

УДК 621.762.244:678.046.82

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СОСОАЖДЕНИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ

Ю. В. БОКШИЦ¹⁾, М. В. КОРЖИК²⁾, Е. В. ТРЕТЬЯК¹⁾, Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

Синтезированы новые стехиометрические и нестехиометрические соединения различного состава со структурой граната, активированные церием, с использованием коллоидно-химического подхода к их синтезу. Показана возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами таких соединений как за счет гомо- и гетеровалентного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} в решетке граната, так и путем введения замещающих катионов в виде гидрозолей их оксидов. Разработанные люминофоры $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ могут оказаться перспективными для использования в энергосберегающих источниках излучения с улучшенными цветовыми характеристиками.

Ключевые слова: светоизлучающие диоды; соосаждение; гранаты; замещение; люминесценция.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17Д-012).

OBTAINING BY COPRECIPITATION METHOD COMPLEX OXIDE COMPOUNDS WITH THE GARNET STRUCTURE WITH STOICHIOMETRIC AND NON-STOICHIOMETRIC COMPOSITION FOR THE LEDS EMITTING WHITE COLOR

Y. V. BOKSHYTS^a, M. V. KORJIK^b, Y. V. TRATSIK^a, G. P. SHEVCHENKO^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

^bResearch Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
Bobruiskaya street, 11, 220030, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: slon.zhenya@gmail.com

New compounds with garnet structure, activated by cerium, with stoichiometric and non-stoichiometric composition were synthesized by using of colloid-chemical approach. The possibility of using homo- and heterovalent substitution of Y^{3+}

Образец цитирования:

Бокшиц Ю. В., Коржик М. В., Третьяк Е. В., Шевченко Г. П. Получение методом соосаждения сложнооксидных соединений со структурой граната стехиометрического и нестехиометрического состава для светодиодов белого цвета свечения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 74–81.

For citation:

Bokshyts Y. V., Korjik M. V., Tratsiak Y. V., Shevchenko G. P. Obtaining by coprecipitation method complex oxide compounds with the garnet structure with stoichiometric and non-stoichiometric composition for the LEDs emitting white color. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 74–81 (in Russ.).

Авторы:

Юлия Валентиновна Бокшиц – кандидат химических наук; научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Михаил Васильевич Коржик – доктор физико-математических наук; заведующий лабораторией экспериментальной физики высоких энергий.

Евгений Владимирович Третьяк – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Гвидона Петровна Шевченко – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:

Yuliya Bokshyts, PhD (chemistry); researcher at the laboratory of nanochemistry.

Mikhail Korjik, doctor of science (physics and mathematics); head of the laboratory of experimental high energy physics.

mikhail.korjik@cern.ch

Yauhen Tratsiak, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.

slon.zhenya@gmail.com

Gvidona Shevchenko, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of nanochemistry.

gvidonashevchenko@gmail.com

and Al^{3+} in garnet structure and introduction of the substituent cations in a form of hydrosols of their oxides for tuning of spectral-luminescence properties of the garnets was shown. Developed $Y_{1.5}La_{1.5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ and $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ phosphors may be perspective for using in a power efficient light sources with improved color characteristics.

Key words: light-emitting diode; coprecipitation; garnets; substitution; luminescence.

Acknowledgements. The work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant number X17D-012).

Введение

В настоящее время сочетание InGaN-светодиода с алюмоиттриевым гранатом (YAG:Ce), активированным ионами Ce^{3+} , для генерации свечения белого цвета является наиболее популярным. YAG:Ce-люминофор характеризуется широкой полосой люминесценции с максимумом при ~ 550 нм и узкой полосой возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}$) при 450 нм, что в сочетании с синим светодиодом делает его идеальным для использования в источниках освещения белого цвета [1–8]. Однако до сих пор актуальной остается задача увеличения индекса цветопередачи и цветовой температуры таких источников, которая может быть решена за счет смещения результирующего спектра в красную область путем гомо- или гетеровалентного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} в структуре граната [9–13].

При формировании соединений с высокой эффективностью люминесценции весьма важно контролировать процессы их структурной организации и дефектообразования, что наиболее возможно при использовании коллоидно-химических подходов к синтезу сложнзамещенных гранатов [14–16]. По сравнению с твердофазным методом соосаждения позволяет получать высокоомогенные прекурсоры на стадии синтеза и в значительной степени снизить температуру их термообработки при получении конечных продуктов.

