

Министерство образования Российской Федерации
СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Сокульская Наталья Николаевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНАТОВ РЗЭ И АЛЮМИНИЯ ДЛЯ
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ**

Диссертация на соискание учёной степени кандидата наук

Специальность 02.00.21 – химия твёрдого тела

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Голота Анатолий Фёдорович

кандидат технических наук, доцент

Воробьёв Виктор Андреевич

СТАВРОПОЛЬ 2004

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1.	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГРАНАТОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	9
1.1. Характеристика излучающих светодиодов	9
1.2. Фазовые равновесия в системах Ln_2O_3 - Me_2O_3 (где $Ln = Gd, Y$; $Me = Al, Ga, Sc$).....	12
1.2.1. Система Y_2O_3 - Al_2O_3	12
1.2.2. Система Gd_2O_3 - Al_2O_3	14
1.2.3. Система Gd_2O_3 - Ga_2O_3	15
1.2.4. Система Y_2O_3 - Ga_2O_3	16
1.2.5. Система Ln_2O_3 - Sc_2O_3	17
1.3. Основные способы получения соединений со структурой граната.....	18
1.3.1. Твёрдофазный синтез гранатов	18
1.3.2. Методы совместного осаждения.....	20
1.3.3. Золь-гель метод.....	22
1.3.4. Метод «вымораживания».....	22
1.3.5. Метод «горения».....	23
1.4. Кристаллохимические особенности соединений со структурой граната.....	25
1.5. Дефекты в соединениях со структурой граната.....	29
1.6. Собственная люминесценция гранатов.....	31
1.7. Свойства церия, как активатора	33
1.8. Передача энергии между ионами РЗЭ.....	35
1.9. Термостимулированная люминесценция в соединениях со структурой граната.....	36
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	40

ГЛАВА 2.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ

ИССЛЕДОВАНИЯ	42
2.1. Исходные вещества	42
2.2. Методика приготовления исходных растворов	43
2.3. Измерение интенсивности люминесценции	43
2.4. Измерение спектров излучения и возбуждения	44
2.5. Измерение термостимулированной люминесценции (ТСЛ).....	44
2.6. Измерение гранулометрического состава	45
2.7. Рентгенофазовый анализ	45

ГЛАВА 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ТВЕРДОФАЗНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ.....

3.1. Получение гадолиний-алюминиевого граната (ГАГ) методом соосаждения.....	47
3.1.1. Выбор оптимальной концентрации активатора.....	47
3.1.2. Выбор оптимального состава люминофора со структурой граната.....	52
3.1.3. Влияние плавней.....	53
3.1.4. Получение ГАГ твердофазным синтезом.....	56
3.2. Система $Y_3Al_5O_{12}:Ce - Gd_3Al_5O_{12}:Ce$	57
3.3. Система $Gd_3Al_5O_{12}:Ce - Gd_3Ga_5O_{12}:Ce$	64
3.4. Система $Gd_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}:Ce$	69
3.5. Получение ванадийсодержащих гранатов.....	73
3.6. Система $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$	76
3.6.1. Получение люминофоров $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ методом соосаждения	76

3.6.2. Получение люминофоров $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ твердофазным синтезом.....	85
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	88
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ.....	89
4.1. Получение ИАГ методом горения.....	89
4.1.1. Определение температуры инициации реакции горения с карбамидом.....	89
4.1.2. Определение температуры инициации реакции горения с глицином	93
4.1.3. Выбор горючего.....	94
4.2. Система $Y_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}:Ce$	102
4.3. Система $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ - $Y_3Ga_5O_{12}$	106
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	112
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ РЗЭ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЦЕРИЯ В ИАГ.....	113
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	119
ГЛАВА 6. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ПОЗИЦИЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ.....	120
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6.....	128
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

Введение

Использование соединений со структурой граната с общей формулой $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ чрезвычайно разнообразно. Они применяются в качестве лазерных материалов, будучи активированными ионами редкоземельных элементов - $ИАГ:Nd^{3+}$, ионами Cr^{3+} и Cr^{4+} . Обладая повышенной радиационной стойкостью применяются также в качестве твердотельных люминесцентных дозиметров и люминесцентных детекторов. Широкое применение находят соединения со структурой граната, активированные церием. Долгое время они использовались в качестве эффективных катодолуминофоров. Различное использование данного класса соединений приводит к всестороннему изучению их свойств. Наиболее изученным из данного класса гранатов является иттрий-алюминиевый гранат.

Относительно недавно люминофоры со структурой граната, активированные церием стали использовать для светоизлучающих диодов белого цвета свечения (СИД). В настоящее время СИД имеют обширные и многообразные области применения. Они всё в большей степени вытесняют лампы накаливания в таких областях как визуальная индикация и подсветка в устройствах отображения информации. СИД широко применяются также для внутрисхемной и панельной индикации состояния электронных схем, в системах записи информации на фотоплёнку, в измерительной технике для создания бесстрелочных шкал и т.п. СИД «белого» цвета свечения, излучающие во всём видимом диапазоне, позволяют создавать цветные дисплеи. Традиционная структура СИД «белого» цвета свечения содержит $InGaN$ - кристалл с высокой яркостью свечения (излучающий в области 430-475 нм), покрытый люминофором на основе иттрий - алюминиевого граната, в котором возбуждается жёлто- зелёное или жёлто-оранжевое свечение.

По механизму возбуждения белого свечения СИД близки к люминесцентным лампам, где тлеющий разряд в парах ртути генерирует УФ-излучение, возбуждающее свечение в люминофоре. Однако, в отличие от электронно-лучевых трубок (ЭЛТ) и газоразрядных ламп, где энергия

возбуждения поглощается в основном матрицей люминофора, а затем передаётся активатору, в СИД белого цвета энергия возбуждения поглощается непосредственно ионам активатора Ce^{3+} в области наиболее длинноволновой полосы поглощения. Физико-химические параметры, определяющие эффективность люминофора при этом виде возбуждения изучены недостаточно подробно. Кроме того не выработаны требования к морфологии и размеру частиц люминофора. Поэтому проведение исследований, направленных на увеличение квантового выхода люминесценции и выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый размер частиц является **актуальным**.

Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи физико-химических свойств и светотехнических характеристик с условиями синтеза люминофоров гранатной структуры для применения в источниках белого цвета свечения на основе синих светоизлучающих диодов и разработка на базе полученных результатов технологии синтеза люминофоров с заданными свойствами.

Для достижения поставленной в настоящей работе цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- увеличить квантовый выход люминофоров на основе гранатов РЗЭ при возбуждении светом синего СИД;
- изучить зависимость люминесцентных свойств от химического состава матрицы люминофора;
- определить оптимальный диапазон размеров частиц люминофора;
- обосновать выбор метода синтеза люминофора, обеспечивающий оптимальное сочетание структуры частиц и люминесцентных характеристик;
- провести поиск возможных сенситизаторов фотолюминесценции ионов Ce^{3+} при возбуждении светом в диапазоне длин волн 430-475 нм.

Научная новизна:

- установлены оптимальные режимы синтеза различных алюминатных структур с эффективной люминесценцией;
- впервые для алюмо-галлиевых соединений иттрия-гадолиния со структурой граната установлено сенсibiliзирующее действие ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} на люминесценцию ионов Ce^{3+} при возбуждении светом в диапазоне 430-475 нм;
- впервые для гранатной структуры $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ проведено детальное исследование зависимости спектрально-люминесцентных характеристик (спектров излучения и возбуждения, интенсивности люминесценции) от химического состава матрицы люминофора;
- показано, что замещение части алюминия в структуре ИАГ:Се на Mg и Si позволяет существенно сместить максимум излучения в красную область спектра до 605 нм, а максимум возбуждения до 480 нм;
- установлено, что определяющим фактором высокого квантового выхода фотолюминесценции ИАГ:Се при возбуждении светом синего СИД является размер областей когерентного рассеяния (ОКР).

Практическая значимость:

- разработан состав $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ с жёлто-оранжевой люминесценцией без применения гадолиния, что позволяет удешевить люминофор и расширить область цветовых температур белого СИД в сравнении с редкоземельным гранатом ГАГ:Се.
- разработан оптимальный состав реакционной смеси, используемый при получении частиц ИАГ:Се субмикронного размера методом горения с квантовым выходом не менее 0,95.

Защищаемые положения:

1. Применение метода горения для синтеза люминофоров на основе гранатов РЗЭ в виде частиц субмикронных размеров.

2. Состав реакционной смеси и параметры технологического отжига продуктов реакции горения, обеспечивающие достижения квантового выхода не менее 0,95.
3. Эффект увеличения яркости (квантового выхода) фотолюминесценции ИАГ:Се, возбуждаемого светом синего СИД при введении в состав люминофора ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} и механизм сенсibilизации.
4. Пути расширения диапазона цветовых температур СИД на основе люминофора $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}: Ce$ в СИД белого цвета.
5. Необходимость сохранения определённых кристаллографических параметров для достижения высокого квантового выхода.

ГЛАВА 1.

Физико-химические и люминесцентные свойства гранатов (обзор литературы)

Для оптимизации светотехнических параметров и выбора метода синтеза люминофоров гранатной структуры для применения в СИД белого цвета необходимо знать устройство и основные характеристики СИД, а также требования к люминофорам, применяющихся в СИД.

1.1. Характеристика излучающих светодиодов

Светоизлучающие диоды (СИД) - класс твердотельных приборов, в которых электрическая энергия непосредственно превращается в световую. В основе действия – инжекционная электролюминесценция, эффективная в соединениях типа $A^{III}B^V$.

Основным элементом СИД, представляющего собой маломощный твердотельный источник света, является кристалл полупроводника с электронно-дырочным переходом и омическими контактами, установленный в кристаллодержателе. В качестве материала для светоизлучающего в видимом диапазоне кристалла необходимы полупроводники с запрещённой зоной (E_g) более 2 эВ, поскольку основной вклад в люминесценцию дают переходы с E_g , близкой к ширине запрещённой зоны (краевая люминесценция) [1]. Наиболее широко используемым в производстве СИД полупроводниковым материалом оказался GaP ($E_g = 2.27$ эВ при 300 К) и ряд твёрдых растворов на его основе. Наиболее высокая эффективность и воспроизводимые результаты по созданию люминесцентных р-п-переходов в GaP были получены при использовании метода жидкостной эпитаксии [2].

Благодаря успешно проведённым разработкам, в практику 70-80-х годов последовательно вошли бинарные галлий-фосфидные структуры с красным ($GaP:ZnO$), зелёным ($GaP:N$), жёлтым и оранжевым ($GaP:N,ZnO$) цветами

свечения [3-6]. В это же время исследователями велись разработки гетероструктур в системе $AlAs-GaAs$ для «красных» СИД [7,8].

Использование же тройных и четверных соединений полупроводников $A^{III}B^V$ с изовалентным замещением элементов III и (или) V группы позволяет в широком диапазоне E_g достигать совпадения периода решётки твёрдого раствора и подложки на основе бинарного соединения [9].

Как показывает анализ литературных данных, одной из важнейших нерешённых проблем на многолетнем пути развития СИД оставалась проблема создания эффективных СИД для коротковолновой области спектра - «голубых», «синих», «фиолетовых».

Относительно недавно (в 1994-1995 гг.) интенсивные исследования и разработки последнего десятилетия японских специалистов [10] привели к появлению на рынке нитридов $A^{III}B^V$ в виде тройного соединения $InGaN$ с излучением в диапазоне от синего до зелёного цвета.

Преимущества СИД перед другими типами излучателей отмечались специалистами ещё 20-25 лет назад [1]. Это высокий КПД, совместимость с другими элементами полупроводниковой твердосхемной электроники, долговечность и сравнительно низкая стоимость при массовом производстве.

Световая гамма современных полупроводниковых излучателей обширна: выпускаются «красные», «оранжевые», «жёлтые», «зелёные», «жёлто-зелёные», «голубые», «синие» СИД. Получены первые образцы «белых» СИД.

Авторы [11] указывают на необходимость применения не цветных, а «белых» СИД для целей освещения. Они оценивают благоприятность белого цвета СИД человеческим глазом и предполагают в связи с этим возможность замены цветных СИД, в первую очередь «красных», на «белые» в информационных дисплеях.

Существует два конструктивных варианта получения «белых» СИД. Первый основан на интегрировании в одном корпусе (светорассеивающей оболочке из белого замутнённого полимера, например, эпоксидной смолы) светоизлучающих чипов синего, зелёного и красного цвета с образованием

белого цвета аддитивным смешиванием трёх разноспектральных излучений при прохождении и рассеивании их в толще оболочки. Однако такая конструкция “белого” СИД требует приложения к каждому типу отдельных контрольно-регулирующих токовых схем, что значительно удорожает такой “белый” СИД в сравнении с монохромным СИД.

Во втором случае часть излучения полупроводникового кристалла используется для возбуждения люминофора, покрывающего этот кристалл. Таким образом, при смешении проходящего излучения от кристалла и возбуждённого излучения люминофора, получают излучение с заданным спектром (рис.1.1).

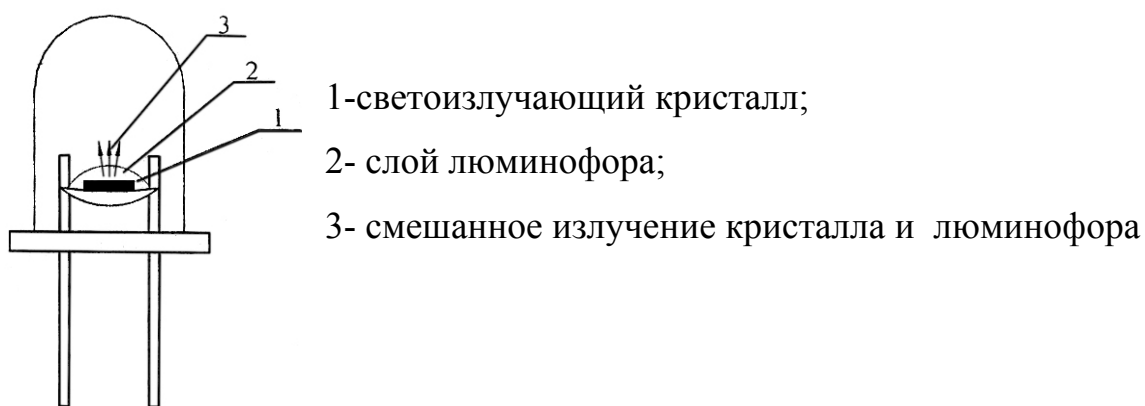


Рис. 1.1. Конструкция СИД [12]

Авторы [12] приводят следующие параметры «белых» СИД:

материал - $InGaN+ИАГ$;

цвет излучения - белый;

координаты цветности - $x=0.29$; $y=0.3$;

максимальная длина волны полосы возбуждения— 460 нм, полосы излучения- 555 нм;

внешний квантовый выход — 3.5 %;

светоотдача — 5 лМ/Вт.

Изменяя состав люминофорной композиции $(Y_{1-a}Gd_a)_3(Al_{1-b}Ga_b)_5O_{12}$ можно получать СИД с различными светотехническими характеристиками, варьировать цветовую температуру белого источника излучения (3700-7000

К), индекс цветопередачи, эффективность СИД. Немаловажное значение имеет размер частиц люминофоров, наносимых на поверхность излучающего чипа СИД: они должны быть достаточно мелкодисперсными, так как размер чипа составляет 2-5 мм², должны обладать высокой стойкостью к интенсивному излучению СИД и иметь высокий квантовый выход при возбуждении светом диода. Следовательно, для использования в СИД белого цвета свечения необходимо получить люминофоры, возбуждаемые в диапазоне длин волн 430-475 нм с субмикронным размером частиц и высоким квантовым выходом (не менее 0.95).

Прежде чем приступить к характеристике методов получения гранатов необходимо рассмотреть фазовые отношения в системах $Ln_2O_3-Me_2O_3$ (где $Ln = Y; Gd; Me = Al; Ga; Sc$).

1.2. Фазовые равновесия в системах $Ln_2O_3-Me_2O_3$ (где $Ln = Y; Gd; Me = Al; Ga; Sc$)

1.2.1. Система $Y_2O_3-Al_2O_3$

На рисунке 1.2. представлена фазовая диаграмма системы $Y_2O_3-Al_2O_3$. Эту систему изучали Кейт и Рой [13], Варшау и Рой [14], и особенно подробно с применением метода отжига и закалки [15]. По данным [16] систему $Y_2O_3-Al_2O_3$ относят к III группе по характеру фазовых отношений. В этих системах образуются соединения $2Ln_2O_3-Al_2O_3$ ($Ln_4Al_2O_9$), $Ln_2O_3-Al_2O_3$ ($LnAlO_3$), $3Ln_2O_3-5Al_2O_3$ ($Ln_3Al_5O_{12}$).

Кейт и Рой [13] нагреванием смесей оксидов иттрия и алюминия при температуре 1760-1800 °С получили два химических соединения: $YAlO_3$ (типа перовскита) и $Y_3Al_5O_{12}$ (типа граната). Указывается, что при высокой температуре тип граната переходит в тип перовскита.

По мнению авторов [14,15] в рассматриваемой системе существует два устойчивых соединения: $Y_4Al_2O_9$ и $Y_3Al_5O_{12}$. Третье соединение $YAlO_3$ является метастабильным [14]. Соединение $YAlO_3$ устойчиво в узком интервале температур 1835-1875 °С и имеет ромбическую структуру [15].

Соединение $Y_4Al_2O_9$ существует в виде двух полиморфных форм: высокотемпературной и низкотемпературной. Переход низкотемпературной формы в высокотемпературную обратим. Соединение $Y_3Al_5O_{12}$, как вытекает из данных работы [15] плавится при 1950 °С и не имеет полиморфного превращения при 1970 °С, о котором упоминали авторы [13,18]. Авторы [17] не получили в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ соединение $Y_3Al_5O_{12}$.

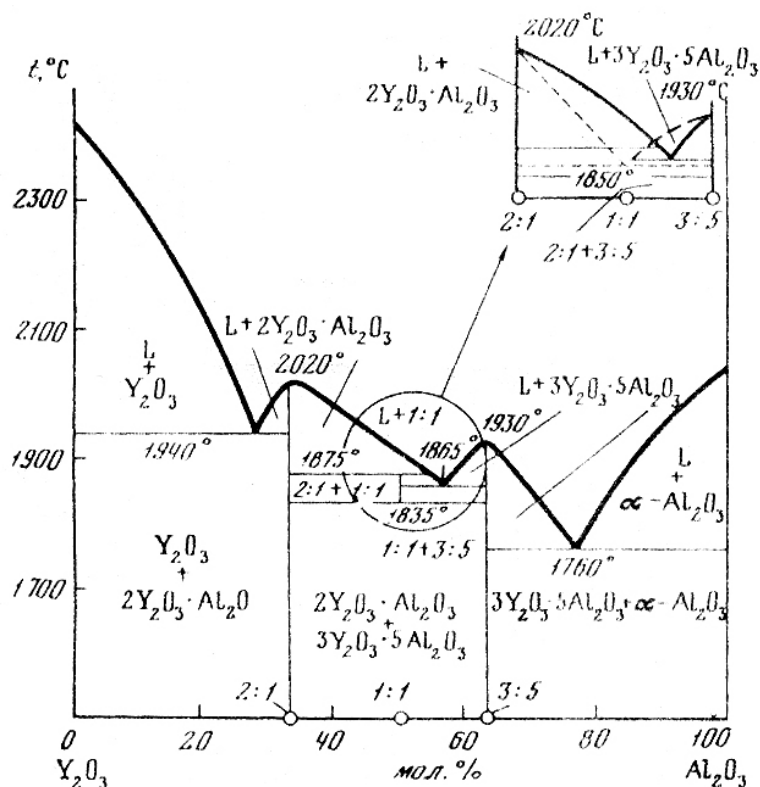


Рис.1.2. Фазовая диаграмма системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ [16]

В более поздней работе отечественных учёных [19] показано, что взаимодействие оксидов иттрия и алюминия начинается при 897-947 °С с образованием соединения $Y_4Al_2O_9$, независимо от состава смеси. При 1097 °С наблюдается образование $YAlO_3$, начиная с 1297 °С кристаллизуется алюмо-иттриевый гранат.

При сравнении рентгенограмм соединений $YAlO_3$ и $Y_3Al_5O_{12}$ авторы [15] указывают на некоторую близость межплоскостных расстояний и интенсивностей линий. Параметр элементарной ячейки $YAlO_3$ равен 11.989 Å, а $Y_3Al_5O_{12}$ - 12.02 Å.

Предполагается [13], что между соединениями $YAlO_3$ и $Y_3Al_5O_{12}$ существует ряд твёрдых растворов. Однако по данным микроскопических исследований авторов [15] в интервале отношений от 1:1 до 3:5 система Y_2O_3 - Al_2O_3 двухфазна. Это интерпретировано как указание на то, что если твёрдый раствор и существует, то в небольшом диапазоне температур и концентраций.

Таким образом, в системе Y_2O_3 - Al_2O_3 установлено образование соединений: $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$ и $Y_3Al_5O_{12}$.

1.2.2. Система Gd_2O_3 - Al_2O_3

Систему Gd_2O_3 - Al_2O_3 изучали авторы [20-24]. Систему Gd_2O_3 - Al_2O_3 , как и Y_2O_3 - Al_2O_3 по характеру фазовых отношений относят к III группе. В работе [20] показано, что в этой системе образуется соединение $GdAlO_3$ со структурой перовскита. Это же соединение получили авторы [22,25] при прокаливании смеси азотнокислых солей.

В [24] уточнили фазовую диаграмму системы Gd_2O_3 - Al_2O_3 , построенную ранее [23]. Исследованию были подвергнуты сплавы оксидов и совместно осаждённые смеси, приготовленные осаждением аммиаком из азотнокислых растворов алюминия и гадолиния с последующим прокаливанием полученных осадков при разных температурах. Было найдено, что образование $GdAlO_3$ протекает через фазу иного состава, следы которой сохраняются даже при прокаливании в течение одного часа при 1380 °C (при прокаливании в течение 55 часов при 880 °C продукт целиком состоит из неё). Этой фазой оказалось соединение $Gd_4Al_2O_9$. Авторы [27] отмечают, что $GdAlO_3$ устойчив до 2223 К и обнаруживает устойчивость при нагревании вплоть до температуры плавления. Моноалюминат гадолиния при плавлении разлагается по перитектической реакции. Он имеет узкий диапазон в субсолидусной области [26]. По данным [24] в системе Gd_2O_3 - Al_2O_3 соединение состава $Gd_3Al_5O_{12}$ получено не было. По сведениям [16] наиболее устойчивым в системе Gd_2O_3 - Al_2O_3 является соединение $Gd_3Al_5O_{12}$,

которое не разлагается при нагревании вплоть до температуры плавления. Параметр решётки $Gd_3Al_5O_{12}$ равен 12,111 Å. Таким образом, сведения о характере фазовых превращений в системе $Gd_2O_3-Al_2O_3$ противоречивы. Однако сходство фазовых отношений в системах $Gd_2O_3-Al_2O_3$ и $Y_2O_3-Al_2O_3$ даёт основания предполагать, что аналогично системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ в системе $Gd_2O_3-Al_2O_3$ образуются три соединения: $Gd_3Al_5O_{12}$, $GdAlO_3$ и $Gd_4Al_2O_9$.

1.2.3. Система $Gd_2O_3-Ga_2O_3$

Системы $Ln_2O_3-Ga_2O_3$ менее изучены, чем системы $Ln_2O_3-Al_2O_3$. Исследованию фазовых отношений в системе $Gd_2O_3-Ga_2O_3$ посвящены работы [28-32]. В работе [28] установлено наличие в данной системе двух соединений: состава $Gd_2O_3:Ga_2O_3 = 1:1$, которое плавится при 1775 °C и претерпевает фазовый переход при температуре 1540 °C. Данное соединение имеет деформированную структуру типа перовскита. Второе соединение имеет состав $Gd_2O_3:Ga_2O_3 = 3:5$ - $Gd_3Ga_5O_{12}$ в виде твёрдых растворов. При этом указывается, что протяжённость твёрдых растворов составляет 3,5 мольных процента при 1500°C и 2 мольн.% при 600°C. Максимум конгруэнтного плавления твёрдого раствора, равный 1720 °C соответствует составу $Gd_{3,05}Ga_{4,95}O_{12}$.

