуре 1300 °C в течение 120 min (LGA-

Расшифровка составов образцов керамики LuGdAG:Ce

Обозначение образца	Номинальный состав
LG1	$\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{2.99}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LG2	$\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{2.39}\text{Gd}_{0.6}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LG3	$\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{1.79}\text{Gd}_{1.2}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LG4	$\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{1.49}\text{Gd}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LG5	$\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{1.19}\text{Gd}_{1.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LG6	$\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{0.59}\text{Gd}_{2.4}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
LG7	$\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{2.99}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

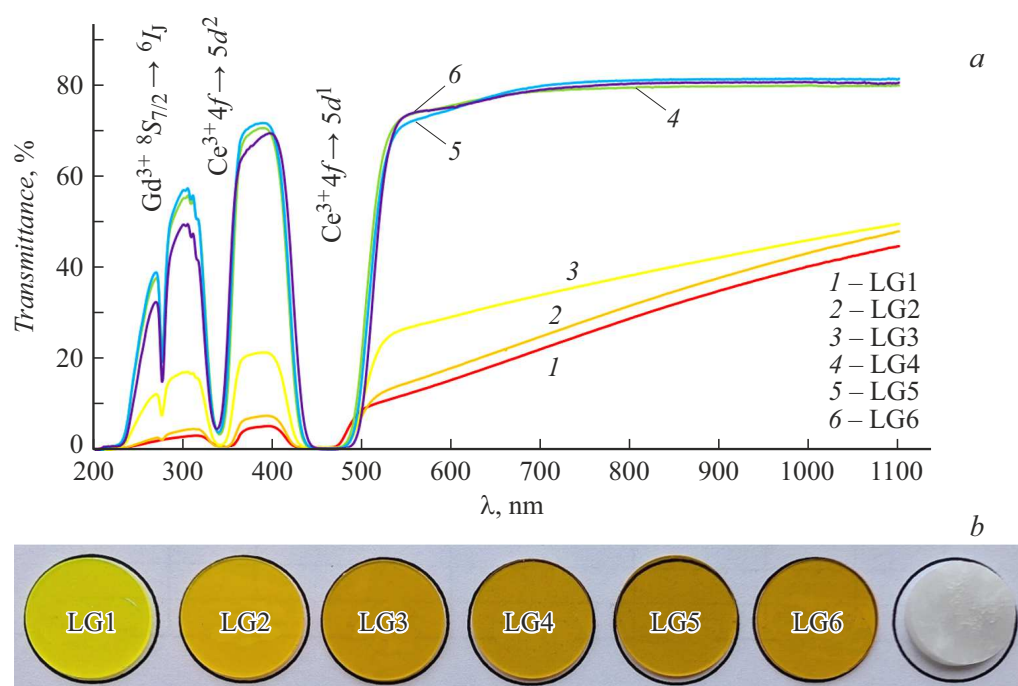


Рис. 1. *a* — спектры пропускания керамики LuGdAG:Ce. *b* — фотография керамических образцов (диаметр 15 mm, толщина 0.8 mm). Крайний правый образец представляет собой керамику номинального состава LG7 ($Ce_{0.01}Gd_{2.99}Al_5O_{12}$), которая не стабильна при температуре вакуумного спекания и распадается на смесь $GdAlO_3$ и Al_2O_3 .