Цель настоящей работы – исследование возможности управления спектрально-люминесцентными свойствами YAG:Ce, получаемого методом соосаждения, как за счет гомо- и гетеровалентного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} согласно стехиометрии ($Y_{1.5}La_{1.5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$, $Y_2MgAlHf(AlO_4)_3:Ce$, $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$), так и путем введения замещающих катионов в виде гидрозолей их оксидов (YAG:Ce + M_xO_y , $M = Y, Lu, La, Hf$) с образованием нестехиометрических соединений со структурой граната.

Материалы и методы эксперимента

В качестве исходных соединений использовали $Al(NO_3)_3$, Y_2O_3 , $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $HfCl_4$, $Lu(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$, $Mg(NO_3)_2$, GeO_2 , NH_4HCO_3 , HNO_3 , NH_3 . Все реактивы были марки «ч. д. а.».

В качестве осадителей использовали водные растворы аммиака ($\rho = 0,983$ г/см³) и насыщенного при комнатной температуре гидрокарбоната аммония. Концентрация Ce^{3+} в образцах составляла 1 ат. % по замещаемому иону Y^{3+} в YAG:Ce.

Композиты YAG:Ce + M_xO_y . При синтезе композитных систем YAG:Ce + оксид применяли оксиды Y_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 и $HfO_2:Y$ в виде соответствующих золей. Для приготовления оксидных золей водные растворы $Y(NO_3)_3$, $Lu(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$ и $HfCl_4$ в концентрации 1 моль/л (в последний добавляли раствор $Y(NO_3)_3$ из расчета 5 ат. % Y^{3+} по замещаемому иону гафния) медленно по каплям при постоянном перемешивании добавляли к раствору аммиака до pH 9,0–9,5. Образующиеся осадки отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до начала самопроизвольной пептизации и затем обрабатывали ультразвуком в присутствии разбавленного раствора HNO_3 до получения золя (pH 5,0–5,5). Концентрация Y_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 и $HfO_2:Y$ в золях, определенная гравиметрическим методом, составляла 3,0; 3,3; 3,0 и 2,0 % соответственно.

Осаждение прекурсора YAG:Ce проводили следующим образом: водные растворы $Y(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$ в концентрации 1 моль/л, смешанные в необходимых стехиометрических количествах, после растворения навески $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ по каплям вводили в раствор осадителя – водный раствор аммиака. К полученному прекурзору добавляли золь гидратированного оксида из расчета 30 мас. % оксида в композите и перемешивали в течение 1–2 ч для гомогенного распределения компонентов. Полученный осадок выделяли центрифугированием, промывали, сушили на воздухе при 80 °C и подвергали двухстадийной термообработке: 2 ч – при 600 °C и 2 ч – при 1000 °C.

Сложнзамещенные соединения со структурой граната. Ионы Ge^{4+} и Hf^{4+} добавляли из расчета замещения 50 % ионов алюминия в октаэдрических позициях, а ионы La^{3+} и Mg^{2+} – из расчета замещения 50,0 и 33,3 % ионов Y^{3+} в додекаэдрическом окружении соответственно. Пары би- и тетравалентных катионов ($Mg^{2+} - Ge^{4+}$ и $Mg^{2+} - Hf^{4+}$) вводились в равных стехиометрических количествах для баланса заряда формирующихся сложнзамещенных соединений.

К водным растворам $Y(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$ в концентрации 1 моль/л, взятым в стехиометрических количествах, после растворения навески $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при перемешивании добавляли необходимое количество раствора $La(NO_3)_3$ в концентрации 1 моль/л (при гомовалентном замещении). Для получения образцов с гетеровалентным замещением в смесь растворов нитратов иттрия, алюминия и церия вводили навеску $Mg(NO_3)_2$ и раствор $HfCl_4$ в концентрации 1 моль/л или GeO_2 (0,4 вес. %). Полученные растворы по каплям добавляли к раствору осадителя – гидрокарбоната аммония. Выделенные центрифугированием белые осадки сушили на воздухе при $80^\circ C$ и затем подвергали двухстадийной термообработке: 2 ч – при $600^\circ C$ и 2 ч – при $1500^\circ C$.