Согласно [30] в системе $Gd_2O_3-Ga_2O_3$ образуется три соединения: Gd_3GaO_6 (3:1)- орторомбическая сингония, $Gd_3Ga_5O_{12}$ (3:5)- тип граната и $Gd_4Ga_2O_9$ (2:1). Соединение $Gd_4Ga_2O_9$ изоструктурно $Eu_4Al_2O_9$ и принадлежит к моноклинной сингонии [33].

Авторами [29,31] в системе $Gd_2O_3-Ga_2O_3$ установлено наличие четырёх типов соединений: Gd_3GaO_6 (3:1), $Gd_4Ga_2O_9$ (2:1), $GdGaO_3$ (1:1) и $Gd_3Ga_5O_{12}$ (3:5).

Соединение Gd_3GaO_6 по данным [29] кристаллизуется при температуре 1200 °C и выше. Оно стабильно в широком интервале температур до плавления. Температура плавления 1775 °C с разложением на Gd_2O_3 и расплав. Соединение $Gd_4Ga_2O_9$ имеет область стабильности в интервале

температур 1475-1715 °С. Данное соединение плавится с разложением на Gd_3GaO_6 и жидкость при температуре 1715 °С, в твёрдом состоянии при 1475 °С оно распадается на смесь двух фаз: 3:1+3:5.

Существование ортогаллата перовскитоподобного типа $GdGaO_3$ – не подтверждается рядом авторов [30,31]. Получение его возможно в особых условиях (при статическом давлении или переплавлении гранатоподобной фазы) [32]. Эти же авторы наблюдали перовскитогранатовое превращение $Gd_3Ga_5O_{12} \rightarrow GdGaO_3$ в системе Gd_2O_3 - Ga_2O_3 . В работе [29] установлено, что соединение состава 1:1 существует в узком температурном интервале. При 1675 °С оно разлагается при плавлении на $Gd_4Ga_2O_9$ и жидкость; при 1650 °С наблюдается распад его в твёрдой фазе на смесь соединений состава 2:1 и 3:5.

Соединение $Gd_3Ga_5O_{12}$ образуется при 900-1000 °С в смеси с другими фазами. Соединение $Gd_3Ga_5O_{12}$ стабильно в широком интервале температур и плавится без разложения при 1750 °С.

Следовательно, в системе Gd_2O_3 - Ga_2O_3 образуются четыре соединения: $GdGaO_3$, $Gd_4Ga_2O_9$, Gd_3GaO_6 и $Gd_3Ga_5O_{12}$.

1.2.4. Система Y_2O_3 - Ga_2O_3

Система Y_2O_3 - Ga_2O_3 изучена слабо [34,35]. В данной системе авторы установили два соединения состава Y_2O_3 : Ga_2O_3 =3:1 и 3:5. Указывается, что соединение $Y_3Ga_5O_{12}$ (кубической структуры) устойчиво, а его температура плавления составляет 1500 °С. Структура соединения состава Y_2O_3 : Ga_2O_3 =3:1 не установлена, температура плавления- 1680 °С. В литературе имеются данные [51] об исследовании свойств иттрий-галлиевого граната, рассматриваются твёрдые растворы $Y_3Al_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ [104], но не приводятся данные о фазах, сопутствующих фазе граната $Y_3Ga_5O_{12}$. Указывается на необходимость более высокой температуры прокаливания алюминиевых гранатов, чем галлиевых.

Сходство фазовых отношений в системах $Y_2O_3-Al_2O_3$ и $Gd_2O_3-Al_2O_3$ даёт основания предполагать, что, наряду с определёнными авторами [34,35] фазами $Y_3Ga_5O_{12}$ и Y_2GaO_6 возможно образование $YGaO_3$ и $Y_4Ga_2O_9$, аналогично системе $Gd_2O_3-Ga_2O_3$.

1.2.5. Система $Ln_2O_3-Sc_2O_3$

Малочисленны литературные данные по системам $Ln_2O_3-Sc_2O_3$ [16], в кристаллохимическом аспекте изучено влияние скандия при замещении алюминия и галлия в ИАГ и ИГГ [36]. Указывается [16], что двойные системы $Ln_2O_3-Sc_2O_3$ по типам диаграмм состояния можно разделить на три группы. К первой группе относятся системы оксидов Sc_2O_3 и La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 . Взаимная растворимость этих оксидов даже при высоких температурах не превышает 20-25 мольн. %, а при обычной температуре составляет 3-10 мольн. %. В этой группе образуются соединения состава 1:1- $LnScO_3$ (скандат РЗЭ). Ко второй группе относятся системы Sc_2O_3 с Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Y_2O_3 , в которых образуются два соединения: $Ln:Sc = 1:1$ ($LnScO_3$) и $Ln:Sc = 3:1$ (Ln_3ScO_6). Соединения $LnScO_3$ при нагревании распадаются с образованием твёрдого раствора кубической структуры. Соединения Ln_3ScO_6 имеют узкую область существования и также распадаются с образованием твёрдого раствора на основе моноскандата и оксида РЗЭ. К третьей группе относятся системы Sc_2O_3 с оксидами тяжёлых лантаноидов. В этих системах образуются непрерывные ряды твёрдых растворов с кубической структурой.

При температурах ниже 2000 К растворимость Sc_2O_3 в Ln_2O_3 ограничена и наблюдается только для систем с Ho_2O_3 и Y_2O_3 , что связано с образованием двух соединений $LnScO_3$ и Ln_3ScO_6 . Таким образом, в системах $Ln_2O_3-Sc_2O_3$ не обнаружено образование соединений гранатной структуры- $Ln_3Sc_5O_{12}$.

Малочисленны сведения о получении гранатов, в которых алюминий замещён на магний и кремний, имеется работа [37], в которой исследуется люминофор состава $Y_3Al_{5-x-y}Mg_ySi_xO_{12}:Tb$.

Следовательно, данные литературы свидетельствуют, что невозможно получение чистых скандиевых гранатов. Поэтому необходимо учитывать содержание скандия при замещении алюминия или галлия в структуре граната. Фазы $YAlO_3$ и $Y_4Al_2O_9$ являются сопутствующими фазе граната, при этом они отрицательно могут сказываться на люминесценции гранатов. Таким образом, при синтезе люминофоров гранатной структуры необходимо избегать образования соединений $YAlO_3$ и $Y_4Al_2O_9$.

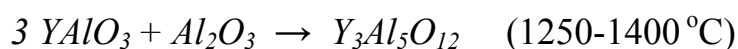
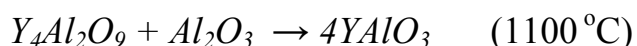
1.3. Основные способы получения соединений со структурой граната

Впервые иттрий-алюминиевый гранат получили Кейт и Йодер [38]. Синтезированы гранаты, в которых алюминий и иттрий частично или полностью замещены на гадолиний, скандий, галлий, железо, ванадий и другие элементы периодической системы Менделеева [39-43]. Предложено большое количество методов получения соединений гранатной структуры. Наиболее часто встречаемыми в литературе являются твёрдофазный метод [41,44-46], методы осаждения в виде оксалатов [47], гидроксидов [48-51] с последующей обработкой при высоких температурах, золь-гель метод [52-55]. Метод «вымораживания» менее известен [56]. Одним из предложенных относительно недавно является метод горения [57,58].

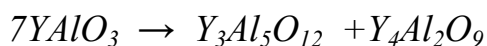
1.3.1. Твёрдофазный синтез гранатов

Твёрдофазный метод синтеза является наиболее простым в исполнении и уже длительное время применяющимся для получения соединений со структурой граната. Известно [44], что взаимодействие Y_2O_3 - Al_2O_3 протекает с низкими скоростями при температурах, меньших 1600 °С. Поэтому твёрдофазный синтез гранатов ведут при температурах выше 1600 °С. Согласно [44] предварительно прокаленные Y_2O_3 и Al_2O_3 смешивали в соотношении 3:5, подвергали совместному истиранию в стержневой мельнице и прокаливали при температуре 1600 °С. Предложено [45] получение ИАГ твёрдофазной реакцией при следующих условиях: оксиды

алюминия и иттрия (3:5) размалывали в шаровой мельнице (скорость вращения 250 оборотов в минуту) в атмосфере аргона. Шары изготовлены из карбида вольфрама. Время размола- 24 часа. Прокаливание вели при 1150 °С в течение 16 часов для получения однофазного продукта. При твёрдофазной реакции основную роль в образовании конечного продукта с равномерно распределённым активатором в условиях повышенной температуры имеет диффузия исходных продуктов. Процессы диффузии протекают быстрее и полнее, если поверхность шихты более развита, а перемешивание компонентов смеси выполнено на молекулярном уровне [59]. Поэтому необходимым условием приготовления шихты для твёрдофазного синтеза является длительный размол и перемешивание компонентов. Отмечается [44], что независимо от мольного соотношения твёрдофазное взаимодействие развивается в три этапа:



Накопление $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_4Al_2O_9$ происходит и вследствие разложения метастабильного при $t < 1835^\circ C$ перовскита иттрия:



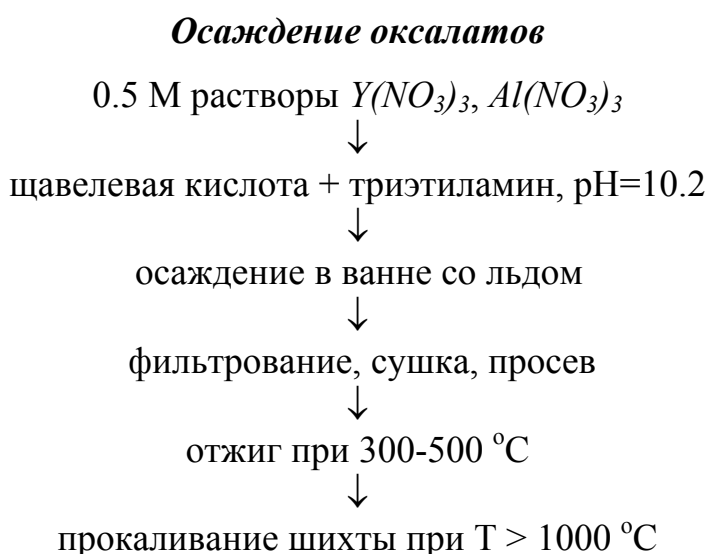
Данные микрорентгеноспектрального анализа [19] свидетельствуют, что между Y_2O_3 и Al_2O_3 происходит практически односторонняя, очень медленная диффузия алюминия в оксид иттрия. Таким образом, взаимодействие оксидов иттрия и алюминия происходит за счёт диффузии алюминия в оксид иттрия и первоначальным продуктом реакции является соединение, богатое оксидом иттрия.

В системе $Y_2O_3 - Al_2O_3$ Y_2O_3 является покрываемым, а Al_2O_3 - покрывающим реагентом. Показано [44], что при взаимодействии $Y_2O_3:Al_2O_3 = 3:5$ вплоть до полного завершения реакции остаётся наиболее «активный реагент»- Al_2O_3 .

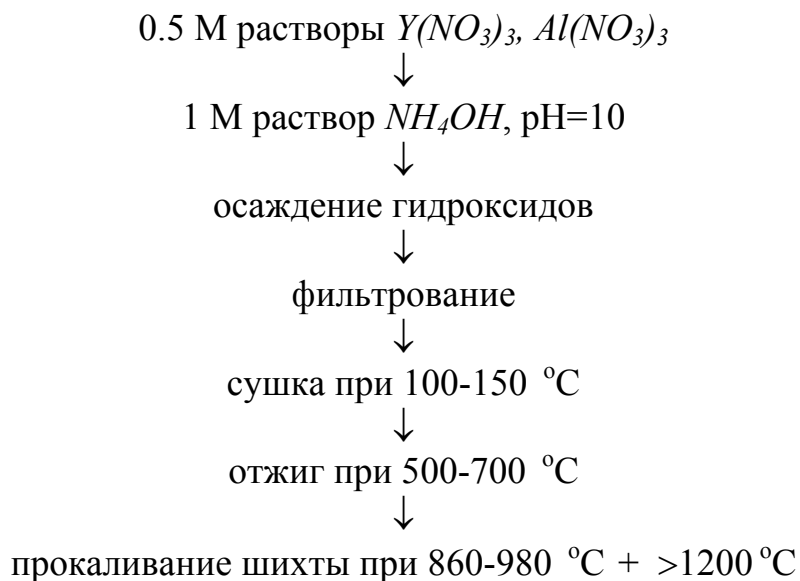
Чаще всего для понижения температуры прокаливания ИАГ используют минерализаторы, например, фториды и хлориды щелочно-земельных элементов. Авторами [62] проведено сравнительное исследование влияния $BaCl_2$ и BaF_2 на формирование ИАГ в твёрдофазной реакции. В области от 900 до 1300 °С BaF_2 взаимодействует с Y_2O_3 и Al_2O_3 , образуя $BaAl_2O_4$, YF_3 , YOF , $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$. Указывается, что эвтектические составы YF_3 - BaF_2 имеющие низкие температуры плавления способствуют началу фазовому взаимодействию твёрдое- жидкое, приводящее к получению однофазного кубического ИАГ. Когда в качестве плавня использовали хлорид бария, то не происходило образование ни YCl_3 , ни $YOCl$, хотя $BaCl_2$ уже расплавлен при температуре 1000 °С. Следовательно, при применении в качестве минерализатора $BaCl_2$ не образуется эвтектического состава, играющего каталитическую роль. Принимая во внимание результаты работы, нам представляется интересным в своем исследовании попытаться получить люминофоры гранатной структуры с применением в качестве минерализаторов фторидов бария и стронция.

1.3.2. Методы совместного осаждения

Схематично методы соосаждения можно представить таким образом:



Осаждение гидроксидов



В случае гидроксидного метода наблюдается большая однородность осадков, что способствует более полному протеканию диффузии реагирующих компонентов и ускорению процесса образования граната. Авторы [48] полагают, что для получения иттрий-алюминиевого граната без примесей посторонних фаз требуется предварительное прокаливание гидроксидов при 500-700 °C, т.е. когда вода удалена, но кристаллизации ещё нет. Кристаллизация фазы граната происходит в интервале 860-980 °C [43]. Вследствие этого на первой стадии прокаливания шихты (двустадийного прокаливания) желательно придерживаться этого температурного интервала.

Согласно работе [60], соединение со структурой граната образуется полностью при прокаливании совместно осаждённых гидроксидов иттрия и алюминия уже при 1200 °C. При этом указывается на большое значение порядка сливания растворов смеси солей с аммиаком. Рекомендуется для получения гомогенной смеси гидроксидов вести осаждение при высоком pH, путём приливания растворов смеси солей в аммиак.

Нака с сотрудниками [61] установил, что из соосаждённых гелей можно получить гранат при 400 °C и при давлении 5 кбар. Оказалось, что при высоком давлении получается серия гранатовых твёрдых растворов, параметр кристаллической решётки которых находится в пределах 12.03-

12.04 Å. Эти твёрдые растворы, представляемые формулой $\{Y_3\}[Y_xAl_{2-x}](Al_3)O_{12}$, не разлагаются при длительной (24 часа) выдержке при 1000 °C на воздухе.

1.3.3. Золь-гель метод

Использование золь-гель метода позволяет, по мнению авторов [54,55], получать более однородные по составу гранаты уже при температуре 1000 °C.

Предлагаемая в работе [55] методика следующая: оксид редкоземельного элемента (РЗЭ) растворяли в концентрированной соляной кислоте. Растворы выпаривали для удаления *HCl*. Хлорид РЗЭ высушивали в вакууме и затем растворяли в соответствующем количестве $CH_3OCH_2CH_2OH$ (метилцелозольф) к которому предварительно был добавлен *Na*-дваметоксиэтилат. В результате реакции получается РЗЭ-дваметоксиэтилат и хлорид натрия. Продукты реакции разделяли на центрифуге. Одновременно в изопропанол растворяли необходимое количество изопропилата алюминия при температуре 60 °C. В этот раствор по каплям вводили водно-спиртовой раствор уксусной кислоты. Полученную смесь выдерживали с перемешиванием при температуре 80 °C в течение нескольких часов. Все операции проводили в атмосфере сухого азота. Полученный таким образом гель высушивали при 80 °C, затем прокаливали на воздухе при разной температуре (1000-1300 °C).

Данные РФА [55] свидетельствуют, что при температуре 700 °C получается аморфный продукт, увеличение температуры прокаливания до 1000-1300 °C приводит к образованию фазы граната.

1.3.4. Метод «вымораживания»

Для получения гомогенных порошков применяется также и метод «вымораживания» [56]. В соответствии с описанием, изложенным в этой работе, порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного церием,

были приготовлены следующим образом. Смесь растворов сульфата иттрия и азотнокислых солей редкоземельных элементов была высушена при отрицательной температуре. Вследствие низкой растворимости сульфата иттрия в воде, в водный раствор вводили небольшой избыток серной кислоты. Для того чтобы соли полностью растворились, раствор был нагрет до 65 °С при перемешивании и выдержан при этой температуре 16 часов. После того как соль растворилась, к раствору добавляли водный раствор аммиака для увеличения рН. До замораживания значение рН выдерживали 1.6-2.0. Подготовленный раствор распылялся через форсунку (стеклянную) азотом под давлением $2.2 \cdot 10^4$ Па в ванну с гексаном, который был охлаждён до - 80 °С.

Охлаждённые соли затем были перемещены на тарелки из нержавеющей стали и помещены в вакуумную сушилку. Соль выдерживали при температуре - 50 °С, испаряющийся гексан собирали при этом ловушкой с жидким азотом. После того как давление в сушилке стало ниже 400 мм. рт. ст. (53 Па), температуру начали ступенчато увеличивать с интервалом 20 °С в час до максимальной 70 °С. Давление при этом сохранялось всегда ниже чем 500 мм. рт. ст. (67 Па). После того как смесь солей была высушена при температуре 70 °С и давлении 53 Па в течение 16 часов - высушенный порошок был перенесён в платиновые тигли и оттожён при температуре 1350-1550 °С в кислороде. Авторы отмечают, что приготовленные таким образом люминофоры имеют большую интенсивность люминесценции, чем полученные прокаливанием перемешанных оксидов. Фаза граната формируется при температуре 1300 °С, т. е. примерно на 300 °С ниже, чем при синтезе из оксидов.

1.3.5. Метод «горения»

Метод «горения» используется для получения порошков с субмикронным размером частиц [57,58]. В качестве исходных веществ использовали азотнокислые растворы иттрия и алюминия. Затем в исходную смесь

растворов добавляли необходимое количество горючего. В качестве горючего могут быть использованы такие органические соединения как карбамид (CH_4N_2O), аминокислота ($C_2H_5NO_2$) или карбогидразид (CH_6N_4O). Стехиометрическая смесь нитратов и горючего выражается в значении элементарного стехиометрического коэффициента:

$$\Phi_c = \frac{\sum(\text{количество окисдных элементов}) \cdot (\text{валентность})}{(-1) \sum(\text{количество восстановленных элементов}) \cdot (\text{валентность})}$$

Смесь является стехиометричной, когда $\Phi_c > 1$ и богатой горючим, когда $\Phi_c < 1$. Смесь помещали в тигель, затем в печь при температуре 500 °C. Химическая энергия, освобождённая от экзотермической реакции между нитратами и горючим, способствует быстрому нагреву системы до высоких температур (>1600 °C) и поддержанию этих высоких температур без внешнего источника нагрева.

Исходная смесь воды, нитратов и горючего разлагается, дегидратируется и воспламеняется через 3-5 минут. Образующийся продукт является объёмным пенным продуктом, объём которого увеличивается в 4-5 раз в сравнении с исходным. После реакции горения полученные порошки растирали в ступке, помещали в тигель и прокаливали при различной температуре. Авторы указывают, что фаза граната кристаллизуется непосредственно из взаимодействующих исходных смесей без образования промежуточных фаз.

Таким образом, все имеющиеся методы получения соединений со структурой граната позволяют получение фазы граната при температурах не менее 1300 °C. Из известных и применяющихся методов получения люминофоров со структурой граната нами в качестве основных были выбраны три способа синтеза: метод горения (как метод, позволяющий получать люминофоры с субмикронным размером частиц); метод соосаждения (он прост в аппаратном исполнении и показал хорошие результаты по получению люминофоров со структурой граната) и твёрдофазный метод (давно известный и относительно простой способ

синтеза, хотя мы и предполагаем, что люминофоры гранатной структуры, полученные этим методом не будут соответствовать требованиям, предъявляемым к люминофорам, применяемым в СИД белого цвета свечения).

Свойства сложных оксидов невозможно объяснить без рассмотрения кристаллохимических особенностей. Так как в зависимости от занимаемых различными ионами кристаллографических позиций свойства гранатов как люминесцентные, так и физико-химические могут значительно изменяться.

1.4. Кристаллохимические особенности соединений со структурой граната

Как известно [63], в элементарную ячейку соединений структурного типа граната (пространственная группа $Ia\bar{3}d$ (O^h_{10})) входят восемь формульных единиц (всего 160 атомов). Для удобства формулу гранатов можно записать как $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$, где фигурными, квадратными и круглыми скобками выделены катионы, занимающие c -, a - и d -кристаллографические позиции соответственно. B -атомы занимают 16 октаэдрических a -положений (C_{3i}), C -атомы - 24 тетраэдрических d -положения (S_4); a -узлы образуют объёмно-центрированную кубическую решётку, 24 A -иона находятся в додекаэдрических (D_2) c -позициях. Структура граната приведена на рис.1.3.

Наиболее компактными в ИАГ являются тетраэдрические позиции с расстоянием до анионов $1,75 \text{ \AA}$, для октаэдра это расстояние - $1,94 \text{ \AA}$, для додекаэдра - $2,37 \text{ \AA}$ [65]. Ионы кислорода расположены в 96 общих h -кристаллографических позициях. Додекаэдр имеет общие рёбра (связь $O-O$) с двумя тетраэдрами, четырьмя октаэдрами и четырьмя другими додекаэдрами. Координационные полиэдры несколько искажены: октаэдры – вдоль оси 3, а тетраэдры- вдоль оси 4; 8 анионов в додекаэдре двумя группами по 4 аниона расположены от a -узла на разных расстояниях. В элементарной ячейке имеется 8 неэквивалентных октаэдрических, 6 тетраэдрических и 6 додекаэдрических позиций [16].

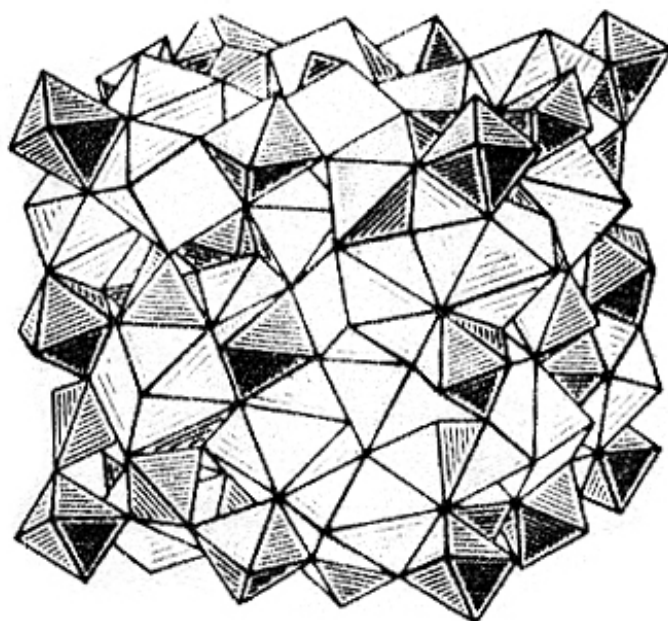


Рис. 1.3. Структура граната

Некоторые структурные характеристики граната приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Структурные характеристики граната [64].

Структурные характеристики	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>O</i>
Точечная симметрия	222	3	4	1
Позиции атомов	24 <i>c</i>	16 <i>a</i>	24 <i>d</i>	96 <i>h</i>
Тип кислородного полиэдра	додекаэдр	октаэдр	тетраэдр	
Координационное число по кислороду	8	6	4	
Координационное число по отношению к катионам:				
<i>A</i>	4	6	6*	
<i>B</i>	4	8	4	
<i>C</i>	6*	4	4	

* Два катиона на расстоянии 0.25 *a*, четыре-0.306 *a* (*a*- параметр ячейки).