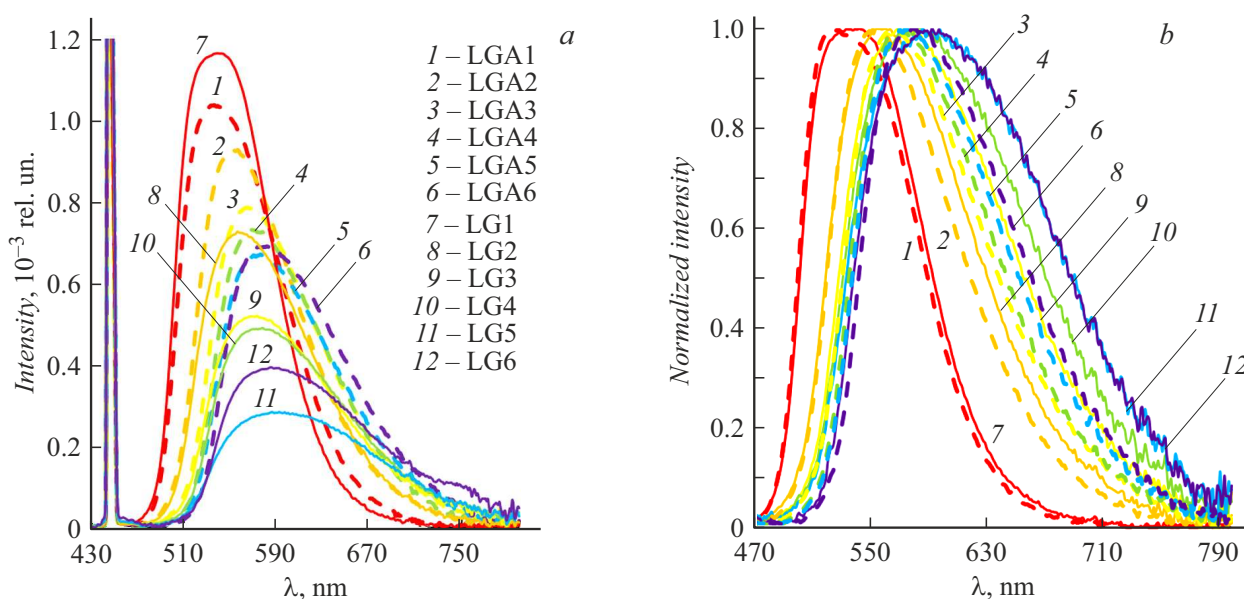


Рис. 2. Спектры люминесценции керамики LuGdAG:Ce (*a*) и нормализованные спектры люминесценции керамики LuGdAG:Ce (*b*).

серия). Температура отжига была выбрана на основании результатов, представленных в работе [11] для керамики YAG:Ce.

Для регистрации спектров пропускания света в диапазоне длин волн от 200 до 1100 nm использовался спектрофотометр СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия). Спектры пропускания измерялись в диапазоне от 200 до 1100 nm

с шагом дискретизации 0.5 nm и временем интегрирования 0.1 s. Люминесценцию керамики LuGdAG:Ce измеряли на спектро радиометре Lisun LMS-9000C, оснащенном интегрирующей сферой. В качестве источника возбуждения использовался синий лазер с длиной волны 445 nm и мощностью излучения 190 mW. Диаметр пятна лазерного излучения, падающего на образец, составлял