Рентгенограммы полученных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Emprugan (Албания) с использованием CuK_α и на ДРОН-3 (Россия) с использованием CoK_α -излучения. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировали в режиме «на отражение» на спектрофлуориметре СДЛ-2 (Россия).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Композиты $YAG:Ce + M_xO_y$. Рентгенограммы образцов композитов $YAG:Ce +$ оксид представлены на рис. 1, из которого видно, что для всех образцов на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, характерные как для фазы YAG (кубическая сингония, пространственная группа $Ia3d$), так и для примесных соединений, состав которых определяется природой оксида. Для образцов, содержащих в качестве добавки наночастицы оксидов Y_2O_3 , Lu_2O_3 (см. рис. 1, рентгенограммы 2 и 3) и La_2O_3 (см. рис. 1, рентгенограмму 4), наблюдаются интенсивные рефлексы фазы граната и слабоинтенсивные рефлексы, которые можно отнести к кристаллическим фазам оксидов иттрия (*), лутеция (+) и фазе $Y_4Al_2O_9$ (x) соответственно. Для образцов композитов $YAG:Ce + HfO_2:Y$ (см. рис. 1, рентгенограмму 5) наблюдаются интенсивные и уширенные полосы, свойственные фазе $Y_2Hf_7O_{17}$ (o). Рефлексы, характерные для фазы YAG , в этом образце выражены слабо и сильно уширены.

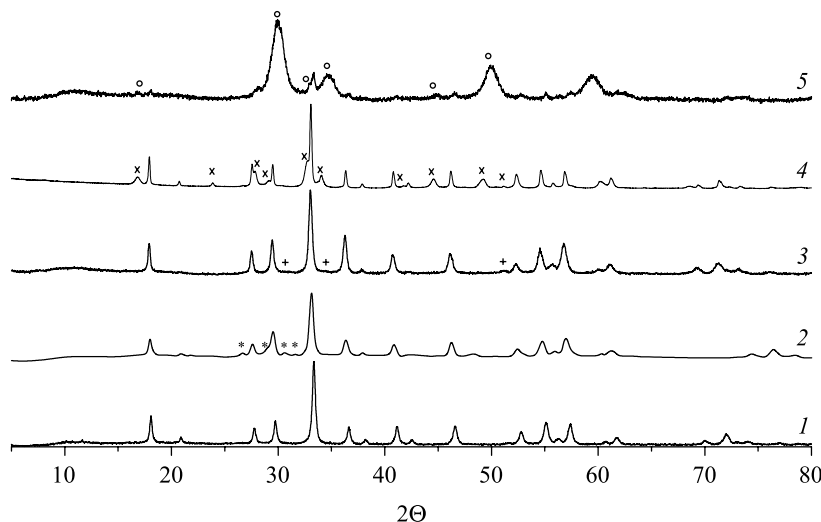


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $YAG:Ce + M_xO_y$:
1 – $YAG:Ce$; 2 – $YAG:Ce + Y_2O_3$; 3 – $YAG:Ce + Lu_2O_3$;
4 – $YAG:Ce + La_2O_3$; 5 – $YAG:Ce + HfO_2:Y$.

Символами обозначены рефлексы для примесных фаз:
 Y_2O_3 (+); Lu_2O_3 (+); $Y_4Al_2O_9$ (x); $Y_2Hf_7O_{17}$ (o)

Fig. 1. XRD patterns for $YAG:Ce + M_xO_y$ samples:
1 – $YAG:Ce$; 2 – $YAG:Ce + Y_2O_3$; 3 – $YAG:Ce + Lu_2O_3$;
4 – $YAG:Ce + La_2O_3$; 5 – $YAG:Ce + HfO_2:Y$.
Admixture phases indicated by symbols:
 Y_2O_3 (+); Lu_2O_3 (+); $Y_4Al_2O_9$ (x); $Y_2Hf_7O_{17}$ (o)

Необходимо отметить, что для образцов композитов, содержащих в качестве добавки Y_2O_3 и Lu_2O_3 , на рентгенограммах наблюдается смещение рефлексов YAG в область меньших углов, что указывает на изменения в его структуре.

Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции полученных образцов, нормированные по их максимальному значению, представлены на рис. 2.