Рентгеноструктурные и кристаллохимические исследования [66-69] свидетельствуют, что возможно существование чрезвычайно обширного ряда соединений со структурой граната, в которых *a*-, *c*- и *d*- положения могут занимать ионы различной валентности большого числа элементов (практически всех групп таблицы Менделеева). Причём некоторые из них, проявляя исключительную избирательность, могут заполнять полностью эти кристаллографические позиции, т.е. образовывать в трёхподрешёточной структуре граната свою подрешётку, которая определённым образом может оказывать влияние на катионы (например, на орбитальные моменты их валентных электронов) двух других подрешёток. Вхождение в структуру гранатов некоторых ионов (например, отличающихся от A^{3+} и B^{3+} по валентности) для сохранения электронейтральности требует введение соответствующих по валентности ионов- компенсаторов.

Ионы редкоземельных элементов, придающие гранатам люминесцентные свойства, занимают преимущественно *c*- положения (додекаэдрическая позиция).

При исследовании кристаллохимических особенностей гранатных структур авторами [66,67] большое внимание уделено *Sc*, в связи с его особенностью занимать в гранате как октаэдрические, тетраэдрические, так и додекаэдрические позиции. Обращается внимание, что более выгодными для скандия в кристаллохимическом отношении являются позиции с октаэдрической и додекаэдрической координацией атомов кислорода. При этом маловероятно, но возможно вхождение *Sc* в тетраэдрические узлы граната. Составлены [70] три группы соединений со структурой граната $A_3B_2B'_3O_{12}$: I группа – в неё входят соединения, отличающиеся атомами, расположенными в октаэдрах ($A = \text{const}$, $B = \text{var}$, $B' = \text{const}$). II группу составляют соединения, отличающиеся атомами, расположенными в тетраэдрах ($A = \text{const}$, $B = \text{const}$, $B' = \text{var}$). III группа- в эту группу входят соединения, отличающиеся атомами, расположенными в додекаэдрах ($A = \text{var}$, $B = \text{const}$, $B' = \text{const}$).

Соединениям со структурой граната присущ такой специфический эффект как частичное упорядочение катионов в октаэдре, тетраэдре и додекаэдре [36], приводящее к симметризации данных позиций. Известно, что полное упорядочение твёрдого раствора наблюдается в системах, где разности между радиусами атомов имеют некоторое среднее значение, и мольное соотношение компонентов выражается приблизительно целыми числами. Согласно работе [71], явление упорядочения катионов в додекаэдрической позиции найдено для граната состава $\{Y_{2.25}Lu_{0.75}\}Al_5O_{12}$ ($\Delta r^{VIII} (Y-Lu)=0.044 \text{ \AA}$ [72]). Для природных гранатов установлено полное упорядочение атомов железа и алюминия в октаэдрической и тетраэдрической позициях [73,74] .

Показано [42,75], что и гадолиний, и иттрий в структуре граната могут находиться как в додекаэдрической, так и в октаэдрической позициях одновременно: $Gd_3[Gd_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$ ($0 \leq y \leq 0.05$) и $Y_3[Y_yGa_{2-y}]Ga_3O_{12}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

Известно, что образование гранатной структуры определяется в первую очередь геометрическими размерами ионов [63]. Такие элементы как *Ce*, *La*, *Pr*, *Nd* не образуют индивидуальных гранатов, так как ионы этих элементов слишком велики для додекаэдров RO_8 . Авторами [76] отмечается, что ввиду уменьшения радиусов редкоземельных элементов к концу ряда *La-Lu*, возрастает их концентрация в октаэдрических узлах решётки.

В работе [40] показано, что ионы Ga^{3+} и Al^{3+} статистически располагаются по двум кристаллографическим позициям с тетраэдрической и октаэдрической координацией, однако для ионов Ga^{3+} , несмотря на больший ионный радиус, предпочтительней оказывается позиция с тетраэдрической координацией. Объяснением служит большая ковалентность связей *Ga-O* по сравнению с *Al-O*, а также взаимное отталкивание катионов для полиэдров с общими гранями.

Авторы [69] при изучении изоморфного замещения в системах $Al_{3-x}M_x(II)Al_{5-y}M_y(IV)O_{12}$ (где $M(II)=Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ и $M(IV)=Ti^{4+}, Ce^{4+}$). предположили возможность замещения иттрия на ионы $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$.

Ион Ti^{4+} может замещать и в октаэдрической и в тетраэдрической позициях. Обращается внимание на то, что для иона Ce^{3+} в отличие от иона Ce^{4+} , занимающего додекаэдрическую позицию, предпочтительней октаэдрическая позиция, причём область изоморфного замещения невелика. В работе [77] показано, что ионы Si^{4+} ($r=0.26 \text{ \AA}$), Cr^{4+} ($r=0.41 \text{ \AA}$), Al^{3+} ($r=0.39 \text{ \AA}$), Ga^{3+} ($r=0.47 \text{ \AA}$) размещаются в узлах тетраэдра. Октаэдр занимают ионы Cr^{3+} ($r=0.615 \text{ \AA}$), Al^{3+} ($r=0.53 \text{ \AA}$), Mg^{2+} ($r=0.72 \text{ \AA}$), Ga^{3+} ($r=0.62 \text{ \AA}$). Додекаэдрические позиции наряду с ионами РЗЭ- Y^{3+} ($r=1.015 \text{ \AA}$), Gd^{3+} ($r=1.06 \text{ \AA}$), Eu^{3+} ($r=1.25 \text{ \AA}$), Ce^{3+} ($r=1.14 \text{ \AA}$), Er^{3+} ($r=1.09 \text{ \AA}$) оказываются предпочтительными и для ионов Ca^{2+} ($r=1.12 \text{ \AA}$), Mg^{2+} ($r=0.89 \text{ \AA}$) и Sr^{2+} ($r=1.26 \text{ \AA}$). Исследования [77] показали, что октаэдрические позиции гранатной структуры наиболее приспособлены к замещению различными катионами.

Таким образом, знание кристаллохимических особенностей соединений гранатной структуры позволяет теоретически обосновать и предсказать свойства получаемых гранатов.

1.5. Дефекты в соединениях со структурой граната

При исследовании дефектообразования в монокристаллах гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) авторы [78,79] выявили наличие вакансий как в катионной, так и в анионной подрешётках.

$$2 [V^{2+}] + p = 3[V^{3+}_{Ga}] + n$$

При высокой температуре происходит испарение галлия, вызывая изменение стехиометрического (3:5) и увеличение соотношения $(3+x/5-x)$, приводя к образованию Gd^{3+}_{VI} [79].

Для образцов состава: $Gd_{3+x}Ga_{5-x}O_{12}$ (гадолиний находится как в додекаэдрической, так и в октаэдрической подрешётках- $Gd_3[Gd_xGa_{2-x}]Ga_3O_{12}$ в работе [80] приведена формула, связывающая параметры ячейки образца с величиной вхождения гадолиния в октаэдрическую подрешётку: $a=12.375+0.170 \text{ x}$. Авторы [78] указывают, что только при условии наличия вакансий кислорода [81] можно получить соответствие между a и x .

Процессы, приводящие к образованию точечных дефектов в ГГГ, представлены следующим образом:

$$O_o^x = \frac{1}{2}O_2(gaz) + V_o^{m\cdot} + me'$$

$$Ga_{Ga}^x = Ga(gaz) + V_{Ga}^{n\cdot} + nh'$$

(точки и штрихи показывают соответственно положительные и отрицательные заряды по отношению к нейтральному заряду решётки.)

Общее уравнение электронейтральности для ГГГ имеет вид:

$$m[V_o^{m\cdot}] + p = n[V_{Ga}^{n\cdot}] + n$$

или при максимальных зарядах анионных и катионных вакансий:

$$2[V_o^{2\cdot}] + p = 3[V_{Ga}^{3\cdot}] + n$$

Вакансии, как следует из данных по термическому поведению разных кристаллов из области гомогенности граната, стабилизируют его структуру [75]. Предполагается, что образованию вакансий в структуре граната благоприятствуют смешанные катионные позиции, заполненные разновалентными ионами. В кальций-галлий-германиевом гранате ($Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$) вакансий не обнаружено в отличие от кальций-ниобий-галлиевого граната ($Nb_3Ca_2Ga_3O_{12}$) [66]. Отмечается, что при выращивании редкоземельных алюминиевых и галлиевых гранатов из расплава вероятность возникновения вакансий невелика. В работе [82] исследованы антиузельные дефекты (АД) типа A^{3+}_c или C^{3+}_c в гранатах $A_3B_2C_3O_{12}$, где A -, B -, C - узлы с додекаэдрической (c), октаэдрической (a) и тетраэдрической (e) координацией ионов кислорода. Авторы установили, что АД типа A^{3+}_c или C^{3+}_c являются аналогами изоэлектронных примесей [83] и могут выступать в кристаллических основах гранатов в качестве центров собственной УФ-люминесценции или в качестве центров захвата. Антиузельные дефекты типа A^{3+}_c не обладают эффективным зарядом, но они способны к локализации электронных возбуждений короткодействующим некулоновским потенциалом, вследствие этого образуют электронные или дырочные центры.

Установлено, что точечные дефекты типа A^{3+}_c и C^{3+}_c возникают в результате нарушения стехиометрии состава и являются неизбежным

следствием синтеза из расплава при высоких температурах процесса [75,84]. Согласно [85] в гранатах редкоземельных алюминиевых и редкоземельных галлиевых имеются разного рода дефекты: в алюминиевых гранатах дефекты $[Al^{+}_{VI}]$, а в $R_3Ga_5O_{12}$ - дефекты $[\square^{Ga}_{VI}]$. Данные различия объясняются тем, что энергия перехода иона галлия в газовую фазу значительно меньше, чем иона алюминия и поэтому в $R_3Ga_5O_{12}$ энергетически выгодно образование вакансий галлия в октапозициях, а в $R_3Al_5O_{12}$ - выход Al^{3+} из решётки требует больше энергии, т.е. энергетически выгодны диссоциация O_2 и сохранение Al^{+} в кристалле. Более поздние исследования [86] позволили выяснить, что образование Al^{+} маловероятно и преимущественным типом дефектов являться не могут. Доминирующим типом дефектов могут являться дефекты $[R^{3+}_{Al}]$. В свою очередь в работе [87] отмечается, что основным видом дефектов в $R_3Ga_5O_{12}$ являются вакансии кислорода. Исследования [88] также показали, что антиструктурный беспорядок в ИАГ преобладает над беспорядком типа Френкеля и Шоттки. Избыток Y_2O_3 и Al_2O_3 приводит к образованию в решётке антиузлов, а не вакансий или междоузлий.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют о том, что основным видом дефектов в гранатах являются антиструктурные дефекты.

1.6. Собственная люминесценция гранатов

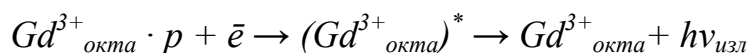
Интенсивная УФ-люминесценция неактивированного ИАГ впервые исследовалась в [89], где был сделан вывод о её собственной природе. УФ-люминесценция ИАГ состоит из нескольких сильно перекрывающихся полос, из которых наиболее коротковолновая расположена при 4,9-4,95 эВ. Исследованию собственной люминесценции гранатных соединений состава $A_3B_2C_3O_{12}$ посвящён ряд работ [90-95]. В работе [90] УФ-люминесценция неактивированных кристаллов ИАГ связывается с комплексами $(AlO_4)^{5-}$ по аналогии с комплексными оксианионами $(WO_4)^{2-}$, $(BO_4)^{3-}$, $(PO_4)^{3-}$, дающими собственное свечение в других кислородсодержащих материалах. По данным

[91] УФ-полосы собственного свечения ИАГ приписаны автолокализованным экситонам (АЛЭ). Данная модель предусматривает автолокализацию дырочной компоненты АЛЭ в виде молекулы O^{3-}_2 , аналогичной V_k -центру в ЩГК (щелочно-галоидных кристаллах) [92,95].

Авторами [93] высказывается предположение, что собственное свечение ИАГ, ГГГ, ИГГ, ГАГ в зелёной области спектра связано с люминесценцией точечных дефектов в кислородной подрешётке, которыми в оксидных кристаллах выступают F^+ - и F -центры.

В работах [94,97] в гранатах состава $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Ga_5O_{12}$ наблюдали собственную люминесценцию в УФ и зелёной области спектра. Коротковолновую полосу УФ-люминесценции этих гранатов авторы связывают с рекомбинацией свободных электронов с автолокализованными дырками, расположенными на ионах кислорода, находящихся в ближайшем окружении точечных дефектов ($Y^{3+}_{окта}$), возникающих в результате вхождения ионов Y^{3+} в октаэдрические узлы ионов Al^{3+} и Ga^{3+} . Авторы [82] УФ-свечение преднамеренно неактивированных гранатов трактуют как результат излучательной рекомбинации электронов на центрах типа $(A^{3+}_e \cdot p)$. Установлено, что роль вводимых в гранаты примесей редкоземельных ионов сводится к возбуждающему воздействию на центры АД, что в свою очередь сопровождается образованием ассоциатов типа $A^{3+}_e - P3\bar{E}^{3+}$. Центры типа $(C^{3+}_e \cdot \bar{e})$ и $(A^{3+}_e \cdot p)$ создают локальные энергетические уровни, близкие к потолку валентной зоны и дну зоны проводимости, переходы с переносом заряда между этими уровнями и соответствующими зонами разрешённых энергий, находят своё отображение в спектрах оптического поглощения. Согласно [93], при рентгеновском и катодном возбуждении монокристаллов $Gd_3Ga_5O_{12}$ наблюдается малоинтенсивная люминесценция с $\lambda_{max} = 315$ нм, совпадающая по длине волны с излучательным переходом ${}^6P_{1/2} - {}^8S_{7/2}$ ионов Gd^{3+} . Указывается, что дефекты типа $Gd^{3+}_{окта}$ (как особый вид изоэлектронных примесей) [83] могут захватывать дырки и выступать в роли центров свечения. Рекомбинация электронов с такими центрами,

являющуюся причиной излучения в полосе 315 нм представлена следующим образом:



Многокомпонентность спектров УФ-люминесценции исследованных гранатов позволяет предположить, что центрами собственного свечения в них являются не только антиузельные дефекты (A^{3+}_v), но и их ассоциаты с другими точечными дефектами (вакансии, неконтролируемые примеси).

1.7. Свойства церия, как активатора

Спектры излучения свободных ионов редкоземельных элементов содержат от нескольких десятков до нескольких тысяч линий [98]. В то время как спектры поглощения и люминесценции их в кристаллах более просты. В большинстве случаев спектры излучения РЗЭ состоят из линий, обусловленных запрещёнными переходами в 4f-оболочке. В отличие от других РЗЭ спектры излучения иона Ce^{3+} состоят из диффузных полос, приписываемых разрешённым переходам с участием состояний, отвечающих 4f-5d-конфигурации. Благодаря отсутствию запрета при оптических переходах электронов в Ce^{3+} , время жизни их в возбуждённом состоянии мало [99], вследствие чего, люминофоры, активированные церием обладают длительностью затухания порядка $1.5 \cdot 10^{-7}$ сек. при спаде яркости до 5% от начальной. Особенностью этих люминофоров, вытекающей из указанного характера излучательных переходов, является зависимость положения полосы излучения от состава и кристаллической структуры основания.

Ион церия является простейшим редкоземельным активатором, т.к. содержит в незамкнутой оболочке один 4f- электрон. В ряду трёхвалентных лантаноидов Ce^{3+} имеет самую меньшую энергию 4f-5d возбуждения.

Спектр свободного иона Ce^{3+} был изучен Лангом в 1936 году [100]. Он определяется тремя термами: 2F - основной, 2D и 2S - возбуждённые; энергетические интервалы $^2F - ^2D$ и $^2F - ^2S$ равны соответственно 51000 и 87000 см^{-1} . Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет термы 2F и 2D на

две пары уровней $^2F_{5/2}$ (с квантовыми числами $S=1/2$, $L=3$, $J=5/2$), $^2F_{7/2}$ (с квантовыми числами $S=1/2$, $L=3$, $J=7/2$) и $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$, с интервалами 2250 и 2500 см^{-1} . В состоянии $^2F_{5/2}$ орбитальный и спиновой моменты антипараллельны, а в $^2F_{7/2}$ параллельны [101]. Электрическое поле, окружающее ионы Ce^{3+} , расщепляет $5d$ -уровень на ряд подуровней, ширина которых также определяется силой кристаллического поля. Наиболее интенсивное излучение соответствует переходу из самого низкого подуровня $5d$ на два уровня $4f$ -оболочки.

Расщепление $4f$ -уровня на состояния $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ приводит к дублетному характеру излучения иона Ce^{3+} практически во всех люминофорах, активированных церием. Увеличение силы кристаллического поля решётки приводит к увеличению расщепления $5d$ -состояния и смещению максимума излучения в сторону более длинных волн и увеличению ширины полос, соответствующих переходу электрона из состояния $5d$ на два уровня $4f$ -оболочки.

В большинстве люминофоров полосы поглощения иона Ce^{3+} расположены в УФ-области спектра и соответствуют переходам из $4f$ $^2F_{5/2}$ на расщеплённые уровни $5d$ -состояния. Авторы [103] наблюдали также полосу поглощения, отвечающую переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, расположенную в ИК-области спектра.

Полосы люминесценции Ce^{3+} в люминофорах с оксидными основаниями согласно правилу Стокса, сдвинуты по отношению к полосам возбуждения в более длинноволновую область, располагаясь в ближнем УФ и сине-фиолетовой области спектра.

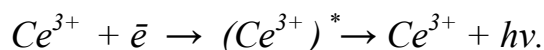
Расщепление кристаллическим полем в значительной мере зависит от решётки, при этом от одной основы к другой меняется и спектральное положение полос поглощения в соответствии с определённым $4f$ - $5d$ -переходом. Это иллюстрируется таблицей 1.2:

Таблица 1.2

Положение некоторых полос поглощения иона Ce^{3+} в некоторых основаниях [102]

Соединение	Полосы поглощения, нм
$YBO_3:Ce^{3+}$	365; 345; 245; 230
$YPO_4:Ce^{3+}$	305; 309; 252
$YAl_3B_4O_{12}:Ce^{3+}$	322; 273; 255
$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	456; 340; 270; 227
$YOCl:Ce^{3+}$	316; 180

Люминесценции церия в ИАГ посвящено большое количество работ [42,50,104-109]. Известно [109], что вхождение ионов Ce^{3+} в решётку граната приводит к появлению новых дополнительных уровней локализации электронов. Экспериментальные результаты [80] показывают, что при воздействии света на образец $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ имеет место процесс ионизации трёхвалентного церия, приводящий к стабилизации электронных центров:



Сам ион Ce^{3+} , обладающий меньшей величиной сродства к электрону, чем ион Y^{3+} , который он замещает, является акцептором дырок.

Следовательно, варьирование элементов в кристаллической решётке гранатов, активированных церием, позволит получить гранаты, излучающие в различных диапазонах длин волн.

1.8. Передача энергии между ионами РЗЭ

Передача энергии между примесными ионами играет важную роль в таких процессах, как сенсibilизация и тушение люминесценции. Механизмы передачи энергии между ионами РЗЭ в кристаллофосфорах описаны в обзорах [110,111]. Подчёркивается, что из двух механизмов передачи (излучательного и безызлучательного) в кристаллофосфорах преобладает последний. При этом энергия передаётся от ион-донора без излучения

фотона иону-акцептора. Механизм передачи энергии зависит от многих факторов: вида и концентрации ионов РЗЭ, структуры кристаллической решётки, температуры и др. В различных кристаллических решётках лантаноиды могут выступать как доноры, так и акцепторы энергии. Сведения об ионах лантаноидов, между которыми наблюдается передача энергии, приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Передача энергии между ионами РЗЭ [110]

Ион-акцептор энергии	Ион-донор энергии
Ce^{3+}	$\text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Pr^{3+}	$\text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$
Nd^{3+}	$\text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Sm^{3+}	$\text{D}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Eu^{3+}	$\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Tb^{3+}	$\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$
Dy^{3+}	$\text{Er}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Ho^{3+}	$\text{Tm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Er^{3+}	$\text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Tm^{3+}	$\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Yb^{3+}	$\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$

Как видно из таблицы, ион Ce^{3+} может быть донором энергии для ионов $\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, а ему могут передавать энергию ионы $\text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

Наличие примеси этих элементов в основе люминофора, например в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, может существенно изменять оптические характеристики люминесцентных составов.

1.9. Термостимулированная люминесценция (ТСЛ)

Одной из необходимых предпосылок для достижения лучшего качества люминофоров является выяснение свойств собственных микродефектов, съёмки их участков и роли в процессах, происходящих при возбуждении. К числу чувствительных методов исследования микродефектов относится метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ), теория которого

хорошо известна. Исследованию ТСЛ в соединениях со структурой граната посвящены работы [112-122]. На кривых термовысвечивания (ТВ) можно выделить пики T_m , не всегда совпадающие у различных авторов. Наиболее изучены процессы ТСЛ в неактивированном *ИАГ* и *ИАГ:Ce*, *ИАГ:Nd*. В [114] механизм ТЛ основывается на пространственном разделении зарядов при облучении на различных дефектах с последующей их рекомбинацией. Авторы высказывают предположение о возможности существования в *ИАГ* автолокализованных состояний носителей заряда, в данном случае дырок. В работе [115] ТСЛ связывают с электронной рекомбинационной люминесценцией, которая обусловлена центрами свечения, образованными собственными структурными дефектами кристалла, захватившими дырку на генерационном этапе возбуждения, без их идентификации с определёнными максимумами ТСЛ. Авторы [113] отмечают, что кинетика ТЛ является линейной, т.е. процесс идёт без перезавхвата. Об этом свидетельствует отсутствие температурного смещения пиков при изменении дозы облучения более чем на три порядка. ТСЛ сопровождается интенсивной туннельной фосфоресценцией, основной вклад в неё дают ловушки с пиками ТСЛ при 400 К, поскольку после их высвечивания фосфоресценция полностью исчезает. Указывается, что в данном случае имеет место некоторый комплекс, состоящий из близко расположенных ловушки и центра свечения, что и обуславливает большую вероятность туннельных процессов. При изучении процессов ТСЛ в *ИАГ*, *ИАГ:Gd*, *ИАГ:Dy*, *ИАГ:Tb* [123] отмечается, что ТСЛ имеет рекомбинационную природу с переносом заряда через зону проводимости. Пики ТСЛ имеют в основном «электронный знак», т.е. соответствуют освобождению электронов из уровней захвата, когда освободившиеся электроны рекомбинируют с ионами R_3E^{4+} , захватившими во время возбуждения дырки.

Наличие ТСЛ в *ГГГ* [96] связывают с захватом дырок на мелких ловушках, которыми могут выступать ассоциаты катионной и анионной вакансий, а также дефекты разупорядочения типа $Gd^{3+}_{окта}$. Освобождение

дырок с ловушек в процессе нагревания возбуждённых кристаллов $ГТГ$ и их рекомбинация с F^- центрами приводят к возникновению ТСЛ.

Авторами [119] высказано предположение, что Eu и Yb , имеющие большие потенциалы ионизации, чем Y , который они замещают, образуют ионы Eu^{2+} и Yb^{2+} при захвате электрона, а Ce , Pr и Tb , имеющие меньшие потенциалы ионизации, чем Y , образуют ионы Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+} при захвате дырки под действием ионизирующего излучения. Согласно этому в [118] ТСЛ описана следующим образом: при возбуждении кристалла происходит ионизация Ce^{3+} , освободившиеся электроны захватываются ловушками, а на ионах Ce^{3+} локализуются дырки. Низкотемпературные пики (120-250 К), присутствующие на кривых ТВ большинства исследованных кристаллов связываются с собственными дефектами, а не с какими-либо примесями [114,121,119,124]. Пик с $T_m=120$ К приписан в [125] иону Y^{3+} в октаэдре, действующему как дырочная ловушка, а в [122] F^+ -центрам, которые ответственны за полосы поглощения 354, 500 и 826 нм. Пики ТЛ при 90 и 130 К, связаны с оксидной вакансией [118], захватившей два и один электрон соответственно. Согласно [112] пик 130 К обусловлен дефектами, имеющими полосу поглощения с максимумом при 800 нм. Фотообесцвечивание светом с $\lambda=1,06$ нм при температуре 77 К после рентгеновского возбуждения образца приводит к исчезновению пиков ТЛ с максимумами 90 и 130 К. Пик 150 К связан с локализацией дырки на Ce^{3+} , величина этого пика растёт с ростом концентрации ионов Ce^{3+} , а в [122] пик 150 К приписан ионам кислорода, захватившим дырку. В [126] делается предположение о том, что пики ТВ 140 и 180 К, соответствуют полосам поглощения 860 и 650 нм, приписанным в свою очередь соответственно комплексам $(AlO_4)^{5-}$ и $(AlO_6)^{9-}$. Пик 190 К приписан [121] неконтролируемой примеси Fe^{3+} . Этот пик наблюдается также в чистых и легированных Nd кристаллах $ИАГ$. Пик 360 К обусловлен [121] дефектами внедрения $Y^{3+}_{окта}$ или Sr^{2+} , либо связан с неконтролируемой примесью, стабилизированной катионной вакансией. В кристаллах $ИАГ$ наблюдалось явление повторной ТСЛ и ТСП [120,127], т.е.