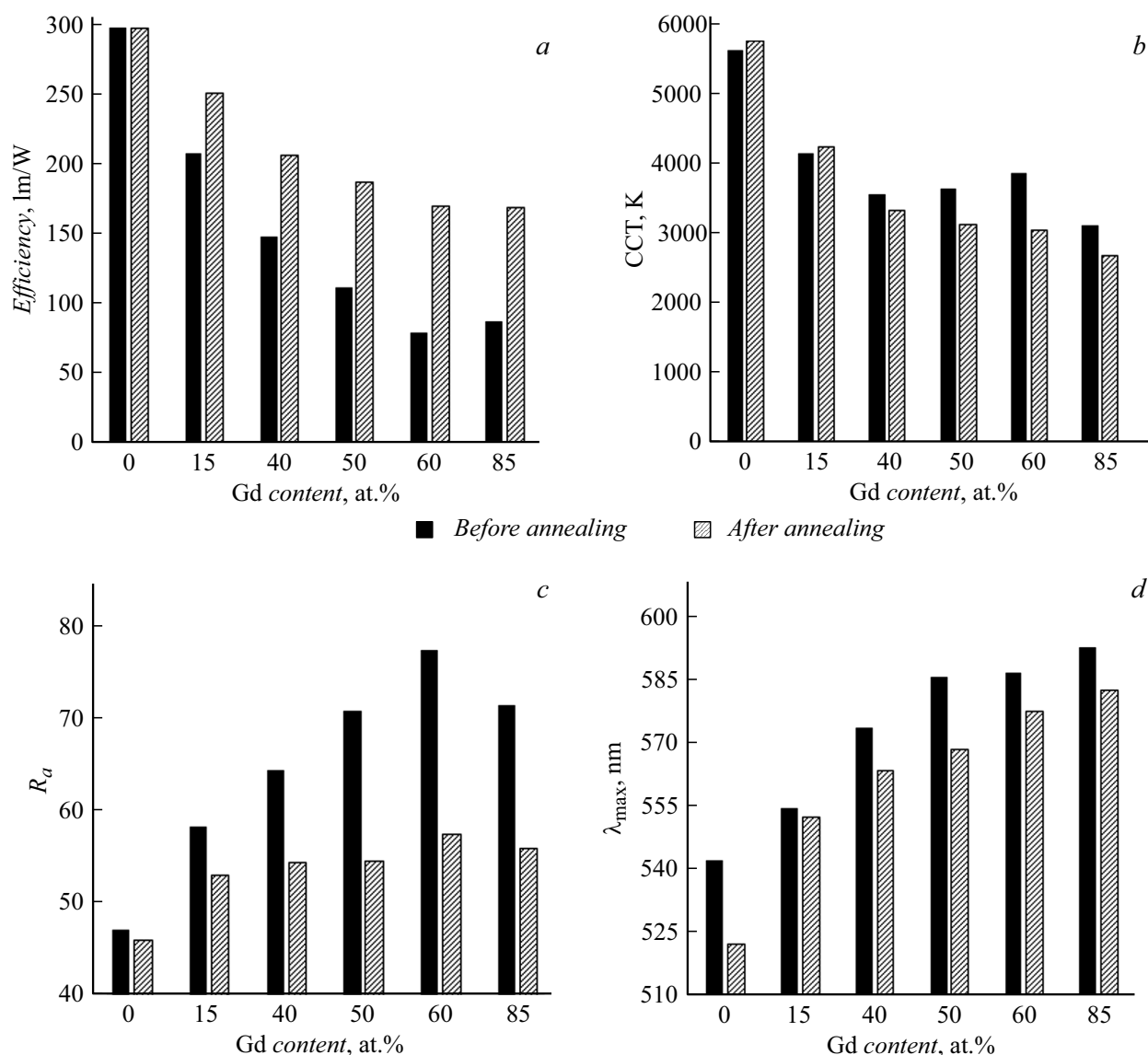


Рис. 3. Зависимости эффективности люминесценции (a), CCT (b), индекса цветопередачи (c) и λ_{max} (d) от содержания гадолиния в керамике LuGdAG:Ce.

~ 3 nm. Спектры люминесценции измерялись в диапазоне 350–800 nm с разрешением 1 nm.

Для керамических образцов LG1–LG6 были измерены спектры пропускания (рис. 1, a). Для всех образцов в спектрах наблюдались две полосы поглощения с центрами при 345 и 450 nm, обусловленные соответственно переходами $^4f \rightarrow ^5d_2$ и $^4f \rightarrow ^5d_1$ ионов Ce^{3+} [9]. Полоса поглощения Ce^{3+} , приписываемая переходу $^4f \rightarrow ^5d_1$, демонстрировала красное смещение с увеличением доли гадолиния, в то время как полоса, связанная с переходом $^4f \rightarrow ^5d_2$, смещалась в сторону меньших длин волн. Также в спектрах образцов LG2–LG6 присутствовала узкая полоса поглощения около 275 nm, связанная с переходом $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ ионов Gd^{3+} [12]. Светопропускание керамических образцов варьировалось в зависимости от состава и составляло