Для образцов композитов $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$ в СВЛ (см. рис. 2, а) наблюдаются две полосы с максимумами при 340 и 460 нм, характерные для YAG:Ce , причем интенсивность коротковолновой полосы зависит от химической природы добавляемого оксида. Для образцов $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$ и $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ СВЛ существенно изменяется: в первом случае присутствует только полоса при 460 нм, а для второго образца наблюдается сдвиг положения максимумов с 460 до 445 нм и с 340 до 350 нм по сравнению с образцом YAG:Ce .

На СЛ образцов $\text{YAG:Ce} + \text{оксид}$ (см. рис. 2, б) наблюдается изменение положения максимума люминесценции в сравнении с YAG:Ce (550 нм), причем величина и направление смещения определяются химической природой оксида. Необходимо отметить, что полоса люминесценции ионов Ce^{3+} в структуре граната при комнатной температуре является неразрешенной и состоит из двух полос, соответствующих переходам из нижнего подуровня $4f^05d^1$ -оболочки в состояния ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$. В системе $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$ наблюдается сдвиг спектра в коротковолновую область до 540 нм, в $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$ – в красную область до 570 нм. Добавление Lu_2O_3 и La_2O_3 в YAG:Ce позволяет сместить результирующий максимум полосы его люминесценции до 590 и 595 нм соответственно, что делает эти композиты перспективными для использования в производстве гибридных светоизлучающих диодов белого цвета свечения, что подтверждается [17; 18].

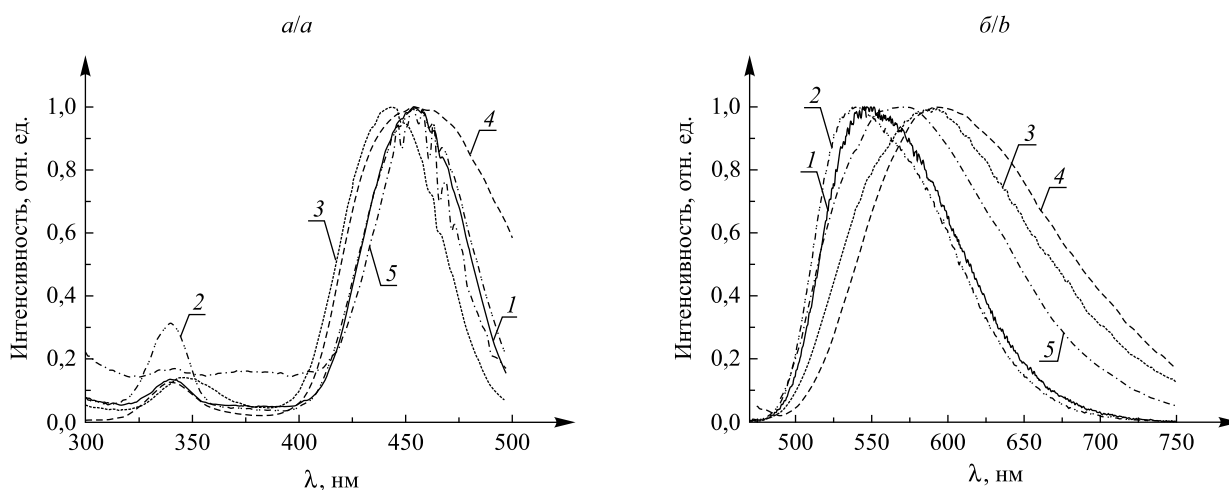


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) образцов $\text{YAG:Ce} + \text{M}_x\text{O}_y$:
1 – YAG:Ce , 2 – $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$,
4 – $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$, 5 – $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$;
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$

Fig. 2. Excitation luminescence (a) and luminescence (b) spectra for $\text{YAG:Ce} + \text{M}_x\text{O}_y$ samples:
1 – YAG:Ce , 2 – $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$,
4 – $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$, 5 – $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$;
 $\lambda_{\text{reg}} = 550 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$