вторичное появление пиков после охлаждения частично высвеченного кристалла без повторного возбуждения связывалось с пересадкой электронов или дырок с глубоких ловушек на более мелкие. Интенсивность пиков повторной ТСЛ зависит от дозы предварительного облучения и возрастает пропорционально времени выдержки в темноте при промежуточном охлаждении. На этом основании в [128] предполагается, что пересадка носителей заряда происходит туннельно и кроме того, по крайней мере до 300 К все центры захвата имеют один и тот же знак. В [115,128] исследовалась термостимулированная экзоэмиссия *ИАГ*. В [128] пики 150 и 220 К приписаны дырочным ловушкам, а 190 К- электронным. А в [115]- в области 100-200 К обнаружены только электронные пики 140 и 170 К.

Следовательно, в литературе отсутствуют данные о том, какие дефекты электронные или дырочные более свойственны соединениям со структурой граната.

Выводы к главе 1

Анализ литературных данных показывает, что наиболее изученным соединением из всего класса оксидов со структурой граната является иттрий-алюминиевый гранат. Сведения об исследовании люминесценции других гранатов носят отрывочный характер. Большое количество работ посвящено исследованию катодолюминесценции гранатов. Сведения о фотолюминесценции соединений со структурой граната не столь многочисленны. Люминофоры со структурой граната находят широкое применение. В настоящее время их применяют в качестве люминофорного покрытия для чипов СИД белого цвета свечения.

Для применения в СИД белого цвета свечения люминофоры со структурой граната должны соответствовать определённым требованиям, а именно иметь высокий квантовый выход и малый размер частиц. Получение люминофоров на основе гранатов для СИД в отечественной литературе не отражено. Необходимо получение гранатных систем для варьирования различных оттенков белого цвета в СИД белого цвета свечения.

Как следует из обзора, во многих кристаллических решётках церий может выступать как донор и акцептор энергии. Целесообразность исследования процессов межионного взаимодействия Ce^{3+} - Ln^{3+} не вызывает сомнения, так как оценка этого взаимодействия позволит выбрать ионы соактиваторы и установить допустимые пределы содержания ионов тушителей люминесценции в основе люминофора.

В связи с вышеизложенным, задачи исследования могут быть сформулированы следующим образом:

- оценить сравнительную эффективность замещения ионов иттрия ионами гадолиния, ионов алюминия ионами галлия, скандия, кремния и магния в основе ИАГ с целью расширения диапазона цветовой гаммы СИД белого цвета свечения;
- выбрать оптимальный способ синтеза люминофора гранатной структуры для применения в СИД белого цвета свечения;

- установить степень влияния различных технологических факторов на спектрально-люминесцентные характеристики;
- изучить влияние примесей РЗЭ на люминесценцию активатора;
- оценить полученные результаты с позиций кристаллохимии.

ГЛАВА 2.

Исходные материалы, методики синтеза и методы исследования

2.1. Исходные материалы

Исходные материалы, использованные в процессе эксперимента представлены в таблице 2.1:

Таблица 2.1

Исходные материалы

Вещество	Квалификация	ГОСТ или ТУ
Азотная кислота HNO_3	осч 11-3	ГОСТ 11125-65
Алюминий азотнокислый 9-водный $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	осч 17-3	ТУ 6-09-3657-74
Аммиак	осч 7-3	МРТУ 6-09-3282-83
Барий фтористый BaF_2	чда	ГОСТ 7168-80
Висмут (III) азотнокислый 5-водный $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	осч 13-3	МРТУ 6-09-2011-64
Гадолиния окись Gd_2O_3	ГдО-Г	ТУ 48-4-524-89
Галлий (III) окись Ga_2O_3	осч 15-2	ТУ 6-09-37777-80
Глицин $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$	ч	ТУ 6-09-3525-74
Диспрозия окись Dy_2O_3	ДуО-Ж	ОСТ 48-202-81
Дистиллированная вода		ГОСТ 6709-82
Иттрия окись Y_2O_3	ИтО-В	ОСТ 48-208-81
Карбамид CH_4ON_2	осч 4-2	МРТУ 6-09-1188-64
Кремния двуокись SiO_2	осч 12-4	ТУ 6-09-3678-79
Магний углекислый основной водный $m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	осч 6-3	ТУ 6-09-2269-77
Оксид празеодима Pr_6O_{11}	ПрО-Л	ОСТ 48-198-81
Оксид самария Sm_2O_3	СмО-Е	ОСТ 48-148-81
Оксид тербия Tb_4O_7	ТбО-Д	ОСТ 48-201-81
церий азотнокислый, 6-водный $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	чда	ТУ 6-09-4081

2.2. Методика приготовления исходных растворов

Раствор нитрата иттрия (гадолиния, галлия) готовили путём растворения оксида иттрия (гадолиния, галлия) в горячем водном растворе азотной кислоты: засыпали в плоскодонную колбу из термостойкого стекла 100 г оксида иттрия (гадолиния, галлия) и заливали его дистиллированной водой 0.5 л. При постоянном перемешивании суспензию нагревали до 80-90 °С и медленно приливали частями азотную кислоту до осветления суспензии. Затем раствор выдерживали при данной температуре в течение 20 мин, добавляя при необходимости по каплям азотную кислоту. После полного растворения раствор охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через фильтр «синяя лента». Затем переливали в мерную колбу 1 л и доводили объём до метки, перемешивали и далее использовали для приготовления реакционной смеси.

Раствор нитрата церия готовили, растворяя $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, фильтровали, помещали в мерную колбу, доводя концентрацию ионов Ce^{3+} в растворе до 50 г/л.

Раствор нитрата алюминия готовили, растворяя $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде, фильтровали через фильтр «синяя лента» и, измеряя плотность раствора, доводили концентрацию ионов Al^{3+} в растворе до 34 г /л.

2.3. Измерение интенсивности люминесценции

Относительную интенсивность люминесценции измеряли фотометром ФЭС-10 со светофильтром ОС-14. В качестве образца для сравнения использовали промышленный люминофор К-80 состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Заполнив одну кювету типовым образцом, а другую исследуемым образцом, устанавливали кюветы в отверстия диска. Вращая диск, поочерёдно устанавливали кюветы с люминофором в положение измерения.

Для каждой кюветы с испытуемым люминофором и типовым образцом снимали по шкале гальванометра отсчёты фототока.

Относительную интенсивность люминесценции (В) в процентах вычисляли по формуле:

$$B = I/I_0 \times 100$$

где I - среднее арифметическое значение фототока для испытуемого образца, мкА; I_0 - среднее арифметическое значение фототока для эталона, мкА. Пределы допускаемого значения суммарной абсолютной погрешности результата измерения $\pm 2\%$ при доверительной вероятности $P=0.95$.

2.4. Измерение спектров излучения и возбуждения

Спектры возбуждения и излучения записывали на спектрофотометре Hitachi-850. Пределы допускаемого значения суммарной абсолютной погрешности результата измерения $\pm 2\%$ при доверительной вероятности $P=0.95$.

2.5. Измерение термостимулированной люминесценции (ТСЛ)

Спектры ТСЛ записывали на экспериментальной установке. Основой экспериментальной установки является вакуумный криостат обычной конструкции, изготовленный из нержавеющей стали. Для откачки криостата использовали вакуумный насос с азотной ловушкой. Измерения начинали при достижении вакуума не ниже 1,315 Па. В качестве хладагента использовали жидкий азот, температуру образца изменяли с постоянной скоростью 0,2 град/сек от 78 К до 600 К, что осуществлялось с помощью печи и специальных программирующих устройств. Контроль за температурой осуществлялся медь-константановой термопарой. Для возбуждения рентгеновскими лучами использовали установку УРС-60 при напряжении 50 кВ и токе до 10 мА. Время возбуждения обычно составляло 2-5 минут, после прекращения возбуждения для получения равномерного состояния делали темновую выдержку 2-5 мин. Затем из криостата удаляли жидкий азот и выключали нагреватель.

Интенсивность ТСЛ регистрировали фотоумножителем ФЭУ-39. В качестве регистрирующего потенциометра использовали двухкоординатный самописец СН-306.

2.6. Измерение гранулометрического состава

Измерение размера частиц проводили с помощью фотоизмерителя SKS – 2000 S (Япония). В основе его работы лежит явление ослабления света суспензией твердых частиц в жидкости, оседающих по закону Стокса. Световой пучок проходит через суспензию, где ослабляется частицами. По мере их оседания интенсивность света возрастает. На этом явлении основано определение микронным фотоизмерителем распределения частиц по размерам. В качестве рабочей среды для приготовления суспензии использовали раствор пирофосфата натрия [1г/л]. Время свободного оседания частиц составляло 12 минут. При необходимости ускорения оседания частиц применялась центрифуга. В соответствии с инструкцией по работе на SKS –2000 S, заполняют информационную таблицу компьютерной программы, в которую вводят наименование образца, плотность образца, равную $4,6 \text{ г/см}^3$ для гранатов, содержащих иттрий и $5,2 \text{ г/см}^3$ для гранатов, содержащих гадолиний. Суммарная относительная погрешность определения гранулометрического состава составляет 5% при доверительной вероятности $P=0.95$.

2.7. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на установке " Дрон-2.0" (Cu K_α - излучение, Ni - фильтр) при комнатной температуре. Съемку вели со скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD. Параметры элементарных ячеек рассчитывали по рефлексам, расположенным в областях $\theta > 50^\circ$ с использованием уточненных таблиц межплоскостных расстояний Я.Л. Гиллера. Относительная погрешность определения величины параметров решеток была не более 0,4 %.

Рентгенографическое исследование некоторых поликристаллических образцов проводили в камере монохроматора Гинье-де-Вольфа и RF-552

(CuK_α -излучение, внутренний стандарт- германий полупроводниковой чистоты). Промер рентгенограмм выполняли на компараторе ИЗА-7 с точностью $\pm 0,005$ мм, оценка интенсивностей- визуальная. Расчёты при проведении рентгенографических исследований (вычисление межплоскостных расстояний, индицирование рентгенограмм) выполнены на ЭВМ серии РДР-11 и персональных компьютерах фирмы IBM по программе «Powder».

ГЛАВА 3.

Исследование гранатов, полученных совместным осаждением гидроксидов и высокотемпературным твердофазным взаимодействием

3.1. Получение гадолиний-алюминиевого граната (ГАГ) методом соосаждения

3.1.1. Выбор оптимальной концентрации активатора

Разнообразие свойств гранатов позволяет их применение в квантовой электронике. Особенностью соединений со структурой граната является возможность варьирования свойств оксидов-гранатов при замещении катионов во всех катионных подрешётках гранатов. Анализ литературных данных показывает, что на протяжении многих лет соединения со структурой граната широко применяются в качестве активных сред для твёрдотельных лазеров (ИАГ:Nd, ИАГ:Cr), как эффективные катодо- (ИАГ:Ce) и рентгенолюминофоры (ИАГ:Nd, ИАГ:Ce, ИАГ:Cr). Для получения гранатов, активированных церием, как катодоллюминофоров (КЛ), в качестве оптимальной называется концентрация 0,5 вес.% [128], 10 ат.% [102], 2 ат.% [50], 1.5 масс.% [97]. Для рентгенолюминофоров (РЛ) концентрации ионов Ce^{3+} в литературе не указаны, кроме работы [115], где приводится концентрация церия 10^{20} см^{-3} . Как видим даже для КЛ и РЛ, применяющихся долгое время, разные авторы и компании используют разные концентрации церия. Применение редкоземельных гранатов, активированных церием для СИД белого цвета свечения является относительно новым направлением в разработке данного класса соединений. В этом случае возбуждение люминесценции осуществляется в наиболее длинноволновой полосе поглощения церия, соответствующей переходу между уровнями 4f-5d, в отличие от РЛ и КЛ, когда энергия возбуждающего излучения поглощается основой (кристаллической решёткой) люминофора, а затем передаётся иону Ce^{3+} . Очевидно, что вследствие различного механизма поглощения и передачи энергии возбуждения оптимальные концентрации активатора будут различны для фото-, катодо- или рентгенолюминофоров на основе гранатов

РЗЭ. Исследование зависимости интенсивности люминесценции от концентрации церия в ИАГ при возбуждении его светом синего СИД является актуальной и практически значимой задачей. Для её решения необходимо было выбрать модельную систему, на которой можно было бы установить зависимость $I(C)$ наиболее корректно. В качестве такой системы мы выбрали алюмогадолиниевый гранат по следующим причинам: 1) длина волны синего СИД, имеющегося в нашем распоряжении была равна 470 нм, что соответствует полосе поглощения (возбуждения) именно ГАГ.

2) ионные радиусы иттрия и гадолиния близки, что позволяет предположить отсутствие (или очень небольшое отличие) растворимости церия в ИАГ и ГАГ.

Образцы синтезировали методом совместного осаждения гидроксидов РЗЭ и алюминия, как наиболее распространённым и дающим удовлетворительную повторяемость результатов.

На основе анализа данных о концентрации церия в ГАГ:Ce, как катодо- и рентгенолюминофора предварительно был определён диапазон концентраций в настоящем эксперименте от 0.1 до 5.6 ат.%. В таблице 3.1 представлены результаты измерения яркости образцов гадолиний-алюминиевого граната с различным содержанием церия, полученных совместным осаждением гидроксидов.

Таблица 3.1

Значения яркости полученных образцов состава $(Gd_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$

<i>Состав люминофора</i>	<i>Яркость, %</i>
$Gd_3Al_5O_{12}$	20
$(Gd_{0.999}Ce_{0.001})_3Al_5O_{12}$	110
$(Gd_{0.995}Ce_{0.005})_3Al_5O_{12}$	113
$(Gd_{0.991}Ce_{0.009})_3Al_5O_{12}$	114
$(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_5O_{12}$	115
$(Gd_{0.972}Ce_{0.028})_3Al_5O_{12}$	114
$(Gd_{0.944}Ce_{0.056})_3Al_5O_{12}$	104
<i>K-80</i>	100

Из данных таблицы 3.1 видно, что увеличение содержания церия до 1,4 ат. % приводит к повышению яркости образцов, при дальнейшем увеличении

яркость понижается вследствие концентрационного тушения. Как известно [110], при критической концентрации активатора, выше которой происходит тушение его люминесценции, величина самого короткого расстояния между ближайшими ионами равна критическому расстоянию R_c . По величине R_c можно судить о типе передачи энергии между ионами $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$. Значение R_c можно найти по формуле:

$$R_c \approx 2 \cdot (3V/2\pi x_c N)^{1/3} \quad (1),$$

где R_c – критическое расстояние, на котором происходит передача энергии между однотипными ионами лантаноидов, V - объём элементарной ячейки, x_c - критическая концентрация активатора, N - число катионов в ячейке.

Полученное значение $R_c = 19.6 \text{ \AA}$ свидетельствует о передаче энергии между ионами церия путём мультипольных взаимодействий.

На рис 3.1 представлены кривые термостимулированной люминесценции полученных образцов $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_5O_{12}$ и $(Gd_{0.944}Ce_{0.056})_3Al_5O_{12}$.

На кривых ТСЛ присутствуют пики с $T_m=123, 223, 260, 373 \text{ K}$ для $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_5O_{12}$ и с $T_m=123, 142, 224, 266 \text{ K}$ для $(Gd_{0.944}Ce_{0.056})_3Al_5O_{12}$.

Значения энергии ловушек вычисляли по формулам [129]:

$$\Delta E = 25 kT_m \quad (2),$$

$$\Delta E = 1,51 kT_m \cdot T_1 / (T_m - T_1) \quad (3),$$

где k -константа Больцмана, T_m – значение температуры максимума пика ТСЛ, T_1 – температура на полуширине пика с низкотемпературной относительно максимума стороны. Рассчитанные по формулам (2) и (3) значения энергий ловушек имеют следующие значения: 0,27; 0,49; 0,58; 0,80 эВ для $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_5O_{12}$ и 0,27; 0,31; 0,48; 0,58 эВ для $(Gd_{0.944}Ce_{0.056})_3Al_5O_{12}$.

Сравнение кривых ТСЛ образцов с различной концентрацией активатора показывает, что интенсивность ТСЛ выше у образца с меньшим содержанием церия- $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_5O_{12}$, значения ΔE совпадают, кроме значения ΔE , соответствующего значению $T_m = 142 \text{ K}$. Предполагается, что наличие этого

пика связано с избыточной концентрацией церия в подрешётке граната. В связи с чем возможно образование ионов Ce^{4+} , для компенсации которых могут создаваться дефекты, скорее всего анионные вакансии. Из литературы известно, что для ионов Ce^{4+} более характерна октаэдрическая позиция в гранате. Возможно также, что наличие данного пика связано с локализацией дырки на Ce^{3+} . Именно данным дефектам можно приписать появление пика при 142 К на кривой термовысвечивания образца с большим содержанием церия. Пик при 123 К имеет узкую форму, что характерно для высвечивания автолокализованных экситонов (АЛЭ).

Основываясь на результатах эксперимента, нами была выбрана концентрация церия, равная 1.4 ат.%, позволяющая получать люминофор с высокой яркостью, которая оставалась постоянной во всех дальнейших экспериментах.

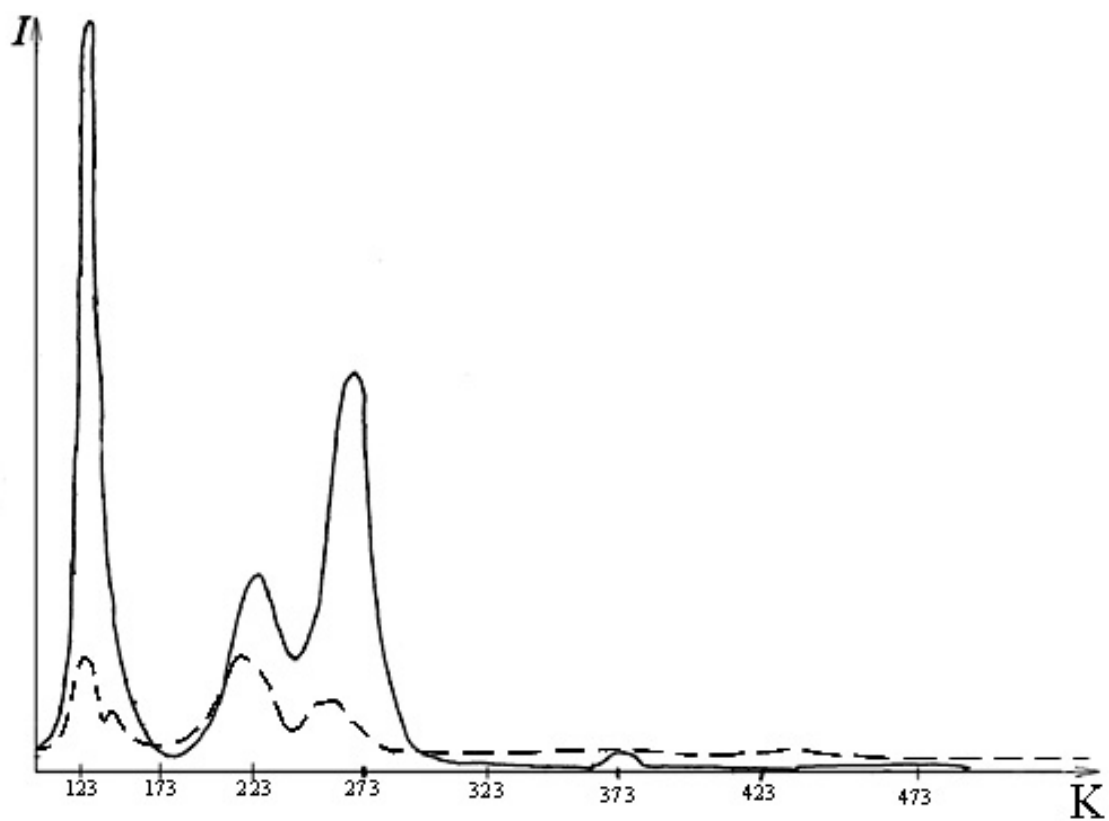


Рис. 3.1 Кривые ТСЛ $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_5O_{12}$ и $(Gd_{0.944}Ce_{0.056})_3Al_5O_{12}$

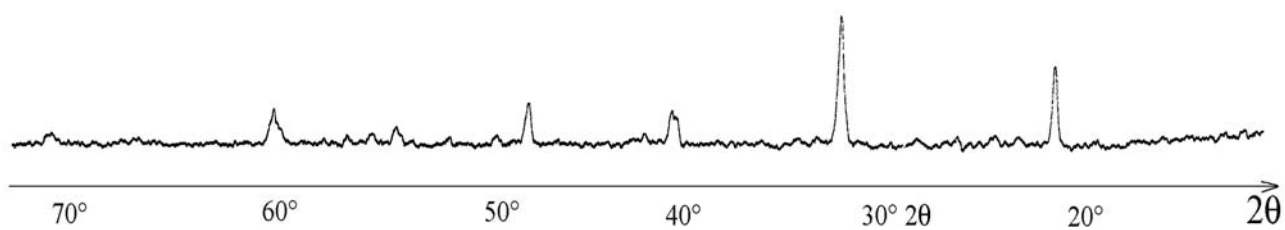


Рис. 3.2. Рентгенограмма образца ГАГ:Се, полученного твёрдофазным синтезом.

3.1.2. Выбор оптимального состава люминофора со структурой граната

При получении люминофоров необходимо учитывать содержание элементов, особенно оксидов. Недостаток, избыток или стехиометрическое соотношение могут различным образом влиять как на светотехнические параметры люминофора, так и на состав основы люминофора. Методом совместного осаждения гидроксидов были синтезированы образцы гадолиний-алюминиевого граната с различным содержанием алюминия: недостаток алюминия, стехиометрическое соотношение алюминия, небольшой избыток и полуторный избыток алюминия. В таблице 3.2 представлены результаты исследования полученных образцов.

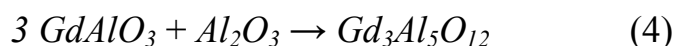
Таблица 3.2

Влияние содержания алюминия на характеристики полученных люминофоров

Отношение $Gd:Al$	Максимум спектра излучения, $\lambda_{\text{макс,НМ}}$	Данные РФА	Средний размер частиц, нм
1,0:0,8	580	$Gd_3Al_5O_{12}$ (85%), $Gd_4Al_2O_9$ (5%), Gd_2O_3 (10%)	12,5
1,0:1,0	583	$Gd_3Al_5O_{12}$ (90%), $Gd_4Al_2O_9$ (10%)	12,27
1,0:1,05	585	$Gd_3Al_5O_{12}$ (95%), $Gd_4Al_2O_9$ (5%)	11,55
1,0:1,5	585	$Gd_3Al_5O_{12}$ (80%), $Gd_4Al_2O_9$ (10%), $\alpha-Al_2O_3$ (10%)	12,46

Как видно из данных таблицы варьирование содержания алюминия не оказывает влияния на положение полос люминесценции ионов церия в гранате и на средний размер частиц люминофоров. Данные РФА свидетельствуют, что фаза $Gd_4Al_2O_9$ является сопутствующей фазе $Gd_3Al_5O_{12}$. Минимальное количество фазы $Gd_4Al_2O_9$ наблюдается в образце при соотношении $Gd:Al=1.0:1.05$. При недостатке и избытке алюминия

регистрируются фазы Gd_2O_3 и α - Al_2O_3 соответственно. Следовательно, при содержании алюминия 1,05 обеспечивается полное вхождение алюминия в подрешётку граната. При меньшем содержании (недостатке или стехиометрическом соотношении) алюминий неполностью встраивается в решётку (возможно образование вакансий), при большем содержании-возможно вхождение алюминия в подрешётку иттрия (избыточное количество дефектов $Al^{3+}_{\text{додек}}$). Небольшой избыток алюминия необходим для более полного протекания реакции:



при прокаливании шихты. Полученные результаты свидетельствуют, что необходим избыток алюминия (5%) для получения гранатов, имеющих наименьшее количество примесных фаз.