от 40 % (для LG1) до 80 % (для LG6) на длине волны 1000 nm. Важно отметить, что светопропускание керамики значительно увеличивалось с ростом доли гадолиния. Это связано с тем, что LuAG требует более высоких температур вакуумного спекания по сравнению с GdAG. Номинальный состав LG7 представлял собой GdAG, легированный церием (см. таблицу). Данный состав являлся крайней точкой в ряду составов LuGdAG:Ce. Известно, что GdAG является нестабильным и при температурах выше 1300 °C распадается с образованием фазы GdAlO_3 и Al_2O_3 [13]. В связи с этим керамика LG7 внешне отличалась от других составов и не проявляла люминесценции (рис. 1, b).

Керамика всех исследованных составов демонстрировала выраженную люминесценцию в видимой области спектра (рис. 2, a, b). Интенсивность люминес-

ценции уменьшалась с увеличением доли гадолиния от 0 до 1.8 формульных единиц. Важно отметить, что форма спектров люминесценции существенно изменялась в зависимости от состава. С увеличением доли гадолиния наблюдалось значительное уменьшение зеленой составляющей и увеличение красной. Введение Gd^{3+} в матрицу LuAG приводит к увеличению значений искажений локального окружения катионов Ce^{3+} и расщеплению энергетического уровня $5d$. Это приводит к уменьшению энергетической щели $\Delta E_1 (5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2})$ и $\Delta E_2 (5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2})$. В результате уменьшается энергия излучаемых фотонов, что является батохромным сдвигом [9]. На нормализованных спектрах люминесценции видно, что при отжиге керамики с высоким содержанием гадолиния происходит сужение спектров за счет уменьшения красной составляющей (рис. 2, *b*).

Далее рассмотрим зависимость ключевых параметров люминесценции (эффективность, CCT, R_a , λ_{max}) от содержания гадолиния, а также влияние отжига на эти величины (рис. 3). Обнаружено, что эффективность люминесценции значительно падает при увеличении содержания гадолиния в керамике (от 300 до 100 lm/W), однако при отжиге эффективность люминесценции составов LG2–LG6 возрастала (рис. 3, *a*), причем чем большим было содержание гадолиния, тем более значительным было относительное увеличение эффективности. Значение CCT находилось в обратной зависимости от доли Gd и уменьшалось от 5500 до 3000 K (рис. 3, *b*). Индекс цветопередачи, напротив, увеличивался с ростом доли Gd с 46 до 77, однако при отжиге R_a значительно падал для керамики с высоким содержанием Gd до значений 52–56 (рис. 3, *c*). Положение максимума полосы люминесценции смещалось в красную область с увеличением доли Gd (рис. 3, *d*), однако при отжиге наблюдалось небольшое синее смещение, которое связано с уменьшением интенсивности красной составляющей (рис. 2, *b*). Наблюдаемые эффекты обусловлены существенным кристаллографическим различием LuAG и GdAG. Внедрение крупных катионов Gd в решетку LuAG вызывает существенные искажения, что способствует образованию дефектов кристаллической структуры, таких как вакансии кислорода, а также создает условия для перехода валентности $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$. Эти факторы способствуют падению эффективности люминесценции. Однако при отжиге происходит релаксация дефектов и перераспределение катионов Lu^{3+} и Gd^{3+} в локальном окружении атомов церия, что увеличивает эффективность преобразования света, однако снижает интенсивность красной составляющей.

Таким образом, люминесцентная керамика LuGdAG:Ce с высокой прозрачностью была получена при концентрациях гадолиния от 50 до 80 at.%. Изменение содержания гадолиния в LuGdAG:Ce позволяет эффективно варьировать индекс цветопередачи в пределах от 46 до 77, цветовую температуру в пределах от 5500