Влияние природы оксида-добавки на спектрально-люминесцентные свойства полученных композитов $\text{YAG:Ce} + \text{оксид}$ можно связать с процессами, протекающими при термостимулируемом формировании таких композитов. Процессы диффузии как ионов Ce^{3+} из граната в оксид, так и ионов Y^{3+} , Lu^{3+} , La^{3+} и Hf^{4+} из соответствующих оксидов в гранат в конечном счете могут приводить к искажению кристаллического окружения оптически активного иона Ce^{3+} в структуре граната. В результате взаимодействия оксида с матрицей возможно также образование новых соединений, в которых ион-активатор может находиться как в оптически активном, так и неактивном состоянии. Кроме того, на границе раздела фаз может наблюдаться образование устойчивой дефектной области с большим количеством кислородных вакансий и антиструктурных дефектов $[\text{M}_{\text{Al}}]$, где $\text{M} = \text{Y}^{3+}$, Lu^{3+} , La^{3+} , Hf^{4+} . При этом необходимо отметить, что результирующий эффект влияния оксидов будет определяться эффективностью вклада каждого процесса.

Сложнозамещенные соединения со структурой граната. Катионы La^{3+} и Mg^{2+} использовали для замещения ионов Y^{3+} в додекаэдрическом окружении, а ионы Ge^{4+} и Hf^{4+} – для замещения ионов Al^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Ионные радиусы вводимых ионов в соответствующих кислородных окружениях, в сравнении с ионными радиусами Y^{3+} и Al^{3+} , представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения ионных радиусов катионов
в различных кристаллических окружениях [19]

Table 1

Ionic radii values in different crystalline
surroundings [19]

Ион (к. ч.)	$\text{Y}^{3+}(8)$	$\text{Al}^{3+}(6)$	$\text{La}^{3+}(8)$	$\text{Mg}^{2+}(8)$	$\text{Ge}^{4+}(6)$	$\text{Hf}^{4+}(6)$
Ионный радиус, Å	1,02	0,53	1,18	0,89	0,54	0,71

Примечание. к. ч. – Координационное число.

Рентгенограммы образцов сложнозамещенных гранатов приведены на рис. 3, а, из которого видно, что для всех образцов наблюдаются рефлексы, характерные для фазы граната (кубическая сингония, пространственная группа Ia3d). Наибольшее количество примесных фаз, идентификацию которых усложняет взаимное перекрывание их рефлексов и которые можно отнести к HfO_2 , $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и MgHfO_3 , присутствуют в образце $\text{Y}_2\text{MgHfAl}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ (см. рис. 3, а, рентгенограмму 3). В образце, содержащем ионы La^{3+} , наблюдаются слабоинтенсивные рефлексы, характерные для фазы $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Отсутствие примесей для образца $\text{Y}_2\text{MgGeAl}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ можно связать с близкими значениями радиусов соответствующих замещающих и замещаемых ионов.

Наличие или отсутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных примесным фазам, указывает на различную степень вхождения замещающих катионов в структуру граната, что отражается на его структурных параметрах. В табл. 2 для образцов, полученных гетеровалентным замещением (пары ионов $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$ и $\text{Mg}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$), рассчитаны значения параметров элементарной ячейки (а), значения микронапряжений (ϵ) и размер области когерентного рассеяния (ОКР) (табл. 2).