Дальнейшие исследования по оптимальному режиму синтеза гранатов были посвящены влиянию минерализаторов.

3.1.3. Влияние плавней

Как известно, основные функции минерализатора (или плавня) следующие:

- ускоряет межзеренную рекристаллизацию, образование смешанных кристаллов и твердофазной реакции;
- может служить поставщиком ионов, участвующих в образовании люминофоров, в качестве активатора или сенсibilизатора;
- растворяя соединения активаторов и соактиваторов, увеличивает их концентрацию в основе люминофора;
- обволакивая зёрна порошка, защищает основу люминофора от окисления и других химических превращений;
- растворяя побочные продукты реакций, способствует их удалению;
- при гетеровалентном замещении осуществляет компенсацию избыточного заряда.

Плавни необходимы, чтобы облегчить процессы диффузии (играют каталитическую роль). В работе [128] исследовали влияние различных

плавней на катодолюминесценцию иттрий-алюминиевого граната, но положительного результата не получили. В нашем исследовании в качестве плавней мы использовали SrF_2 и BaF_2 . Выбор данных минерализаторов связан с тем, что эти вещества, как следует из обзора литературы, играют роль катализаторов в образовании ИАГ (YAG). Они реагируют с исходными веществами, образуя $Ba(Sr)Al_2O_4$, YF_3 , YOF , $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$. Эвтектические составы YF_3 - $Ba(Sr)F_2$ имеющие низкие температуры плавления способствуют началу фазовому взаимодействию твёрдое-жидкое, приводящему к получению однофазного кубического YAG . При этом должны получаться кристаллы с хорошей огранкой.

Образцы были синтезированы следующим способом: полученную соосаждением смесь гидроксидов гадолиния, церия и алюминия отжигали 2 часа при 600 °С. Концентрация ионов церия- 1.4 ат. %. Затем полученную шихту просеивали и добавляли в сухом виде плавни в количестве 5; 10; 15; 20; 30 мас.%. Прокаливание шихты проводили в две стадии: при температуре 900 °С в течение 7 часов, 1350 °С – 10 часов. Отмывку образцов проводили 2 н. азотной кислотой до pH=7.

РФА показал, что применение плавня не приводит к получению однофазного продукта, кроме фазы граната присутствует в небольших количествах фаза $Y_4Al_2O_9$. Результаты измерений показали, что использование плавней приводит к увеличению размера частиц, при этом после отмывки образцов от плавней средний размер уменьшается на 2-2,5 мкм (табл 3.3).

Данные таблицы 3.3 свидетельствуют, что использование минерализаторов при синтезе гранатов приводит к некоторому увеличению яркости при содержании минерализаторов 10 мас. %. При дальнейшем увеличении содержания минерализаторов значения яркости остаются такими же.

Следовательно, к достоинству применения плавней можно отнести повышение яркости. К недостаткам относится увеличение размера частиц, необходимость отмывки люминофора от плавня.

Таблица 3.3

Влияние плавней на яркость и средний размер частиц люминофора
 $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$

Содержание плавня, мас. %	Яркость, %	Средний размер частиц образцов, неотмытых от плавня, мкм	Средний размер частиц образцов, отмытых от плавня, мкм
BaF_2 0	115	11,55	10,00
10	125	12,23	11,5
30	125	12,75	12,2
SrF_2 0	117	12,00	9,9
10	130	12,34	10,00
30	125	12,56	10,1

Так как увеличение яркости при применении плавней незначительно превышает значения яркости люминофоров, полученных без использования плавней, использование минерализаторов при синтезе гранатов для СИД нецелесообразно.

Полученные в результате совместного осаждения люминофоры со структурой граната показали хорошие результаты при использовании их в качестве люминофорного покрытия чипов СИД белого цвета свечения. Известно, что наиболее распространённым и применяющимся уже длительное время для получения гранатных соединений является твёрдофазный метод, заключающийся в спекании оксидов иттрия и алюминия. Предполагая, что данный метод не позволит получить

люминофоры с удовлетворительными характеристиками, всё же представлялось интересным получение и исследование люминофоров гранатной структуры для СИД белого цвета свечения.

3.1.4. Получение ГАГ твёрдофазным синтезом

Нами была проведена попытка синтеза ГАГ твёрдофазной реакцией. Применяли следующую методику синтеза: оксид гадолиния и гидроксид алюминия в соотношении 3:5 (предварительно размолотые) были тщательно смешаны. К этой смеси добавили нитрат церия [$Ce^{3+}=50\text{г/л}$] в количестве 1,4 ат.%. Далее шихту в виде сметанообразной массы поставили на сушку в сушильный шкаф при $T=100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем просеивали шихту через сито №100. Прокаливание вели в две стадии: при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 часов, не вынимая тигли из печи повышали температуру до $1470\text{ }^{\circ}\text{C}$, и прокаливали при этой температуре в течение 9 часов. Полученный люминофор также просеивали через сито №100. Полученный порошок имел оранжевую окраску, характерную для гадолиний-алюминиевого граната, активированного церием.

Измерение спектральных характеристик полученного твёрдофазным синтезом $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ показало, что интенсивность люминесценции ниже, чем полученного соосаждением гидроксидов. Яркость составляет 55% по отношению к образцу сравнения (люминофор К-80).

Данные РФА (рис 3.2) свидетельствуют, что в полученном в результате твёрдофазного синтеза люминофоре наряду с фазой $Gd_3Al_5O_{12}$ присутствуют фазы $\alpha-Al_2O_3$ и Gd_2O_3 . Пики, соответствующие фазе граната имеют низкую эффективность. Средний размер частиц полученного порошка 18-20 мкм. Таким образом, проведенные исследования показали, что получаемый твёрдофазным синтезом $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ не представляет интереса для практического применения в качестве люминофора для СИД белого цвета свечения.

3.2. Система $Y_3Al_5O_{12}:Ce - Gd_3Al_5O_{12}:Ce$

Наиболее изученным соединением из всего класса гранатов является иттрий-алюминиевый гранат. Католюминесценцию гадолиний-алюминиевого граната исследовали в [128] для применения в электронно-лучевых трубках (ЭЛТ). Сведения об изменении интенсивности фотолуминесценции при замещении иттрия на гадолиний отсутствуют. Известно, что введение в додекаэдрическую позицию граната иона с большим радиусом, чем радиус иттрия приводит к смещению спектров излучения и возбуждения в длинноволновую область. Предполагая, что в связи с этим возможно получение люминофоров для СИД с различными оттенками белого цвета, провели исследование люминесцентных характеристик гранатов состава $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}:Ce$.

Для получения соединений со структурой граната методом совместного осаждения гидроксидов применяли следующую методику: при постоянном перемешивании по каплям добавляли аммиак в смесь растворов нитратов иттрия, гадолиния, церия, алюминия. Значения pH раствора выдерживали в пределах 8-9, т.к. гидроксиды алюминия, церия, иттрия и гадолиния осаждаются при разных pH (7.1-7.4 для гидроксида церия, 8.1-8.5 для гидроксида алюминия, 5.5-6 для гидроксида иттрия, 6.5-7 для гидроксида гадолиния.). Образцы имели состав $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}:Ce$, где $x=0; 0,6; 1,2; 1,8; 3$. Концентрация церия составляла 1,4 ат.%. Содержание алюминия 1,05 по отношению к иттрию (гадолинию). Для более полного осаждения оставляли полученную суспензию на сутки, затем проверяли на полноту осаждения, далее фильтровали через воронку Бюхнера. Выбор режима синтеза основывался на литературных данных. Нами не проводились исследования полученных гранатов с использованием ДТА и ТГА, так как имеются многочисленные литературные данные [48,51,128] о характере происходящих процессов. Данные термографического анализа гранатов,

полученных соосаждением гидроксидов [48], свидетельствуют, что нагревание высушенных осадков сопровождается рядом эндо- (170,350,545,800-860 K) и экзоэффектов (1350-1420 K). Указывается, что эндоэффекты связаны с удалением адсорбированной и структурированной воды. Согласно данным [48] первый экзоэффект связан с образованием метастабильного состояния, а второй с кристаллизацией граната, в отличие от [51], где указывается на одностадийное формирование $Yb_3Al_5O_{12}$ при 875°C. Вплоть до температуры 500-600°C образцы рентгеноаморфны. После 600°C начинается образование Y_2O_3 и Al_2O_3 , при этом во всех случаях присутствуют ещё значительные количества исходных компонентов, полное термическое разложение которых завершается к 800°C. Таким образом, для получения гранатов методом осаждения необходима предварительная прокалка шихты при 600°C. Поэтому отжиг полученных образцов производили в печи КО-14 при 600°C в течение двух часов.

Известно, что взаимодействие оксидов РЗЭ и алюминия протекает в два этапа [16]. На первом этапе происходит образование тонких (0.1 мкм) квазиаморфных слоёв. Образование таких первичных слоёв происходит при температуре начала взаимодействия оксидов [19]. Обращается внимание на то, что оксид РЗЭ является покрываемым, а оксид алюминия покрывающим реагентом, что хорошо согласуется с более низкой температурой плавления корунда и значительно большей упругостью его паров ($t_{пл.}(Y_2O_3) = 2410^\circ C$; $t_{пл.}(Al_2O_3) = 2040^\circ C$; $p^{1400^\circ C}(Al_2O_3) \approx 10^{-9}$ атм $\gg p(Y_2O_3)$ [16].

Вторичный этап требует более высоких температур, так как дальнейшее взаимодействие может протекать только за счёт диффузии через блокирующий слой продукта. В [19] показано, что взаимодействие Y_2O_3 и Al_2O_3 начинается при 950-1000°C с образованием соединения $Y_4Al_2O_9$, независимо от состава смеси. С наибольшей скоростью идёт реакция образования граната. Скорость суммарного взаимодействия лимитируется стадиями образования $YAlO_3$ и $Y_4Al_2O_9$. Из теории химии твёрдого тела [59] известно, что в реакции легче образуется продукт реакции, структура

которого схожа с исходными веществами. Так, стабильная модификация оксидов РЗЭ от *Gd* до *Lu* и *Y* имеет кубическую структуру, и все соединения $Ln_3Al_5O_{12}$ – кубическую структуру граната. Оксид алюминия имеет искажённую гексагональную плотнейшую упаковку, а ионы Al^{3+} занимают как в Al_2O_3 , так и в $Y_3Al_5O_{12}$ октаэдрические позиции. При взаимодействии Al_2O_3 и Y_2O_3 на первой стадии образуются зародыши $Y_4Al_2O_9$. Значительные структурные различия исходных веществ и продукта затрудняют зародышеобразование, так как при этом происходит структурная перестройка, требующая разрыва имеющихся связей и образования новых, а также миграции атомов на расстояние, которое в некоторых случаях может быть весьма значительным. Перемещение ионов Al^{3+} и Y^{3+} возможно только при высокой температуре, когда им сообщается тепловая энергия, достаточная для того, чтобы тот или иной ион мог покинуть свою нормальную позицию в решётке и начать диффундировать.

Следующим этапом взаимодействия является рост образовавшегося продукта реакции. Эта стадия может протекать ещё более затрудненно, чем зародышеобразование. Для её протекания необходима встречная диффузия ионов Al^{3+} и Y^{3+} через уже имеющийся слой продукта к новым реакционным поверхностям. Принимая во внимание вышеизложенное, при синтезе гранатов для получения однородного продукта без содержания посторонних фаз применяли двустадийное прокаливание шихты. Шихту загружали в камерную печь (программируя процесс прокалики- 800-900°C- 8 часов, 1350°C- 7-9 часов).

После прокаливания полученные образцы люминофоров имели окраску от жёлто-зелёного ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) до жёлто-оранжевого ($Gd_3Al_5O_{12}:Ce$). Просев полученных образцов производили через сито №100.

Результаты спектральных характеристик полученных образцов (рис.3.3) свидетельствуют, что при замещении иттрия на гадолиний максимумы спектров излучения и возбуждения смещаются в более длинноволновую область (табл 3.4). Максимум первой более коротковолновой полосы

возбуждения, наоборот, смещается в коротковолновую область. Вследствие чего расстояние между максимумами полос возбуждения увеличивается.

Представленные на рис 3.2 (б) спектры возбуждения показывают, что в полосах возбуждения как иттрий-алюминиевого, так и гадолиний-алюминиевого гранатов помимо возбуждения люминесценции церия в области коротковолнового ультрафиолета (<250 нм) присутствуют также довольно сильные полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 330$ и 340 и $\lambda_{\text{макс}} = 460$ и 475 нм соответственно. При этом полуширина полосы возбуждения гадолиниевого граната оказывается большей, чем у ИАГ.

Данные РФА (табл. 3.4) свидетельствуют, что для всех образцов моноклинная фаза сопутствует фазе граната. При содержании гадолиния ~50% на рентгенограммах регистрируется твёрдый раствор $Y_3Al_5O_{12}$ - $Gd_3Al_5O_{12}$.

Таблица 3.4

Данные РФА и положение максимумов полос излучения и возбуждения люминофоров $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce$

Формула граната	$\lambda_{\text{макс}}$ полосы излучения	$\lambda_{\text{макс}}$ полосы возбуждения		Данные РФА
		$\lambda_{\text{макс}}$ (1)	$\lambda_{\text{макс}}$ (2)	
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	540	347	460	$Y_3Al_5O_{12}$ (85%), $Y_4Al_2O_9$ (15%)
$Y_{2,4}Gd_{0,6}Al_5O_{12}:Ce$	565	345	460	$Y_3Al_5O_{12}$ (85 %), $Y_4Al_2O_9$ - $Gd_4Al_2O_9$ (15 %)
$Y_{1,8}Gd_{1,2}Al_5O_{12}:Ce$	570	340	465	Твёрдый раствор $Y_3Al_5O_{12}$ - $Gd_3Al_5O_{12}$
$Y_{1,2}Gd_{1,8}Al_5O_{12}:Ce$	575	335	465	Твёрдый раствор $Y_3Al_5O_{12}$ - $Gd_3Al_5O_{12}$
$Gd_3Al_5O_{12}:Ce$	580	330	470	$Gd_3Al_5O_{12}$ (80%) $Gd_4Al_2O_9$ (20%)

Спектры излучения при $\lambda_{\text{возб}} = 340$ нм (рис. 3.2 а) показывают, что максимум излучения у ГАГ ($\lambda_{\text{макс}} = 580$ нм) располагается в более длинноволновой области, чем максимум излучения у ИАГ ($\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм), а полоса излучения гадолиниевого граната, также как и его полоса возбуждения, имеет большую полуширину (185 и 120 нм у ГАГ и ИАГ соответственно). Кроме того, заметно, что полосы зелёного излучения ИАГ и оранжевого излучения ГАГ не элементарны и состоят из двух сильно перекрывающихся полос. Спектры возбуждения также показывают, что в области 200-250 нм может наблюдаться и не прямое возбуждение церия, но при этом энергия, поглощаемая основой, может быть передана иону церия лишь с очень низкой эффективностью.

Гадолиний, имеющий большой радиус будет входить в подрешётку иттрия, занимая додекаэдрические узлы. Замещение иттрия гадолинием вызывает локальные изменения структуры, приводящие к изменению среднего параметра элементарной ячейки. Параметр решётки увеличивается при увеличении содержания гадолиния, что подтверждается расчётами по формуле [72,85]:

$$a_{\text{расч}} = b_1 + b_2 r_c + b_3 r_a + b_4 r_d + b_5 r_c r_a + b_6 r_c r_d \quad (5),$$

где $b_1 = 7.02954$, $b_2 = 3.31277$, $b_3 = 2.49398$, $b_4 = 3.34124$, $b_5 = -0.87758$, $b_6 = -1.38777$, r_c , r_a , r_d - средневзвешенные эффективные ионные радиусы катионов, занимающих соответственно позиции {C}, [A], (D) [130].

Полученные значения a приведены в таблице 3.5.

Как видно из данных таблицы 3.5 внедрение Gd приводит к увеличению параметра решётки, вследствие большего радиуса гадолиния, что вызывает напряжённость кристаллической решётки. Объём ячейки увеличивается от 1733,8 Å для $Y_3Al_5O_{12}$ до 1778,4 Å для $Gd_3Al_5O_{12}$. Результаты прецизионного измерения параметра решётки (камера Гинье-де-Вольфа) превышают значения a , рассчитанные теоретически. На основании этого факта можно предположить, что состав гранатов отличается от стехиометрического.

Согласно исследованиям [85] соотношение $a_{\text{эксп}} > a_{\text{теор}}$ свидетельствует о наличии антиструктурных дефектов типа R^{3+}_{Al} в данном случае Y^{3+}_{Al} и Gd^{3+}_{Al} .

Таблица 3.5

Значения $a_{\text{теор}}$ и $a_{\text{практ}}$ люминофоров состава $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}:Ce$

Формула	Теорет. значение параметра решётки a , Å	Экспер. значение параметра решётки a , Å
$Y_3Al_5O_{12}$	12,00	12,013
$Y_{2.4}Gd_{0.6}Al_5O_{12}$	12,016	12, 028
$Y_{1.8}Gd_{1.2}Al_5O_{12}$	12,037	12,099
$Y_{1.2}Gd_{1.8}Al_5O_{12}$	12,058	12,102
$Y_{0.6}Gd_{2.4}Al_5O_{12}$	12,085	12, 105
$Gd_3Al_5O_{12}$	12,099	12,113

В редкоземельных алюмогранатах содержится до 0,08 $[R^{3+}_{Al}]$ на формульную единицу (λ) [86]. Так как концентрация антиструктурных дефектов λ растёт с уменьшением ионного радиуса следовательно, концентрация $[R^{3+}_{Al}]$ будет выше в иттриевых гранатах, чем в гадолиниевых.

На рис 3.4 представлены кривые ТСЛ образцов $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ и $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$.

Для иттрий-алюминиевого граната наблюдаются пять пиков с T_m 140 К, 170 К, 213 К, 350 К, 390 К, а для ГАГ T_m равны 123 К, 223 К, 260 К, 373 К. Для ГАГ самый высокотемпературный пик наблюдается при 373 К, а для ИАГ при 390 К. Так как концентрация активатора в обоих случаях одинакова, мы предполагаем, что наличие ловушек связано с собственными дефектами, скорее всего это антиструктурные дефекты $Y^{3+}_{окта}$ и $Gd^{3+}_{окта}$, имеющие разную энергию (как показано выше из-за различной концентрации дефектов типа $[R^{3+}_{Al}]$).

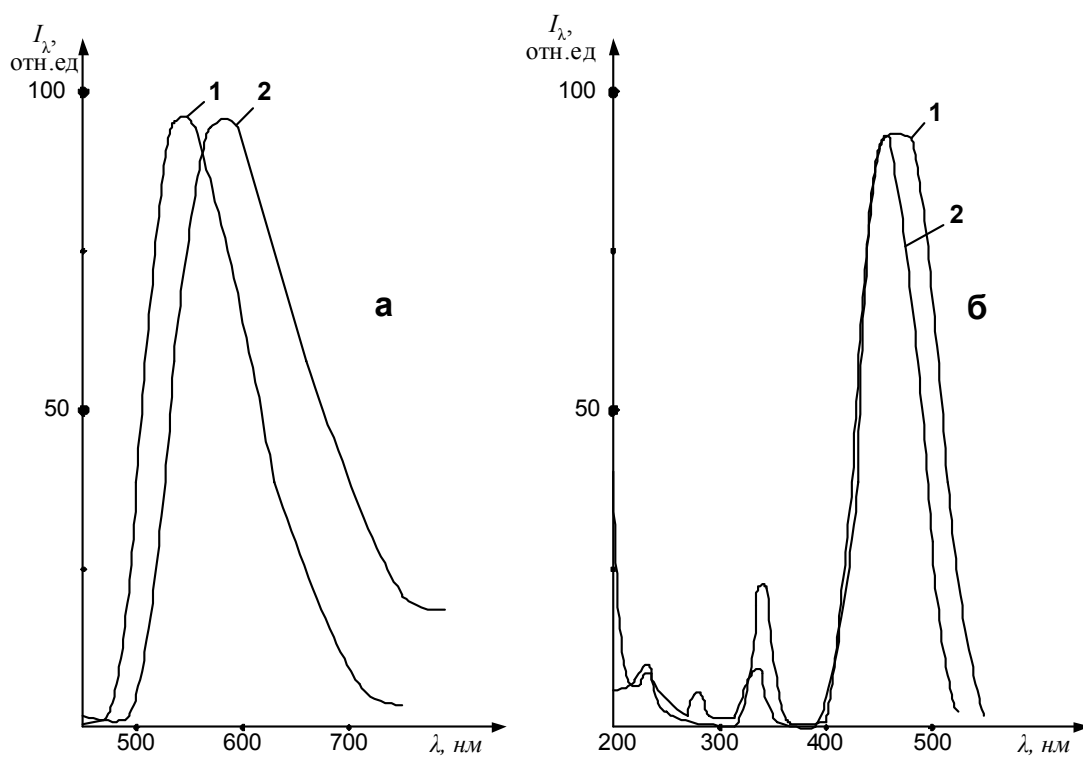


Рис. 3.3. Спектры излучения (а) ИАГ:Се (1) и ГАГ (2) и спектры возбуждения (б) ГАГ (1) и ИАГ (2)

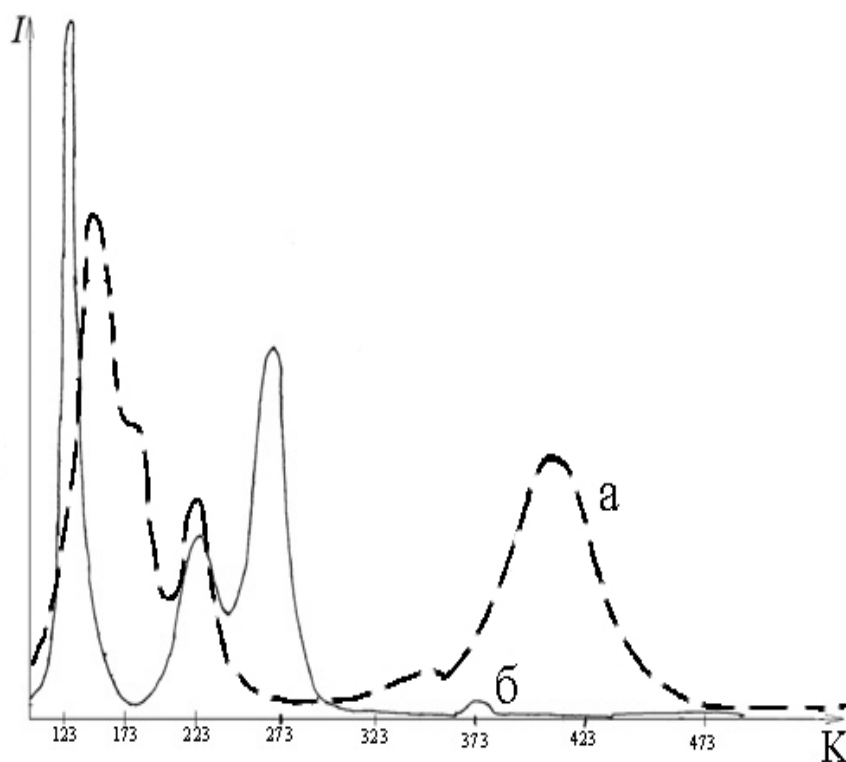


Рис. 3. 4. Кривые ТСЛ $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (а) и $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ (б)

Наличие пика ТСЛ узкой формы в ГАГ характерно для высвечивания АЛЭ. Отсутствие АЛЭ в ИАГ свидетельствует о большей дефектности иттрий-алюминиевых гранатов по сравнению с гадолиний-алюминиевыми. Следовательно, концентрация дефектов $Y^{3+}_{окта}$ больше, чем $Gd^{3+}_{окта}$.