до 3000 K и положение максимума полосы люминесценции керамики соответственно от 513 до 571 nm, однако при увеличении доли гадолиния наблюдалось падение эффективности люминесценции. Тем не менее отжиг керамики LuGdAG:Ce с высоким содержанием Gd значительно увеличивает эффективность преобразования света. Представленные результаты показывают, что оптимизированная керамика LuGdAG:Ce может служить эффективным преобразователем цвета для теплого светодиодного освещения с высоким индексом цветопередачи. Их можно использовать при производстве прожекторов, автомобильных фар, а также специализированного освещения с контролируемым спектром.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-73-00005 <https://rscf.ru/project/24-73-00005/>) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Liu, M. Zhang, L. Xu, W. Xia, J. Lumin., **216**, 116698 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116698
- [2] О.В. Девицкий, А.А. Кравцов, Письма в ЖТФ, **49** (4), 35 (2023). DOI: 10.21883/PJTf.2023.04.54525.19420 [O.V. Devitsky, A.A. Kravtsov, Tech. Phys. Lett., **49** (2), 69 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.02.55376.19420].
- [3] J. Ling, W. Xu, J. Yang, T. Mu, Y. Zhang, Y. Zhou, M. Hong, J. Eur. Ceram. Soc., **41**, 5967 (2021). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.005
- [4] S. Feng, H. Qin, G. Wu, H. Jiang, J. Zhao, Y. Liu, Z. Luo, J. Qiao, J. Jiang, J. Eur. Ceram. Soc., **37**, 3403 (2017). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.061
- [5] Y. Ma, L. Zhang, T. Zhou, B. Sun, Y. Wang, J. Kang, P. Gao, J. Huang, F.A. Selim, C. Wong, M. Li, H. Chen, J. Mater. Chem. C, **8**, 4329 (2020). DOI: 10.1039/d0tc00032a
- [6] J. Ling, Y. Zhou, W. Xu, H. Lin, S. Lu, B. Wang, K. Wang, J. Adv. Ceram., **9**, 45 (2020). DOI: 10.1007/s40145-019-0346-0
- [7] J. Huang, Y. Ni, Y. Ma, Y. Li, Z. Sun, X. Zhu, R. Wang, T. Li, X. Xi, G. Huang, T. Zhou, M. Li, H. Ren, L. Zhang, H. Chen, Ceram. Int., **47**, 11415 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.268
- [8] В.А. Лапин, А.А. Кравцов, Л.В. Тарала, В.Е. Супрунчук, В.А. Тарала, Е.В. Медяник, О.М. Чапура, Ф.Ф. Малявин, Стекло и керамика, **96** (9), 13 (2023). DOI: 10.14489/glc.2023.09.pp.013-021 [A.A. Kravtsov, V.A. Lapin, L.V. Tarala, V.E. Suprunchuk, E.V. Medyanik, O.M. Chapura, F.F. Malyavin, Glass Ceram., **80**, 364 (2024). DOI: 10.1007/s10717-023-00616-3].

- [9] J. Ling, Y. Zhou, C. Lin, H. Zhang, W. Xu, M. Hong, J. Eur. Ceram. Soc., **44**, 6430 (2024). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.014
- [10] A.A. Kravtsov, E.V. Medyanik, V.A. Tarala, V.A. Lapin, F.F. Malyavin, I.S. Chikulina, D.S. Vakalov, O.M. Chapura, L.V. Tarala, V.E. Suprunchuk, A.V. Blinov, J. Am. Ceram. Soc., **107**, 1020 (2024). DOI: 10.1111/jace.19497
- [11] B. Sun, L. Zhang, T. Zhou, C. Shao, L. Zhang, Y. Ma, Q. Yao, Z. Jiang, F.A. Selim, H. Chen, J. Mater. Chem. C, **7**, 4057 (2019). DOI: 10.1039/C8TC06600K
- [12] P. Gupta, A.K. Bedyal, V. Kumar, Y. Khajuria, V. Sharma, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, Mater. Res. Exp., **2**, 076202 (2015). DOI: 10.1088/2053-1591/2/7/076202
- [13] J. Li, J.-G. Li, Z. Zhang, X. Wu, Sh. Liu, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, J. Am. Ceram. Soc., **95**, 931 (2012). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04991.x