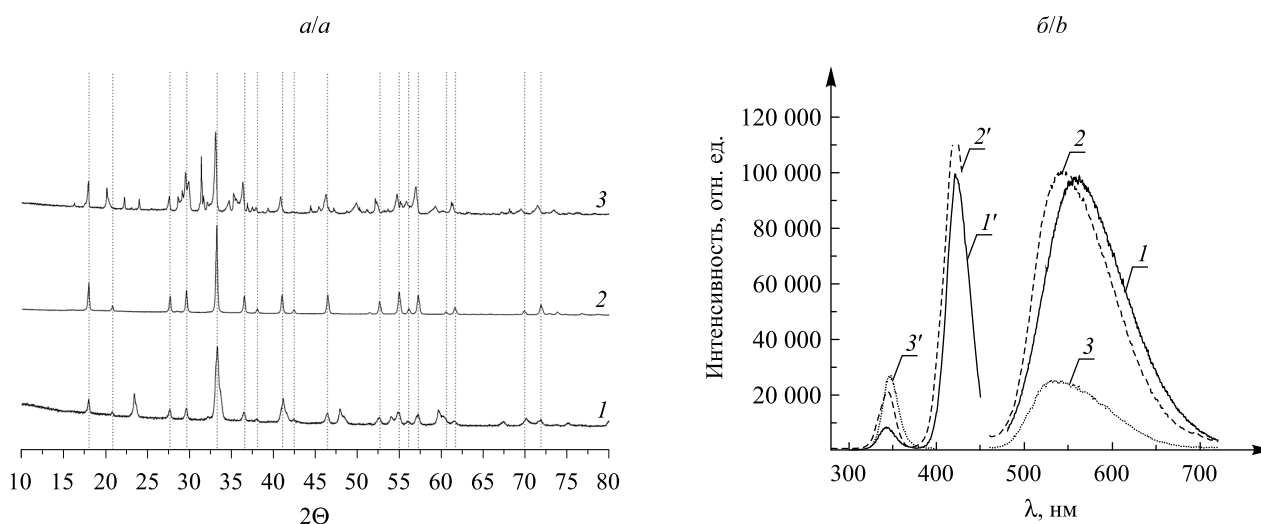


Рис. 3. Рентгенограммы (а), СВЛ и СЛ (б) образцов:
1 – $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 2 – $\text{Y}_2\text{MgAlGe}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 3 – $\text{Y}_2\text{MgAlHf}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$;
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ нм}$ ('), $\lambda_{\text{возб}} = 420 \text{ нм}$ (1), 415 нм (2), 350 нм (3)

Fig. 3. XRD patterns (a), luminescence excitation and luminescence spectra (b) for samples:
1 – $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 2 – $\text{Y}_2\text{MgAlGe}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$, 3 – $\text{Y}_2\text{MgAlHf}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$;
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ nm}$ ('), $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$ (1), 415 nm (2), 350 nm (3)

Таблица 2

Структурные параметры образцов
сложнозамещенных гранатов

Table 2

Structural parameters for samples
of complex substituted garnets

Образец	a, Å	$\epsilon, 10^{-5}$	ОКР, нм
$Y_2MgGeAl(AlO_4)_3:Ce$	12,0566(1)	1,3	49,9
$Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$	12,0269(10)	17,1	39,89

Примечание. Расчетное значение параметра элементарной ячейки YAG:Ce 12,01130(6) Å.

Незначительное изменение параметра решетки для образца $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$ свидетельствует о минимальной степени вхождения замещающих ионов в структуру граната. Различие в значениях ОКР исследуемых образцов, по-видимому, обусловлено различным влиянием на фронт кристаллизации соединений, образуемых парами би- и тетравалентных ионов, в процессе термообработки прекурсора. Высокое значение микронапряжений для образца $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$ обусловлено большим количеством примесных фаз и, как следствие, более высокой дефектностью формируемой структуры граната.

Спектрально-люминесцентные свойства полученных сложнозамещенных соединений представлены на рис. 3, б, из которого видно, что на СВЛ для $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ (кривые 1', 2') наблюдаются две полосы с максимумами при 345 и 420 нм, характерные для YAG:Ce, причем интенсивность коротковолновой полосы в случае гетеровалентного замещения увеличивается в 2,5 раза. Кроме того, важно также отметить смещение в синюю область на 20 нм длинноволновой полосы в СВЛ для этих гранатов по сравнению с YAG:Ce, что может оказаться перспективным при их использовании в качестве люминофоров в комбинации со светодиодами (405 и 450 нм) для энергосберегающих источников излучения. СВЛ образца $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$ представлен интенсивной полосой в области 350 нм. Характер СВЛ сложнозамещенных образцов зависит от природы замещающих ионов. Так, для образца $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ при $\lambda_{\text{возб}} = 415$ нм наблюдается максимум люминесценции при 540 нм. Гетеровалентное замещение парами ионов $Mg^{2+}-Hf^{4+}$ приводит к сдвигу результирующего максимума полосы люминесценции, свойственного YAG:Ce, в синюю область спектра до 530 нм при одновременном уменьшении его интенсивности в несколько раз ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм). Образец $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ характеризуется интенсивной люминесценцией с длинноволновым смещением максимума до 560 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм). Наблюдаемые смещения результирующего максимума полосы люминесценции, по-видимому, обусловлены изменением силы кристаллического поля вокруг ионов Ce^{3+} за счет изменения длин связей Y—O и Al—O, происходящих в результате частичного замещения Y^{3+} и Al^{3+} в структуре граната другими катионами. Высокая интенсивность люминесценции образцов $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ может быть следствием их большей степени кристалличности и меньшей дефектности по сравнению с $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$, что подтверждается данными рентгенографического исследования.