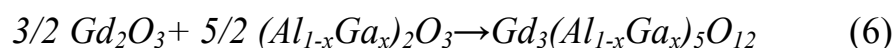
Наблюдаемые изменения в спектрах излучения и возбуждения свидетельствуют, что увеличение содержания Gd в ИАГ приводит к увеличению влияния кристаллического поля. Увеличение силы кристаллического поля приводит к увеличению расщепления $5d$ - состояний иона Ce^{3+} . При этом увеличение ширины полос соответствует переходу электронов из состояния $5d$ на два уровня $4f$. Вхождение ионов Gd приводит к изменению расположения $5d$ -состояний ионов Ce^{3+} в запрещённой зоне граната. Наблюдаемые изменения в спектральных характеристиках ИАГ и ГАГ свидетельствуют, что уровни возбуждённого состояния ионов Ce^{3+} ($D_{3/2}$ и $D_{5/2}$) в ГАГ располагаются на более близком расстоянии ко дну зоны проводимости, чем в ИАГ. Вследствие чего энергетический зазор между $4f$ - и $5d$ - состояниями иона церия уменьшается, о чём свидетельствует увеличение расстояния между максимумами основных полос возбуждения.

Средний размер частиц полученных люминофоров находится в пределах 7,8-10,5 мкм.

3.3. Система $Gd_3Al_5O_{12}:Ce-Gd_3Ga_5O_{12}:Ce$

Известно, что люминофорам на основе гранатов присуще свойство изменять спектр излучения при изменении химического состава: при замещении иттрия на ион с большим ионным радиусом спектр излучения смещается в длинноволновую область, а при замещении иттрия на ион с меньшим радиусом спектр излучения смещается в более коротковолновую область. В связи с этим представляется интересным исследование зависимости изменения спектральных характеристик при замещении алюминиевых узлов гранатов и изучение данных систем в качестве люминофоров для СИД белого цвета свечения.

Объектами исследования были образцы состава $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}$, где $x=0; 2; 3; 4; 5$. Шихту готовили осаждением гидроксидов из растворов нитратов аммиаком. Аммиак добавляли в смесь растворов нитратов алюминия, гадолиния, церия и галлия при постоянном перемешивании. Значения pH раствора выдерживали в пределах 8-9. Галлий и алюминий вводили в шихту в сверхстехиометрическом количестве (5%)- для более полного протекания реакции:



при прокаливании шихты. После осаждения оставляли раствор на сутки для полного осаждения гидроксидов. Затем отфильтровывали раствор, осадки отжигали при 600 °С в течение двух часов. Прокаливание вели в камерной печи (800-900 °С- 8 часов, 1350-1470 °С- 7-9 часов). Просев полученных образцов производили через сито №100.

На рис 3.5. представлена зависимость изменения $|\lambda|$ (сдвиг полос излучения и возбуждения) в системе $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$ от содержания галлия. Как видно из рис 3.5, ступенчатое замещение в ГАГ части алюминия на галлий сопровождается смещением максимумов излучения в полосах возбуждения и излучения. Максимум наиболее интенсивной полосы возбуждения смещается в более коротковолновую область из положения $\lambda_{\text{макс}} = 470$ для $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение $\lambda_{\text{макс}} = 435$ нм для $Gd_3Ga_5O_{12}:Ce$ с уменьшением также полуширины этой полосы. При этом изменение $|\lambda|$ составляет 35 нм (рис 3.5 (2)). Максимум второй, более коротковолновой полосы прямого возбуждения церия смещается, наоборот, в длинноволновую область из положения $\lambda_{\text{макс}} = 337$ нм для ГАГ в положение $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм для люминофора состава $Gd_3Ga_5O_{12}:Ce$ изменение $|\lambda|$ меньше, чем в первом случае и составляет 13 нм (рис 3.5. (2)). Вследствие чего расстояние между максимумами полос возбуждения уменьшается.

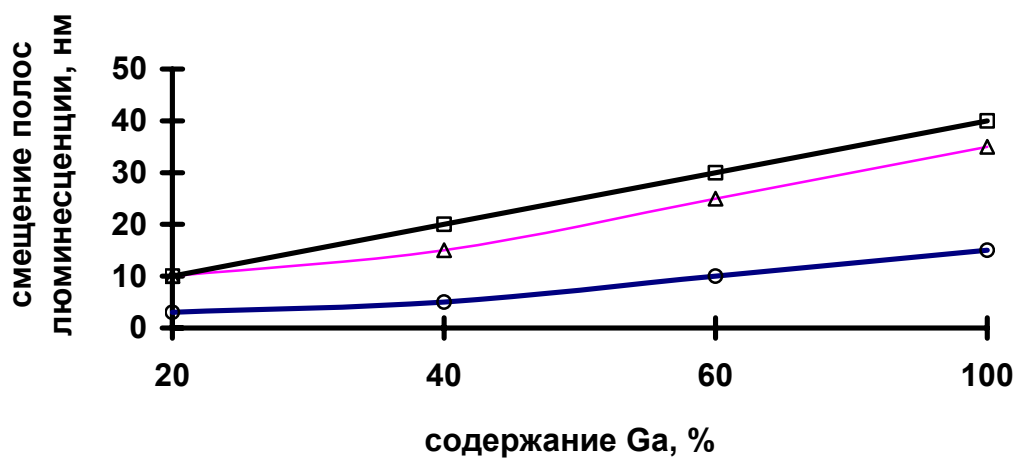


Рис. 3.5. Зависимость изменения $|\lambda|$ (смещение полос люминесценции) в системе $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}$ от содержания галлия: \circ - полоса возбуждения (1); Δ -полоса возбуждения (2); \square - полоса излучения

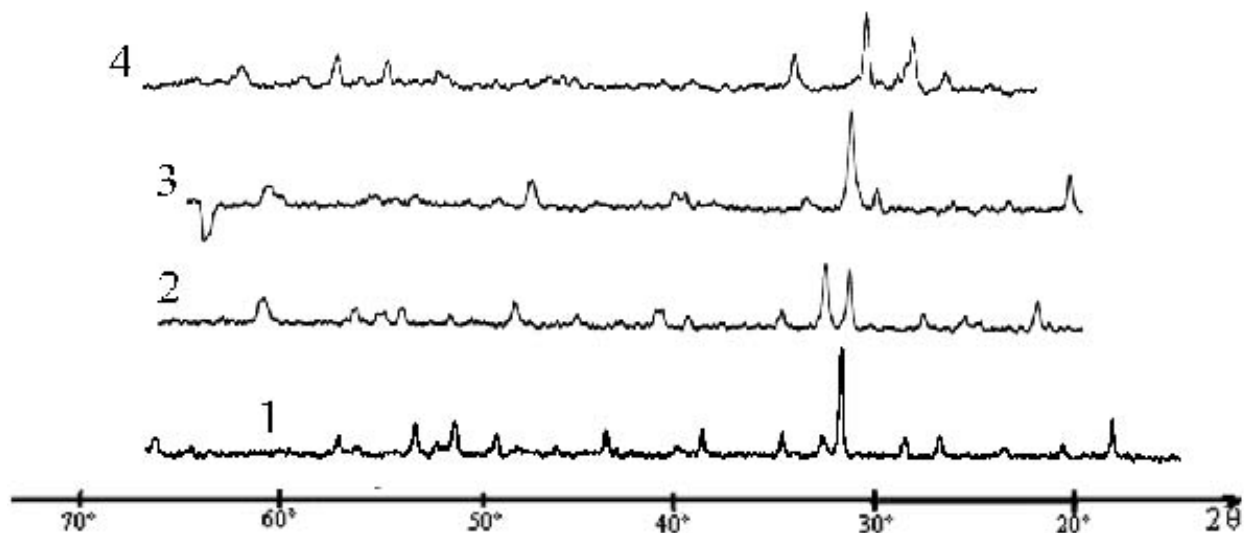


Рис. 3.6. Рентгенограммы люминофоров состава $Gd_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$:
1) $x=0$; 2) $x=0,4$; 3) $x=0,6$; 4) $x=1$

Представленные в таблице 3.6 данные по люминесценции образцов люминофора при их возбуждении излучением СИД с $\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм показывают, что при замещении в составе люминофора более половины ионов алюминия ионами галлия яркость люминофора начинает катастрофически падать.

Таблица 3.6

Зависимость яркости свечения образцов люминофора
 $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}$ от содержания галлия при $\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм

Содержание галлия x , мольн. доли	0	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Относительная яркость свечения, %	119	119	119	119	115	36	10	7

Данные РФА свидетельствуют, что во всех образцах кроме фазы граната индексируются посторонние фазы, имеющие малую интенсивность (рис 3.5). Замещение алюминия на галлий приводит к сдвигу углов 2θ в сторону меньших углов (увеличение межплосткостного расстояния d).

Встраивание более крупных ионов галлия приводит к увеличению параметра решётки, что подтверждается расчётами и экспериментальными данными (табл 3.7).

Неравенство $a_{\text{эксп}} < a_{\text{теор}}$ свидетельствует о том, что состав гранатов отличается от стехиометрического. В отличие от гранатов, содержащих алюминий, для галлиевых гранатов образование дефектов $[R^{3+}_{Ga}]$ не характерно [85]. Следовательно, снижение $a_{\text{эксп}}$ в галлийсодержащих гранатах обусловлено вакансиями галлия и некомплектностью анионной подрешётки. Причём энергетически легче появление вакансий галлия в октапозициях, так как связи в тетраэдре короче, а энергия связи обратно пропорциональна квадрату её длины и, следовательно, она выше в тетраэдрах.

Таблица 3.7

**Влияние содержания галлия на изменение значений параметра решётки
и состав твёрдых растворов $Gd_3Al_5O_{12}:Ce - Gd_3Ga_5O_{12}:Ce$**

Соединение	Значение $a_{расч.}$ Å	Экспер. значение a , Å	Данные РФА
$Gd_3Al_5O_{12}$	12,09	12,116	$Gd_3Al_5O_{12} + Gd_4Al_2O_9$
$Gd_3Al_4GaO_{12}$	12,149	12,118	$Gd_3Al_5O_{12} + Gd_4Al_2O_9$
$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$	12,199	12,135	$Gd_3Al_5O_{12} + Gd_3Ga_5O_{12}$
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$	12,248	12,143	$Gd_3Al_5O_{12} + Gd_3Ga_5O_{12}$
$Gd_3Al_4GaO_{12}$	12,31	12,151	$Gd_3Al_5O_{12} + Gd_3Ga_5O_{12}$
$Gd_3Ga_5O_{12}$	12,389	12,206	$Gd_3Ga_5O_{12} + \beta-Ga_2O_3$

Сравнение спектров люминесценции $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ со спектрами образцов, содержащих галлий, показывает, что полосы излучения последних сдвинуты в направлении меньших длин волн, и это указывает на уменьшение эффекта расщепления состояний $5d$ кристаллическим полем. Об этом же свидетельствует и сближение основных максимумов в спектрах возбуждения, а уменьшение полуширины полос в спектрах люминесценции, наблюдаемое при замене части алюминия в составе люминофора галлием, свидетельствует об уменьшении ширины самого низкого из состояний $5d$ и имеет ту же причину – ослабление возмущающего воздействия кристаллического поля. Что касается зависимости спектров излучения образцов, содержащих более 0.6 мольных долей галлия, от длины волны возбуждающего света, то она указывает на увеличение энергетического зазора между состояниями $4f$ и $5d$ и также объясняется уменьшением влияния кристаллического поля на внешние оболочки иона церия. Следовательно, введение галлия в подрешётку граната, в отличие от гадолиния, приводит к увеличению

расстояния между $5d$ - состояниями ионов Ce^{3+} и зоной проводимости граната.

Причина изменения силы кристаллического поля, по-видимому, связана с уменьшением степени ковалентности связей у элементов галлиевого граната по сравнению с алюминиевым гранатом из-за большей электроотрицательности галлия по сравнению с алюминием. Незначительная люминесценция церия в галлиевом гранате по сравнению с алюминиевым, вероятно, связана как с увеличением поглощения энергии возбуждения основной решёткой, так и с более низкой эффективностью передачи энергии от решётки к активатору.

Результаты проведённых исследований позволяют сделать вывод о возможности регулирования цветовых оттенков суммарного белого излучения СИД и люминофора и о возможности использования алюмогаллиевых гранатов гадолиния для СИД с максимумом излучения в области 475-450 нм без существенного уменьшения яркости их свечения.

Наиболее оптимальным составом является люминофор состава $(Gd_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_3Ga_2O_{12}$.

3.4. Система $Gd_3(Al_{1-x}Sc_x)_5O_{12}: Ce$

Принимая во внимание результаты, полученные при замещении алюминия на галлий, представлялось интересным исследование изменений, происходящих при замещении алюминия другими элементами. В качестве такого элемента нами был выбран скандий, но он в отличие от галлия и алюминия не образует соединений со структурой граната. В литературе имеются данные о поведении скандия в гранатах, полученных методом Чохральского (исследования проводились на монокристаллах) [66,67,70], но данные о люминофорах-гранатах, содержащих скандий не настолько многочисленны. Таким образом, необходимо было исследовать влияние скандия на фотoluminesценцию гранатов с целью применения таких люминофоров в СИД белого цвета свечения. Принимая во внимание то, что

в системе Gd_2O_3 - Sc_2O_3 не образуются соединения со структурой граната, а для скандия более предпочтительны октаэдрические позиции, занимаемые алюминием -содержание скандия варьировали от 0 до 0.4.

Образцы состава $Gd_3(Al_{1-x}Sc_x)_5O_{12}:Ce$ были приготовлены методом совместного осаждения гидроксидов гадолиния, алюминия, скандия, церия. Полученную смесь гидроксидов отжигали 2 часа при 600 °С на воздухе. Далее проводили прокаливание в две стадии 9 часов-900°С, 1350°С-8 часов.

На рис.3.7. представлены спектры излучения и возбуждения полученных гранатов.

В спектрах излучения и возбуждения наблюдаются следующие изменения (рис 3.7 а): максимум спектра возбуждения смещается из положения с $\lambda_{\text{макс}}=470$ нм для гадолиний-алюминиевого граната в коротковолновую область $\lambda_{\text{макс}}=435$ нм для граната состава $Gd_3(Al_{0.6}Sc_{0.4})_5O_{12}:Ce$. При дальнейшем увеличении содержания скандия до 60 мольн.% спектр возбуждения $Gd_3(Al_{0.4}Sc_{0.6})_5O_{12}:Ce$ имеет линейчатый характер, не характерный для соединений, активированных церием. Максимум спектра возбуждения – 453 нм для $Gd_3(Al_{0.4}Sc_{0.6})_5O_{12}:Ce$. Полуширина полос возбуждения при замещении на скандий уменьшается. Максимум полос излучения (при возбуждении светом с $\lambda=475$ нм) также смещается в более коротковолновую область (рис 3.7 б): из положения с $\lambda_{\text{макс}}=585$ нм для $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение $\lambda_{\text{макс}}=560$ нм для $Gd_3(Al_{0.6}Sc_{0.4})_5O_{12}:Ce$. При дальнейшем замещении алюминия спектры приобретают линейчатый характер и гранат состава $Gd_3(Al_{0.4}Sc_{0.6})_5O_{12}:Ce$ имеет максимум излучения: $\lambda_{\text{макс}}=550$ нм. Ион скандия, замещающий ион алюминия имеет больший ионный радиус, следовательно, параметр решётки должен увеличиться, что подтверждается расчётами по формуле (5).

При малом содержании скандия происходит замещение этими ионами ионов алюминия, занимающих в структуре граната позиции с октаэдрической координацией кислорода. Замещение тетрапозиций оказывается, по-видимому, невозможным и при $x > 0.4$ (что соответствует

полному замещению всех октаэдров) начинается образование новой кристаллической фазы, сосуществующей с соединением $Gd_3Al_3Sc_2O_{12}$, имеющим структуру граната. В работе [67] обращается внимание на то, что после заполнения скандием всех октаэдров в структуре $Y_3Ga_5O_{12}$ избыточные оксиды иттрия и скандия образуют фазу твёрдого раствора с соотношением компонентов 3:5.

В результате рентгеноструктурных исследований гранатов $Y_3(Ga_{1-x}Sc_x)O_{12}$ в [124] показано, что при $x \leq 0.4$ образуется структуры смешанных гранатов, при $x > 0.4$ наряду с гранатами состава $Y_3Ga_3Sc_2O_{12}$ образуется вторая фаза, представляющая собой твёрдый раствор состава $3Y_2O_3 - 5Sc_2O_3$.

Данные РФА (рис. 3.8), полученные в нашей работе, свидетельствуют, что наряду с фазой граната присутствует фаза $\alpha-Al_2O_3$ для образца $Gd_3(Al_{0.9}Sc_{0.1})_5O_{12}$. При дальнейшем увеличении скандия содержание фазы граната уменьшается, интенсивность фазы Sc_2O_3 увеличивается. При избыточном содержании скандия более 40 % возможно вхождение его в подрешётку гадолиния ($Gd^{3+} = 1,06 \text{ \AA}$ (КЧ=8), $Sc^{3+} = 0,87 \text{ \AA}$ (КЧ=8)). Этим и объясняется изменение характера излучения.

Наблюдаемые изменения свидетельствуют также об уменьшении кристаллического расщепления (и об увеличении расщепления терма). Сила кристаллического поля при этом уменьшается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что гранаты, содержащие в своём составе скандий не представляют практического интереса для применения в СИД белого цвета. Люминофоры состава $Gd_3(Al_{1-x}Sc_x)_2Al_3O_{12}$, полученные соосаждением, имеют неоднородный фазовый состав, вероятно, из-за особенности скандия размещаться во всех трёх катионных позициях граната.

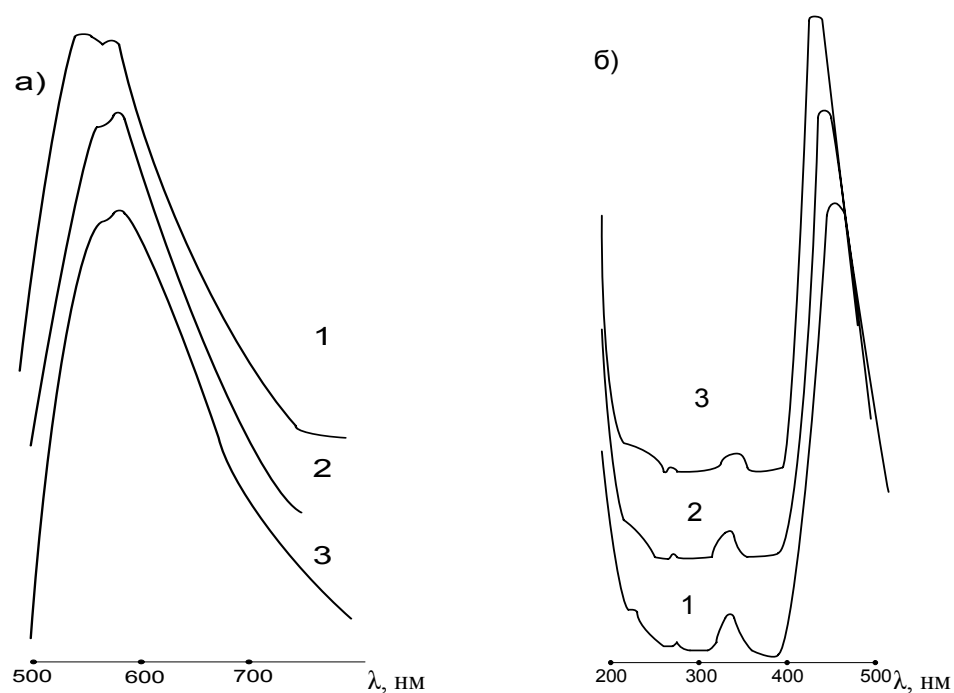


Рис. 3.7. Спектры излучения (а) и возбуждения (б) люминофоров состава $Gd_3(Al_{1-x}Sc_x)_5O_{12}:Ce$: 1) $Gd_3(Al_{0,9}Sc_{0,1})_5O_{12}:Ce$; 2) $Gd_3(Al_{0,8}Sc_{0,2})_5O_{12}:Ce$; 3) $Gd_3(Al_{0,6}Sc_{0,4})_5O_{12}:Ce$

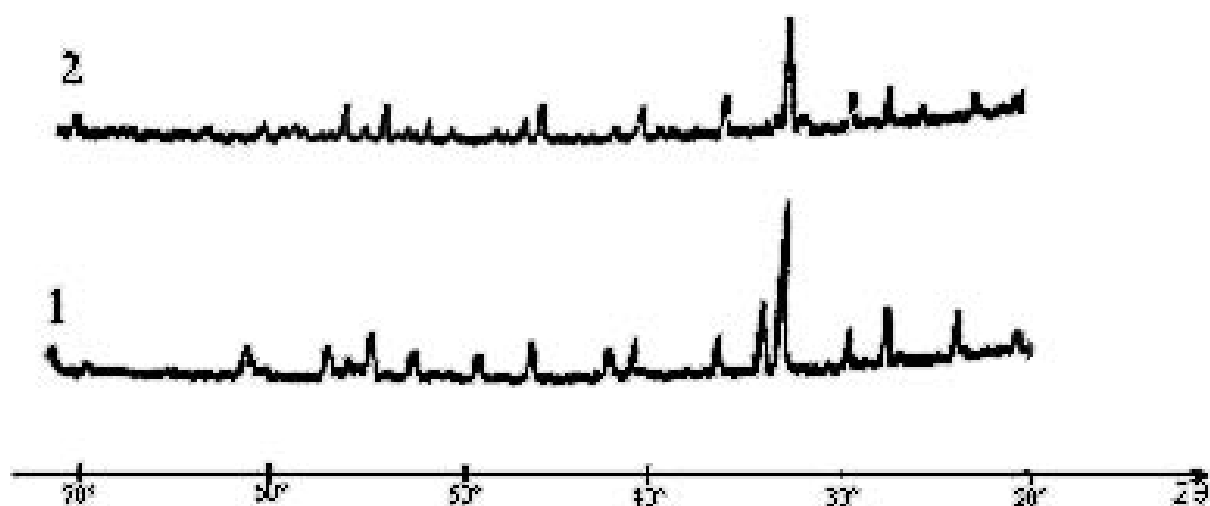


Рис. 3.8. Рентгенограммы образцов $(Gd_{0,986}Ce_{0,014})(Al_{1-x}Sc_x)_5O_{12}:1$ 1) $x=0,1$; 2) $x=0,4$

Так как система $Gd_3(Al_{1-x}Sc_x)_2Al_3O_{12}$ представляет интерес для дальнейшего изучения, то можно предположить, что если применять другой метод синтеза, позволяющий получать более чистую фазу граната- возможно получение гранатов, содержащих скандий, имеющих в своём составе минимальное количество посторонних фаз, вследствие чего более приемлемых для применения в качестве люминофорного покрытия белых СИД, чем люминофоры, полученные методом соосаждения.

3.5. Получение ванадийсодержащих гранатов

Так как в настоящее время получены гранаты с различными катионами во всех трёх подрешётках представляет интерес изучение нетрадиционных ванадиевых гранатов, с целью изучения их свойств для использования в СИД белого цвета свечения. Из данных литературы известно, что соединения гранатной структуры, содержащие ванадий в большинстве случаев исследовались с позиций кристаллохимии [39]. Исследования в области люминесценции не проводились. Поэтому мы попытались синтезировать люминофоры со структурой граната, содержащие ванадий и активированные церием.

Гранаты с ванадием имели состав $M_3Y_{3.5}V_{1.5}O_{12}:Ce$ (где $M = Ca, Mg$). Как следует из формулы иттрий в данном гранате будет занимать позиции с октаэдрической и тетраэдрической координацией по кислороду, а магний и кальций- додекаэдрические. Люминофоры готовили твёрдофазной реакцией: смешивали оксиды иттрия, ванадия, карбонат кальция (магния), разбавляли водой до пастообразного состояния, добавляли нитрат церия в количестве 1% и ставили в сушильный шкаф при 120 °С. Далее шихту просеивали и прокаливали при температуре 900 °С- 8 часов, 1350 °С-13 часов. Полученные образцы после прокаливания имели вид стеклообразных спёков, не поддающихся размолу. Следовательно, температура, необходимая для получения иттриевых гранатов и их аналогов оказалась слишком высокой

для ванадиевых гранатов. Поэтому в дальнейшем прокаливание вели при 1150 °С в течение 6 часов. Полученные люминофоры представляли собой тёмно-серые порошки. Исследование их спектральных характеристик (рис 3.15) позволило установить, что спектры излучения и возбуждения полученных люминофоров имеют вид, не характерный для активированных церием люминофоров. Интенсивность люминесценции при возбуждении светом СИД отсутствует. Спектры излучения представляют собой узкие полосы, максимум самой интенсивной полосы излучения расположен при 580 нм.

Вероятно, что при вхождении ионов церия в подрешётку ванадиевых гранатов, образуется избыточное количество ионов Ce^{4+} . Этим можно объяснить наблюдаемые спектральные данные, а также тем, что иттрий в данной структуре граната не занимает додекаэдрические узлы, которые в ИАГ занимают и ионы иттрия, и ионы церия.

Исследования ванадиевых гранатов представляют чисто научный интерес, так как эффективных люминофоров для СИД белого цвета свечения на этой основе получить не удалось.

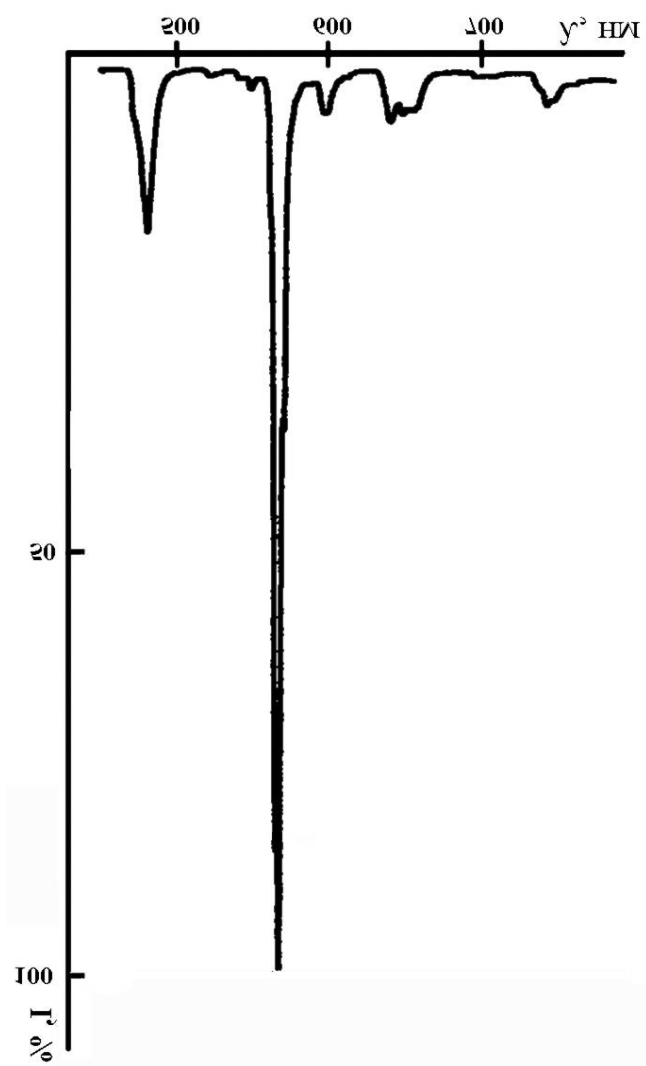


Рис. 3.9. Спектр излучения люминофора $\text{Mg}_3\text{Y}_{3.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}$

3.6. Система $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$

3.6.1. Получение люминофоров $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ методом совместного осаждения

Система $(Y_{1-x}Tb_x)_3(Al_{1-y-z}Mg_ySi_z)_5O_{12}$ известна как очень неэффективный катодолуминофор [37]. Активацию церием не проводили. Исходя из кристаллографических соображений, мы предположили, что введение кремния и магния взамен алюминия должно приводить к увеличению воздействия кристаллического поля на ионы церия, вследствие чего в данной системе должно наблюдаться длинноволновое излучение церия. Люминофоры состава $(Y_{1-x}Tb_x)_3(Al_{1-y-z}Mg_ySi_z)_5O_{12}$ в работе [37] получали двумя способами: твёрдофазным методом и методом совместного осаждения. Метод соосаждения заключался в следующем: смешивали азотнокислые растворы иттрия, алюминия, магния, тербия. После этого требуемое количество оксида кремния и добавляли аммиак до достижения $pH=10-11$. Полученный осадок отфильтровывали и прокачивали 2 часа на воздухе в алундовом тигле при 700 °С. Полученный продукт прокачивали 2 часа при 1300°С в атмосфере азота.

В отличие от методики [37], мы готовили люминофоры следующим образом: к растворам нитратов иттрия, алюминия и церия приливали небольшими порциями аммиак, непрерывно мешая до достижения $pH=8-9$. Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера. Затем шихту отжигали в кварцевых тиглях в течение 2 часов при 600 °С в печи КО-14, просеивали и добавляли в неё гидроксид магния и оксид кремния в стехиометрическом соотношении, добавляли воду для получения однородной пастообразной смеси и сушили в сушильном шкафу при 100-120°С. После чего просеивали шихту через сито №100.

При введении магния и кремния в решётку граната возможно образование различных силикатов. Кремний, имеющий ионный радиус меньше, чем у алюминия должен замещать его в тетраэдрах решётки граната. Избыточное количество кремния будет приводить к возникновению

посторонних фаз. Поэтому содержание магния варьировали в пределах $y=0-2$, кремния $x=0-2$. При максимальном содержании кремния $x=2$, в тетраэдрах решётки наряду с кремнием присутствуют ионы алюминия для сохранения структуры граната. Таким образом, одной из задач при синтезе магний-кремний содержащих гранатов являлось сохранение гранатной структуры и минимальное содержание посторонних фаз. Необходимо было выбрать оптимальную температуру синтеза магний-кремний содержащих гранатов.

Для выбора оптимальной температуры синтеза шихту делили на 2 части и прокаливали в камерной печи при различной температуре: 1) 900°C -3 часа, 1350°C -9 часов; 2) 900°C -3 часа, 1470°C -9 часов. Полученные порошки имели разную окраску от жёлто-зелёного цвета ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) до оранжевого цвета ($\text{Y}_3\text{AlMg}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$), более характерного для гадолиний-содержащих гранатов.

Повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению межплоскостного расстояния d и снижению количества посторонних фаз (рис 3.8). Кроме фазы граната присутствуют посторонние фазы, имеющие небольшую интенсивность.

РФА (рис 3.10.) показывает, что у люминофора, прокаленного при 1350°C , количество посторонних фаз больше, чем у образца, прокаленного при 1470°C . В связи с этим наиболее приемлемой температурой прокаливания для гранатов, содержащих кремний и магний является температура 1470°C .

На рис 3.11. представлены результаты РФА для образцов состава $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Mg}_x\text{Si}_y\text{O}_{12}$, полученных при температуре 1470°C . При увеличении содержания кремния и магния увеличивается количество посторонних фаз.

Для образца с малым содержанием кремния и магния (0.25) на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только фазы граната. При большем содержании магния и кремния фаза граната остаётся основной фазой, но появляются рефлексы, не характерные для граната. Они имеют небольшие интенсивности.

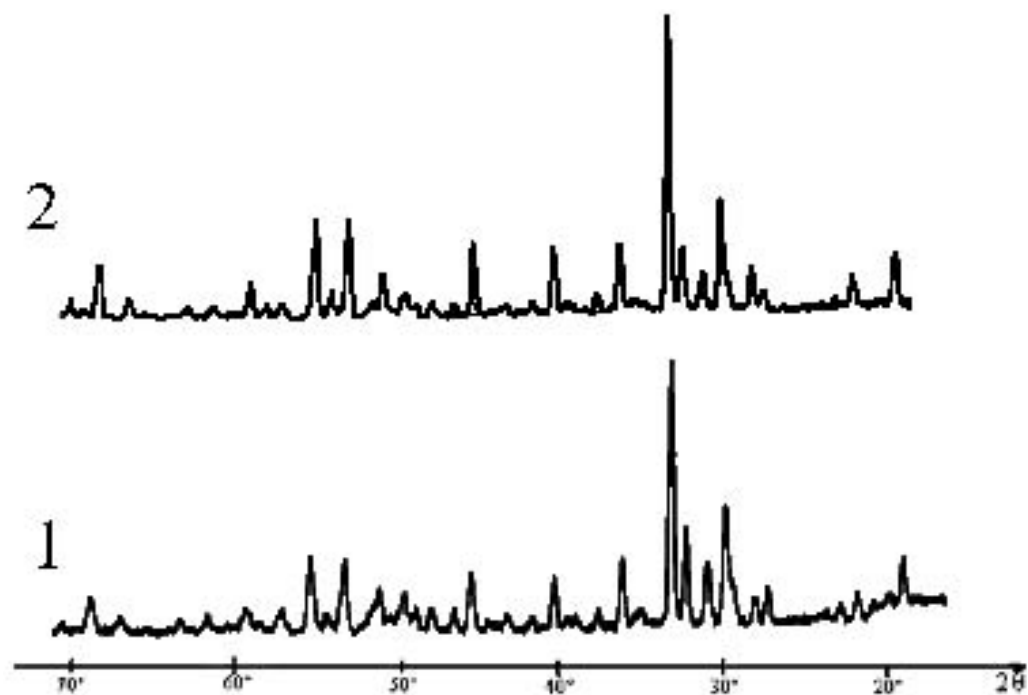


Рис 3.10. Рентгенограммы образцов $Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$, прокаленных при
1) 1350°C; 2) 1470°C

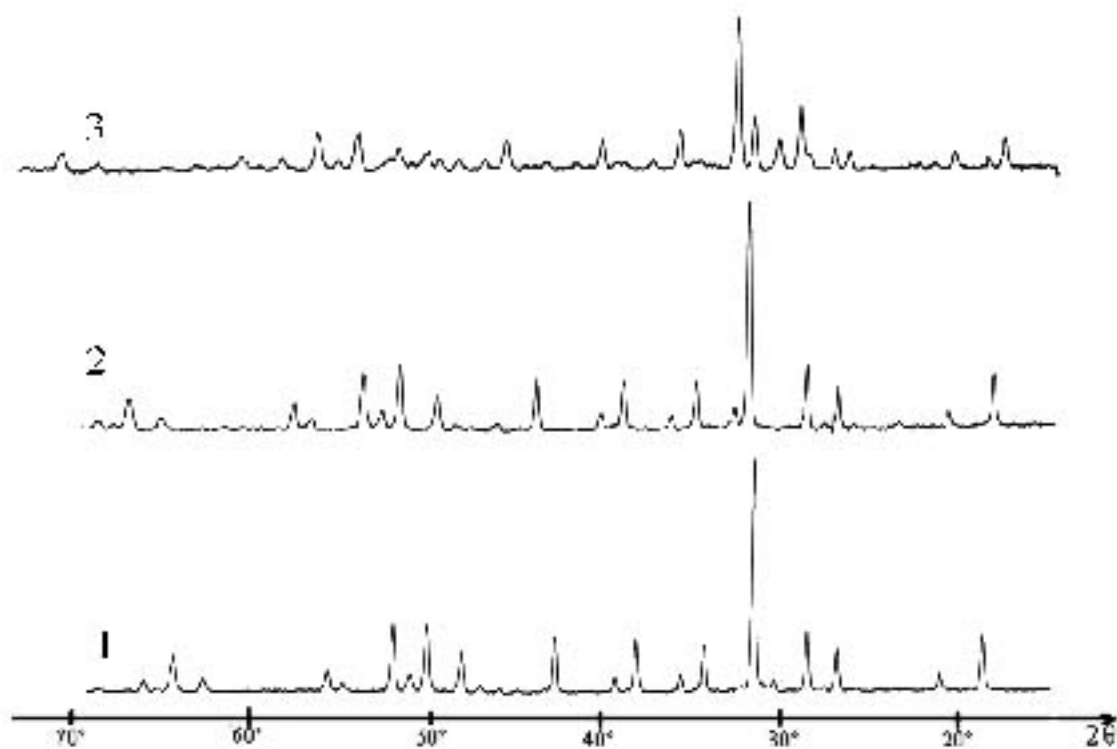


Рис. 3.11. Рентгенограммы образцов состава 1) $Y_3Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}$;
2) $Y_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}$; 3) $Y_3AlMg_2Si_2O_{12}$

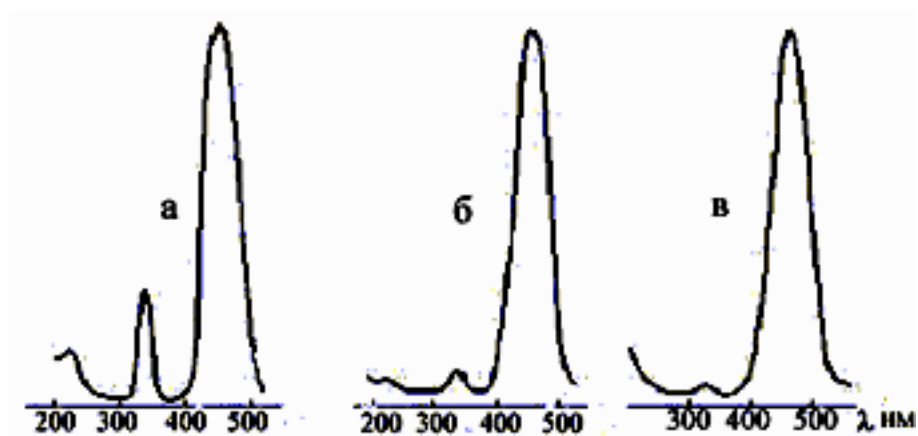


Рис 3.12. Спектры возбуждения: а) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$;
 б) $Y_3Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}:Ce$; в) $Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$

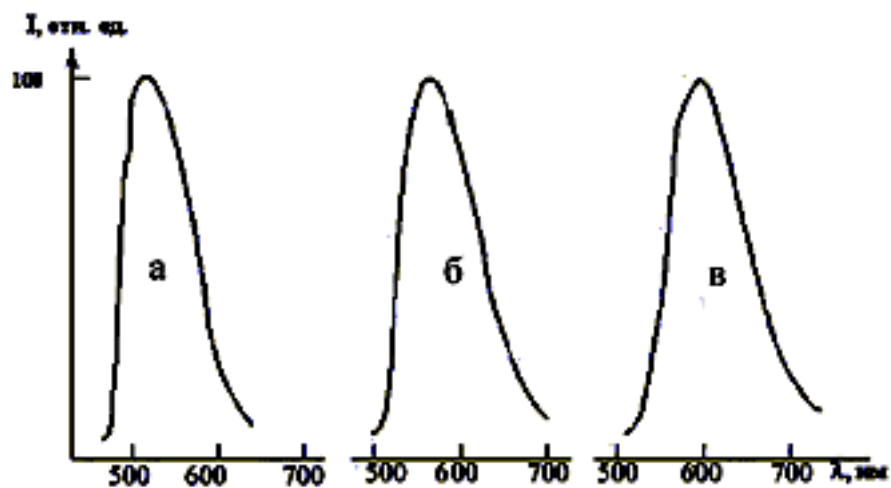


Рис 3.13. Спектры излучения: а) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$;
 б) $Y_3Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}:Ce$; в) $Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$

Результаты спектральных исследований синтезированных нами образцов представлены на рис 3.12. и 3.13. Из рисунков видно, что постепенное замещение ионов Al^{3+} на ионы Si^{4+} и Mg^{2+} приводит к смещению максимумов в спектрах излучения и возбуждения. Интенсивность фотолюминесценции при этом уменьшается. Спектр возбуждения $Y_3Al_5O_{12}$ состоит из двух интенсивных полос, соответствующих $\lambda_{1max}=347$ нм и $\lambda_{2max}=460$ нм (рис. 3.12.). При постепенном замещении алюминия максимум наиболее интенсивной полосы спектра возбуждения смещается в более длинноволновую область из положения с $\lambda_{max}=440$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{max}=475$ нм для $Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$. При этом наблюдается некоторое увеличение полуширины полосы. Более коротковолновая полоса прямого возбуждения иона Ce^{3+} смещается, наоборот, в еще более коротковолновую область из положения с $\lambda_{max}=340$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{max} = 330$ нм для $Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$. В спектрах возбуждения наблюдается закономерное увеличение расстояния между максимумами двух интенсивных полос, что свидетельствует об увеличении расщепления состояний $5d$ кристаллическим полем.

На рис.3.13. представлены спектры излучения при $\lambda_{возб.}=440$ нм. Максимум спектра излучения также смещается в длинноволновую область из положения с $\lambda_{max}=540$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{max}=590$ нм для $Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$. Значение полуширины полосы излучения при этом также увеличивается. Значения параметра решётки рассчитывали по формуле (5). Принимая во внимание то, что ионы магния сначала замещают алюминий в октаэдрах, а кремний- в тетраэдрах получили следующие значения (табл 3.9).

Как видно из приведённых в таблице 3.8 данных замещение алюминия на магний и кремний в иттрий-алюминиевом гранате приводит к увеличению параметра решетки. Значения $a_{эксп}$ меньше $a_{теор}$, следовательно, состав гранатов отличается от стехиометрического. Данное неравенство можно объяснить исходя из того, что вместо трёхвалентных ионов

алюминия в подрешётку граната встраиваются двузарядные ионы магния в октаэдры и четырёхзарядные ионы кремния в тетраэдры. При этом должна происходить компенсация зарядов. Наблюдаемые изменения в образцах, содержащих магний и кремний свидетельствуют о том, что при введении этих ионов в структуру граната образуются дефекты, вероятно, образуются катионные вакансии.

Таблица 3.8

Влияние содержания магния и кремния на значения параметров решётки (теор. и практ.)

Соединение	a теоретическое, Å	a экспериментальное, Å
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	12.00	11,99
$Y_3Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}:Ce$	12.014	12,01
$Y_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}:Ce$	12.027	12,019
$Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$	12.06	12,039
$Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$	12.133	12,129

Кривые ТСЛ полученных гранатов представлены на рис.3.14.

Сравнение кривых ТСЛ показывает, что при увеличении содержания магния и кремния происходит перераспределение интенсивностей ТСЛ. Пик ТСЛ с $T_m=387-390$ К характерен только для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ и $Y_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}:Ce$. Наличие данного пика можно связать с антиструктурными дефектами $Y^{3+}_{окта}$. Более высокотемпературный пик 543 К характерен только для $Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$. Как известно из литературы [115,118], наиболее глубоким уровням захвата в ИАГ как неактивированном, так и активированном церием, соответствуют пики ТСЛ с $T_m=300-400$ К. Таким образом, можно утверждать, что наличие пика $T_m=543$ К на кривой ТСЛ связано с вхождением в подрешётку граната ионов магния и кремния. Известно, что глубокие уровни в ИАГ создают катионные вакансии.

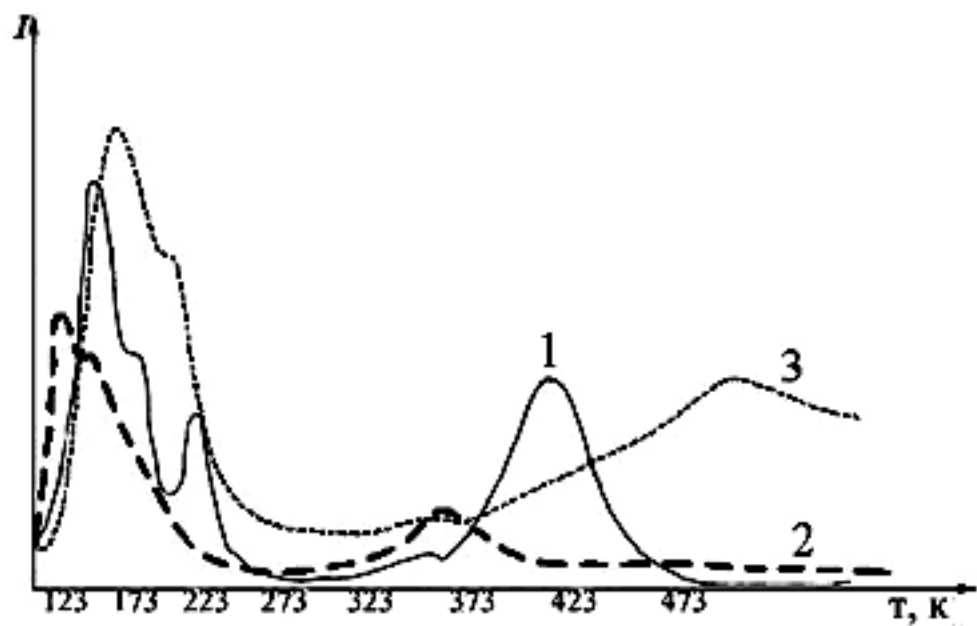


Рис 3.14. Кривые ТСЛ 1) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$; 2) $Y_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}:Ce$;
3) $Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$

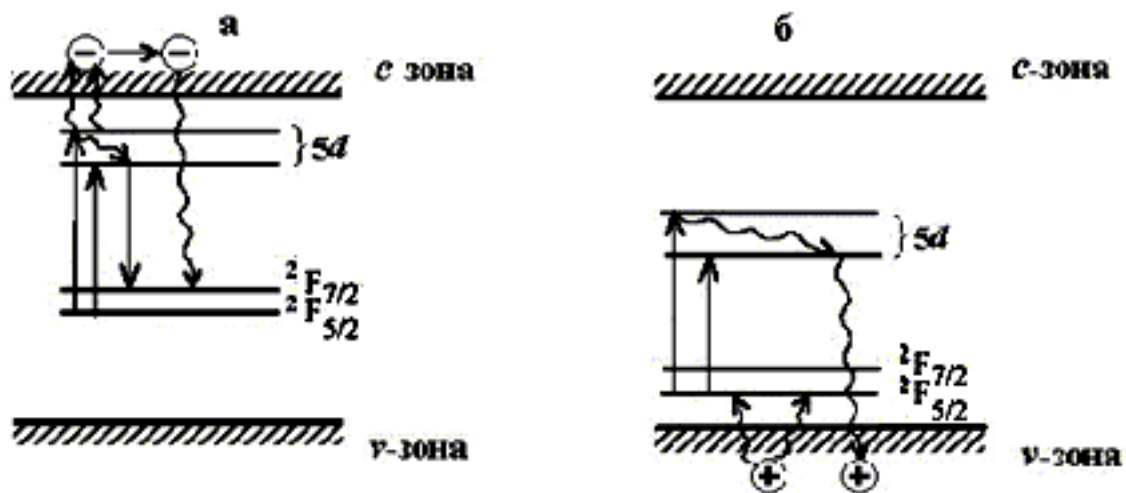


Рис. 3.15. Возможные механизмы диссипации энергии возбуждения
в $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$

Вследствие того, что и магний и кремний замещают ионы алюминия в тетра- и октаузлах решётки граната, можно предположить, что наиболее возможно появление вакансий иттрия (V_Y) в октаэдрических узлах граната. Так как тетраузлы граната заняты ионами алюминия и магния, а октаузлы занимают ионы магния, следовательно, за появление глубокого дырочного уровня в $Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$ ответственны двузарядные вакансии иттрия в октаузлах решётки граната, что и обуславливает несоответствие: $a_{эксп} < a_{теор}$.

Значения энергии ловушек, рассчитанные по формулам (2 и 3), представлены в табл 3.9:

Таблица 3.9

Значения энергий ловушек, соответствующих T_m в гранатах состава



Образец	T_m , К	Значения ΔE , соответствующие T_m , эВ
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	140	0,30
	170	0,37
	213	0,46
	390	0,84
$Y_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}:Ce$	113	0,24
	153	0,33
	387	0,83
$Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$	170	0,37
	218	0,47
	543	1,16

Известно, что $5d-4f$ -люминесценция ИАГ отличается от люминесценции других легированных церием материалов. Здесь люминесценция иона Ce^{3+} наблюдается в видимой области спектра. Ион Ce^{3+} имеет один электрон в $4f$ -оболочке, который в отсутствие возбуждения может находиться в двух энергетических состояниях: $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$. В противоположность хорошо

экранированным $4f$ -состояниям, $5d$ -уровни иона Ce^{3+} предельно чувствительны к влиянию основной решетки и сильно возмущены кристаллическим полем. Две наиболее интенсивные полосы возбуждения связаны с межконфигурационными переходами между уровнями основного состояния $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ и расщепленными кристаллическим полем D_2 уровнями иона Ce^{3+} .