Заключение

Таким образом, получены новые соединения стехиометрического и нестехиометрического состава со структурой граната с использованием коллоидно-химического подхода к их синтезу. Установлена и показана возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами YAG:Ce путем изоморфного замещения катионов Y^{3+} и Al^{3+} в кристаллической решетке граната, приводящего к изменению кристаллического окружения иона Ce^{3+} , который влияет на положение результирующей полосы люминесценции и ее интенсивность. Установленный факт смещения на 20 нм в синюю область полосы возбуждения люминесценции образцов $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ и $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$, по сравнению с YAG:Ce, делает их перспективными для использования в энергосберегающих источниках освещения в сочетании с синими светодиодами, излучающими на 405 нм. Новизна и практическая значимость разработанных композитов YAG:Ce + Lu_2O_3 и YAG:Ce + La_2O_3 подтверждены патентами Республики Беларусь.

Библиографические ссылки

1. White LED Based on YAG:Ce, Gd Phosphor and CdSe-ZnS Core/Shell Quantum Dots / C. Shen [et al.] // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2010. Vol. 22, № 12. P. 884–886.
2. YAG:Ce Phosphors for WLED via Nano-Pesudoboehmite Sol-Gel Route / N. Zhang [et al.] // *J. Rare Earths.* 2006. Vol. 24, № 3. P. 294–297.
3. Tamura T., Setomoto T., Taguchi T. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation // *J. Lumin.* 2000. Vol. 87–89. P. 1180–1182.
4. Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation / M. Nyman [et al.] // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, № 8. P. 1536–1542.
5. Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺, Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs / R. Marin [et al.] // *J. Nanoparticle Res.* 2012. Vol. 14, № 6. P. 1–13.
6. Study on co-precipitation synthesized Y₃Al₅O₁₂:Ce yellow phosphor for white LED / S. Zhang [et al.] // *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28, issue 5. P. 713–716.
7. Jang H. S., Won Y.-H., Jeon D. Y. Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors // *Appl. Phys. B.* 2009. Vol. 95, № 4. P. 715–720.
8. Lin Y. S., Liu R. S., Cheng B.-M. Investigation of the Luminescent Properties of Tb³⁺-Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 6. P. J41–J45.
9. Fine-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with barium fluoride flux / S. H. Lee [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477, № 1/2. P. 776–779.
10. Yang H., Lee D.-K., Kim Y.-S. Spectral variations of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphors via codoping substitution and their white LED characteristics // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, № 2/3. P. 665–669.
11. Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs / H. S. Jang [et al.] // *J. Lumin.* 2007. Vol. 126, № 2. P. 371–377.
12. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65, № 5. P. 845–850.
13. Color tuning of Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor and their blend for white LEDs / M. Kottaisamy [et al.] // *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, № 7. P. 1657–1663.
14. Формирование сцинтилляционной прозрачной керамики «LuAG:Ce + Lu₂O₃» из нанодисперсных порошков, синтезируемых коллоидно-химическим способом / Г. П. Шевченко [и др.] // Докл. НАН Беларуси. 2012. Т. 56, № 6. С. 56–62.
15. The structural and luminescent properties of Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ + Lu₂O₃ crystal phosphors prepared by colloid chemical synthesis / S. E. Kichanov [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 613. С. 238–243.
16. Нейтронні та оптичні дослідження багатокомпонентних кристалічних люмінофорів Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺/Lu₂O₃ та Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺/Lu₂O₃ / С. О. Самойленко [и др.] // Український фізичний журнал. 2014. Т. 59, № 9. С. 901–905.
17. Люминофор для световых источников : пат. 16315 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) С 09 К 11/80, Н 05 В 33/14 / Г. Е. Малашкевич, Г. П. Шевченко, Е. В. Третьяк, Е. В. Фролова. Опубл. 28.05.2012.
18. Люминофор для световых источников : пат. 12457 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09 К 11/77, Н 05 В 33/00 / Г. П. Шевченко, Г. Е. Малашкевич, М. В. Коржик. Опубл. 30.10.2009.
19. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallographica.* 1969. Vol. B25. P. 925–946.

References

1. Shen C., Li K., Hou Q., et al. White LED Based on YAG:Ce, Gd Phosphor and CdSe-ZnS Core/Shell Quantum Dots. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2010. Vol. 22, No. 12. P. 884–886.
2. Zhang N., Wang D., Li L., et al. YAG:Ce Phosphors for WLED via Nano-Pesudoboehmite Sol-Gel Route. *J. Rare Earths.* 2006. Vol. 24, No. 3. P. 294–297.
3. Tamura T., Setomoto T., Taguchi T. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation. *J. Lumin.* 2000. Vol. 87–89. P. 1180–1182.
4. Nyman M., SheaRohwer L. E., Martin J. E., et al. Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, No. 8. P. 1536–1542.
5. Marin R., Sponchia G., Riello P., et al. Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺, Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs. *J. Nanoparticle Res.* 2012. Vol. 14, No. 6. P. 1–13.
6. Zhang S., Zhuang W., He T., et al. Study on co-precipitation synthesized Y₃Al₅O₁₂:Ce yellow phosphor for white LED. *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28, issue 5. P. 713–716.
7. Jang H. S., Won Y.-H., Jeon D. Y. Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors. *Appl. Phys. B.* 2009. Vol. 95, No. 4. P. 715–720.
8. Lin Y. S., Liu R. S., Cheng B.-M. Investigation of the Luminescent Properties of Tb³⁺-Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors. *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, No. 6. P. J41–J45.
9. Lee S. H., Jung D. S., Han J. M., et al. Fine-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with barium fluoride flux. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477, No. 1/2. P. 776–779.
10. Yang H., Lee D.-K., Kim Y.-S. Spectral variations of nano-sized Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphors via codoping substitution and their white LED characteristics. *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, No. 2/3. P. 665–669.
11. Jang H. S., Im W. B., Lee D. C., et al. Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs. *J. Lumin.* 2007. Vol. 126, No. 2. P. 371–377.
12. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65, No. 5. P. 845–850.

13. Kottaisamy M., Thiagarajan P., Mishra J., et al. Color tuning of $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ phosphor and their blend for white LEDs. *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, No. 7. P. 1657–1663.
14. Shevchenko G. P., Tret'yak E. V., Korzhik M. V., et al. Formirovanie stsintillyatsionnoi prozrachnoi keramiki «LuAG:Ce + Lu₂O₃» iz nanodispersnykh poroshkov, sinteziruemykh kolloidno-khimicheskim sposobom. *Dokl. Nats. akad. nauk Belarusi.* 2012. Vol. 56, No. 6. P. 56–62 (in Russ.).
15. Kichanov S. E., Shevchenko G. P., Tret'yak E. V., et al. The structural and luminescent properties of $Lu_3Al_5O_{12} : Ce^{3+} + Lu_2O_3$ crystal phosphors prepared by colloid chemical synthesis. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 613. C. 238–243.
16. Samoilenko S. O., Tret'yak E. V., Kichanov S. E., et al. Neitronni ta optichni doslidzhennya bagatokomponentnikh kristalichnikh lyuminoforiv $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}/Lu_2O_3$ ta $Lu_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}/Lu_2O_3$. *Ukr. fizichnii zhurnal.* 2014. Vol. 59, No. 9. P. 901–905 (in Ukrainian).
17. Lyuminofoor dlya svetovykh istochnikov : pat. 16315 of the Republic of Belarus, MPK (2006.01) C 09 K 11/80, H 05 B 33/14 / G. E. Malashkevich, G. P. Shevchenko, E. V. Tret'yak, E. V. Frolova. Publ. date 28.05.2012 (in Russ.).
18. Lyuminofoor dlya svetovykh istochnikov : pat. 12457 of the Republic of Belarus, MPK (2006) C 09 K 11/77, H 05 B 33/00 / G. P. Shevchenko, G. E. Malashkevich, M. V. Korzhik. Publ. date 30.10.2009 (in Russ.).
19. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica.* 1969. Vol. B25. P. 925–946.

Статья поступила в редколлегию 26.01.2017.
Received by editorial board 26.01.2017.