Увеличение содержания кремния и магния в твердом растворе $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$ приводит к увеличению энергетического расстояния между максимумами $4f$ - $5d$ -полос возбуждения, что коррелирует с длинноволновым сдвигом спектров излучения ионов Ce^{3+} . Изменение параметров излучения ионов церия при увеличении содержания кремния и магния объясняется действием двух факторов: увеличением силы кристаллического поля и изменением положения энергетических уровней активатора относительно экстремумов зонной структуры. Первый фактор несет ответственность за увеличение энергетического расстояния между дублетом $4f$ - $5d$ -полос возбуждения люминесценции иона церия, а также за смещение максимума излучения в длинноволновую область. Действие второго фактора выражается в диссипации энергии возбуждения ионов Ce^{3+} . Авторы работы [104] предложили модель диссипации энергии в $Y_3Al_{3-x}Ga_xO_{12}:Ce$, которая может быть приложимой и к данному твердому раствору $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$. Первая модель предполагает, что с увеличением степени замещения энергетический зазор между дном зоны проводимости и $5d$ -уровнями иона Ce^{3+} уменьшается и становится сравнимым с энергией активации. В результате этого возрастает вероятность теплового переброса электронов из $5d$ -уровней в зону проводимости с последующим безызлучательным переходом части термолизованных электронов на уровни основного состояния иона Ce^{3+} . Модель предполагает, что вероятность таких переходов больше вероятности переходов на $5d$ -уровни (рис. 3.15. а).

Вторая модель (рис. 3.15. б) предполагает уменьшение энергетического зазора между потолком валентной зоны и уровнями основного состояния иона Ce^{3+} при увеличении содержания ионов кремния и магния. В этом случае возрастает вероятность перехода дырок в валентную зону из 2F -уровней возбужденного иона церия. Вследствие этого увеличивается число безызлучательных переходов из $5d$ -уровней возбужденного Ce^{3+} . Относительное уменьшение интенсивности полосы возбуждения, соответствующей переходу из 2F -уровней на более высокий терм $5d$ -оболочки свидетельствует, по нашему мнению, о большей вероятности механизма тушения люминесценции по первой модели.

3.6.2. Получение люминофоров ($Y_{0.986}Ce_{0.014}$) $_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$ твёрдофазным синтезом

В работе [37] люминофоры состава $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$, активированные Tb были получены двумя способами: твёрдофазным синтезом и соосаждением. Для получения $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$: Ce твёрдофазным синтезом смешивали предварительно размолотые оксиды иттрия и кремния и гидроксиды алюминия и магния. К этой смеси добавляли нитрат церия [$Ce^{3+}=50\text{г/л}$] в количестве 1,4 ат.%. для получения образцов состава: $Y_{0.986}Ce_{0.014}Al_5O_{12}$, $Y_{0.986}Ce_{0.014}Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}$, $Y_{0.986}Ce_{0.014}Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}$, $Y_{0.986}Ce_{0.014}Al_3MgSi_{12}$, $Y_{0.986}Ce_{0.014}AlMg_2Si_2O_{12}$. Далее шихту в виде сметанообразной массы ставили на сушку в сушильный шкаф при $T=100-120^\circ\text{C}$. Затем просеивали шихту через сито №100 и прокаливали в алундовых тиглях. Прокаливание вели при температуре 920°C -7 часов, не выгружая тигли из печи повышали температуру до 1450°C и прокаливали ещё 9 часов.

Данные РФА полученных образцов свидетельствуют, что наряду с фазой граната присутствуют фазы Y_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$, $Y_4Al_2O_9$ в образцах с незначительным содержанием магния и кремния. В образцах, содержащих магний и кремний более 30 % совместно с фазами Y_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$, $Y_4Al_2O_9$,

$Y_3Al_5O_{12}$ присутствуют фазы Y_2SiO_5 , $Y_2Si_2O_7$, MgO . Измерения гранулометрического состава образцов представлены в таблице 3.10:

Таблица 3.10

Зависимость среднего размера частиц люминофора
 $Y_{0.986}Ce_{0.014}Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$ от содержания кремния и магния.

Состав образца	Средний размер частиц, мкм
$(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_5O_{12}$	18
$(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}$	18,5
$(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}$	18,3
$(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_3MgSiO_{12}$	19
$(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3AlMg_2Si_2O_{12}$	18,7

Измерение спектральных характеристик люминофоров (рис. 3.16.) показало, что в люминофорах, полученных твёрдофазным синтезом наблюдаются такие же закономерности, как и в люминофорах $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$, полученных соосаждением. А именно сдвиг полос излучения и возбуждения в длинноволновую область. Интенсивность люминесценции полученных образцов намного ниже, чем образцов, полученных совместным осаждением.

Исследование люминофоров $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$, полученных твёрдофазной реакцией, показало, что данным методом невозможно получение люминофоров, пригодных для использования в СИД, т.к. они имеют большой размер частиц, плохо сформированную фазу граната и наличие посторонних фаз, невысокую яркость.

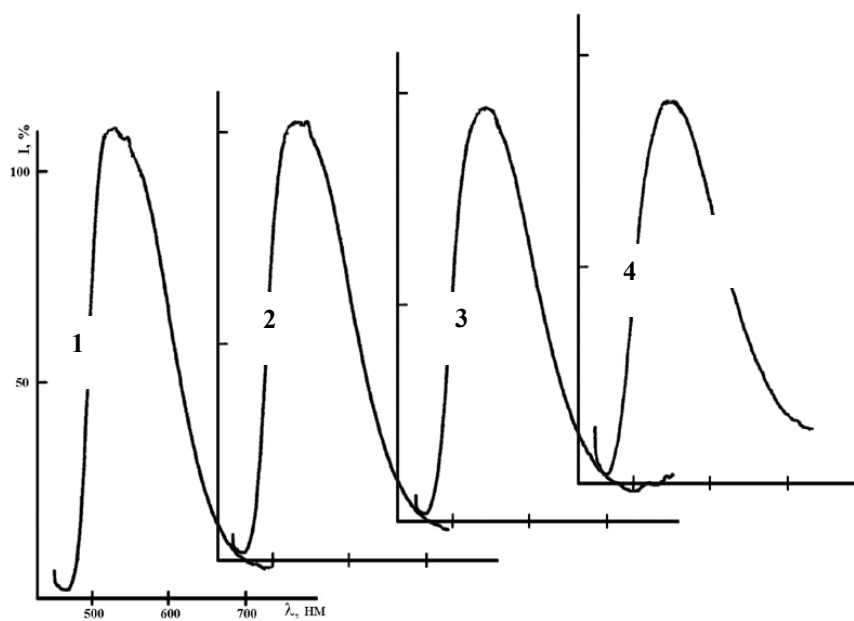
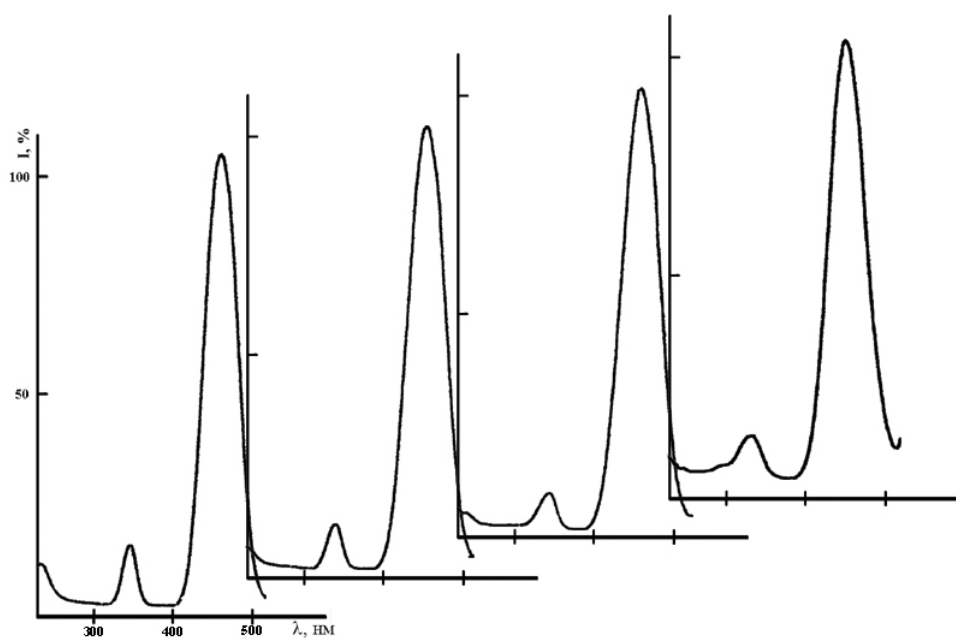


Рис. 3.16. Спектры возбуждения и излучения образцов $Y_{0.986}Ce_{0.014}Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}$, полученных твердофазным синтезом:
1) $x=y=0,25$; 2) $x=y=0,5$; 3) $x=y=1$; 4) $x=y=2$

Выводы к главе 3

1. В результате экспериментов определены оптимальные условия синтеза люминофоров со структурой граната методом совместного осаждения для применения в СИД белого цвета свечения.
2. Показано, что при замещении иттрия на гадолиний, а алюминия на галлий, магний и кремний возможно получение люминофоров, позволяющих варьировать оттенки белого цвета СИД.
3. Установлено, что наблюдаемые спектральные характеристики в исследованных системах зависят от силы кристаллического поля. При увеличении силы кристаллического поля максимумы спектров возбуждения и излучения смещаются в длинноволновую область. При уменьшении силы кристаллического поля - в более коротковолновую область спектра.
4. Выявлено, что метод соосаждения позволяет оптимизировать синтез люминофоров со структурой граната, но сопутствующей является фаза $Y_4Al_2O_9$.
5. Разработан состав $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ с жёлто-оранжевой люминесценцией без применения гадолиния, что позволяет удешевить люминофор и расширить область цветовых температур белого СИД в сравнении с редкоземельным гранатом $ГАГ:Ce$.
6. Полученные твердофазным синтезом, люминофоры со структурой граната имеют худшие спектральные характеристики, неоднородный фазовый состав и плохо сформированную структуру, чем образцы, полученные при синтезе из соосаждённых гидроксидов.

ГЛАВА 4

Исследование гранатов, полученных методом «горения»

4.1. Получение ИАГ методом «горения»

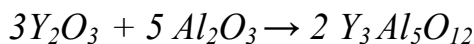
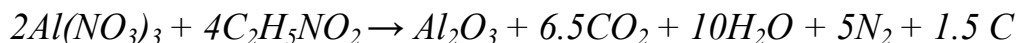
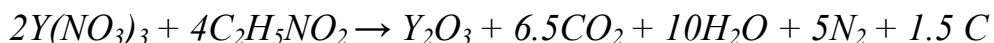
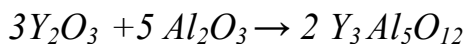
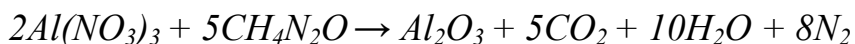
4.1.1. Определение температуры инициации реакции горения с карбамидом

Для получения люминофоров со структурой гранатов, имеющих субмикронные размеры частиц используют метод горения, основанный на экзотермической реакции взаимодействия нитратов металлов с органическим горючим. В качестве топлива или горючего обычно используют такие органические соединения, как карбамид CH_4N_2O (мочевина), глицин $C_2H_5NO_2$ (аминоуксусная кислота) или карбогидразид $C_6H_6N_4O$.

Принимая во внимание результаты, полученные авторами [57] по получению субмикронного ИАГ, активированного хромом с высокой яркостью, нами была предпринята попытка получения гранатов, активированных церием для применения в СИД белого цвета свечения.

В качестве горючего в эксперименте использовали карбамид и глицин, вводя их в смесь растворов нитратов металлов в сухом виде.

Соотношение количеств горючего и окислителя рассчитывалось по реакциям горения:



с учётом элементарного стехиометрического коэффициента Φ_c :

$$\Phi_c = \frac{\sum (\text{количество оксидных элементов}) \cdot (\text{валентность})}{(-1) \sum (\text{количество восстановленных элементов}) \cdot (\text{валентность})}$$

Смесь является стехиометричной, когда $\Phi_c > 1$ и богатой горючим, когда $\Phi_c < 1$. Горение при недостатке горючего в исходной смеси приводит к неполному разложению нитратов, уменьшает интенсивность излучения в полученных порошках. Более высокое отношение горючее/окислитель обеспечивает более полное горение, облегчая рост Y_2O_3 .

Первая серия экспериментов была посвящена определению температуры инициации реакции горения, при которой получается максимальное содержание фазы ИАГ в продуктах реакции. Отношение топливо-окислитель в этих экспериментах оставалось постоянным и соответствовало значению элементарного стехиометрического коэффициента $\Phi_c = 0.8$.

Реакционную смесь готовили в емкости из кварцевого стекла, при необходимости добавляя или выпаривая часть воды. Затем, после полного растворения всех компонентов, смесь или её часть переливали в кварцевый тигель объёмом 0.5 л, накрывали крышкой и помещали в печь. Температура печи изменялась от 200 °С до 1000 °С через каждые 50 °С. Как показали результаты визуального наблюдения, при температурах в печи 200 °С и 250 °С смеси нитратов и горючего не реагировали даже при времени выдержки тигля в печи равном 2 часа. Таким образом, можно констатировать, что для начала реакции необходимы температуры выше 300 °С. При температурах выше, чем 300 °С реакция горения карбамида проходит полностью. Продуктом реакции в этом случае являются белые порошки, первоначально сформированные в виде белой хрупкой пенообразной массы, которая рассыпается в порошок или мелкие чешуйки при лёгком давлении. Вплоть до температуры 900 °С порошок имеет белый цвет, без какого либо оттенка жёлтого цвета, характерного для активированного церием иттрий-алюминиевого граната. Люминесценция таких порошков при возбуждении излучением СИД практически отсутствует. На рис.4.1. представлены рентгенограммы полученных образцов.

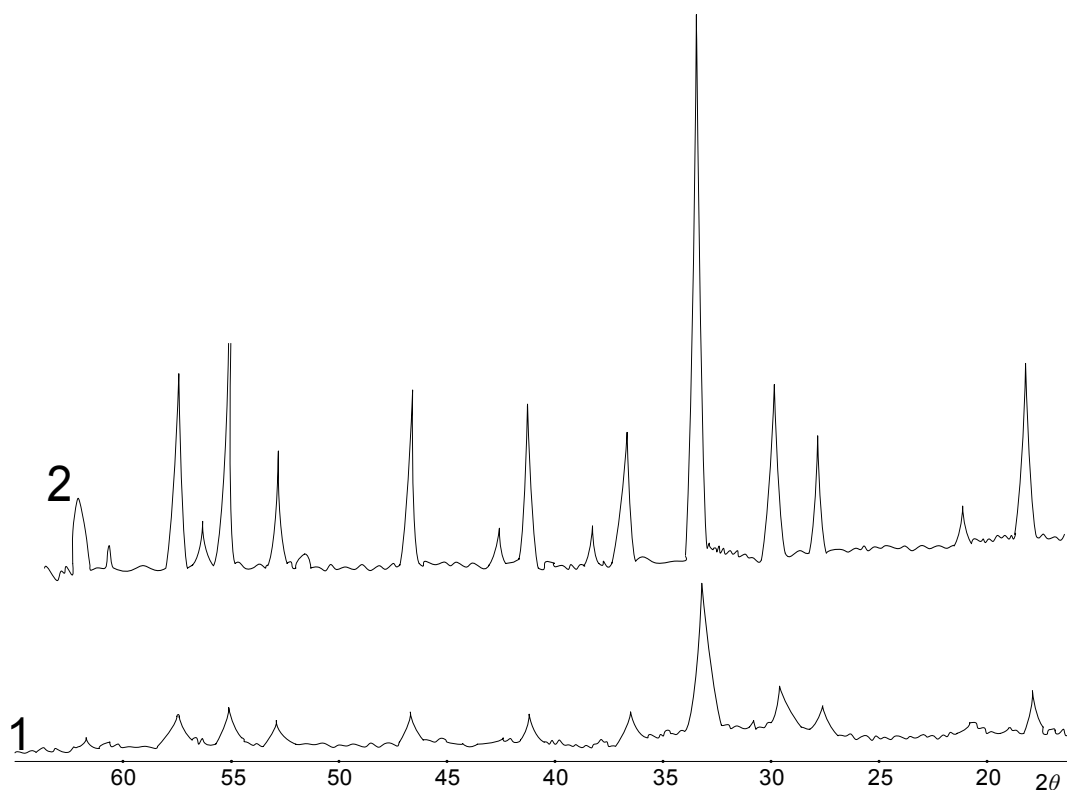


Рис.4.1 Рентгенограммы образцов ИАГ, полученных в результате горения с карбамидом: 1) 600°C-15 мин; 2) 1350°C-9 часов

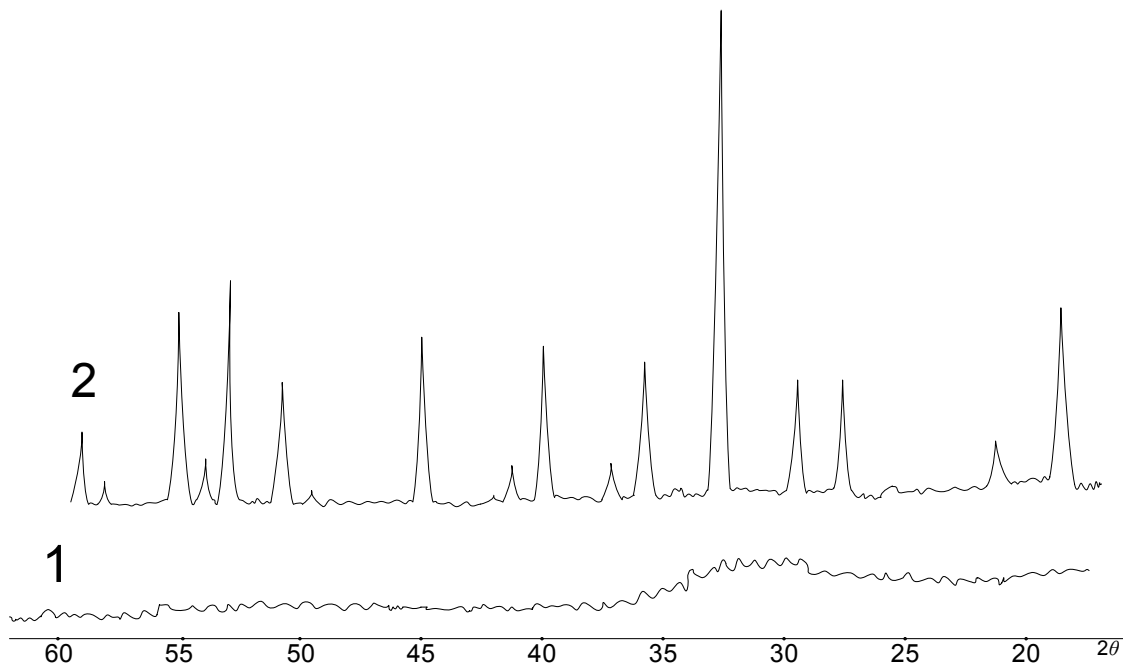


Рис. 4.2. Рентгенограммы образцов ИАГ, полученных в результате горения с глицином: 1) 600°C-15 мин; 2) 1350°C-9 часов

Данные РФА (рис. 4.1. (1)) свидетельствуют, что при использовании в качестве горючего карбамида после реакции горения (600 °С- 15 минут)

чистой фазы $Y_3Al_5O_{12}$ получено не было, наряду с фазой $Y_3Al_5O_{12}$ регистрируются фазы Y_2O_3 и $\alpha-Al_2O_3$. При этом интенсивность фазы граната небольшая. Измерение размера частиц полученных порошков показало, что минимальный размер составляет 4-5 мкм при наличии большого количества частиц размером более 30 мкм. Визуальные наблюдения на оптическом микроскопе показали, что порошок состоит из сильно агрегированных спёков частиц неправильной формы, трудно разрушаемых при размоле. Результаты анализа полученных порошков, позволяют сделать заключение о том, что при использовании в качестве топлива карбамида, в результате реакции горения образуется фаза ИАГ, не представляющая, однако, практический интерес для использования в качестве люминофора для СИД.

Следует отметить, что при температуре инициации выше, чем 650 °С иногда наблюдали выброс продуктов реакции из тигля. Реакция начиналась в этих случаях с резким хлопком, и крышку тигля поднимало потоком уходящих газов. Длительность реакции составляла от 3 до 10 сек., в течение которых тигель и продукты реакции раскалялись до жёлто-белого цвета, что свидетельствовало о высокой температуре (расчётная ≈ 1800 °С). Температуру, развивающуюся в процессе реакции горения, рассчитывали по формуле:

$$T = T_0 + (\sum \Delta H_{реак} - \sum \Delta H_{прод}) / \sum C_{прод} \quad (8)$$

$\Delta H_{реак}$ и $\Delta H_{прод}$ - стандартные значения теплоты образования реагентов и конечных продуктов; $C_{прод}$ - теплоёмкость конечных продуктов при постоянном давлении. Реакция начинается после выпаривания воды в растворе- T_0 в этом уравнении 373 К- точка кипения воды. Полученные результаты свидетельствуют, что в процессе горения не образуется высококристаллический продукт. Предполагая, что высокотемпературная обработка полученных порошков позволит получить однофазный продукт, провели прокаливание при температуре 1350 °С в течение 9 часов на воздухе, в высокотемпературной печи. Температура 1350 °С была выбрана в

качестве оптимальной, так как при этой температуре нами были получены люминофоры (из соосаждённых гидроокисей) с высокой яркостью.

После высокотемпературной обработки все образцы обладали люминесценцией, характерной для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Причём интенсивность и спектры возбуждения люминесценции не зависят от температуры инициации реакции горения. РФА (рис. 4.1.(2)) показал наличие кубической фазы $Y_3Al_5O_{12}$ после высокотемпературной обработки порошков, полученных в результате реакции горения. Только в образцах, температура инициации реакции горения в которых была более 800 °С, кроме фазы ИАГ, наблюдали слабые рефлексы посторонней фазы, принадлежащей $\alpha-Al_2O_3$.

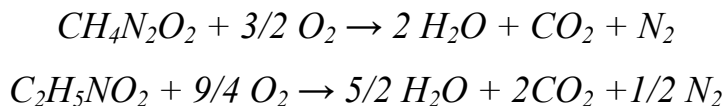
Можно отметить, что после высокотемпературного отжига средний размер частиц практически не увеличился, а для некоторых образцов, наоборот, уменьшился. Это связано, по-видимому, с тем, что в процессе отжига и последующей закалки образцов при охлаждении их на воздухе, некоторая часть агломератов разрушилась, вследствие термоудара.

4.1.2. Определение температуры инициации реакции горения с глицином

Аналогичные эксперименты были проведены с использованием в качестве топлива аминоексусной кислоты. Визуальные наблюдения показали, что в этом случае идёт неполное окисление топлива вплоть до температуры 900 °С.

Продуктом реакции, также как и в первой серии экспериментов, был порошок, сформированный в пенообразную массу. Однако объём её был значительно меньше, чем при использовании карбамида. При температуре инициации ниже 800 °С цвет получаемых порошков был чёрным или серым, особенно в нижней части тигля, что указывает на неполное сгорание топлива. Только выдержка в течение 1 часа при 1000 °С позволяет получать порошок белого цвета. Микроскопические наблюдения показывают наличие как прочных, так и непрочных агломератов большого количества частиц.

Количество отдельно лежащих частиц размером 1.5-5 мкм очень мало. Средний размер частиц полученных порошков оказался немного меньше, чем в случае с карбамидом – 2-5 мкм. Это может быть связано с тем, что при горении глицина и карбамида выделяется различное количество газов:



С увеличением числа молей, образующихся в реакции горения газов поверхностная площадь порошков увеличивается, большее количество теплоты уходит от системы, таким образом препятствуя росту частиц

Интенсивность люминесценции равна нулю, и порошки, даже выдержанные при 1000 °С не имеют жёлтой окраски. РФА показал наличие большого количества рентгеноаморфного продукта (рис. 4.2 (1)).

В образцах, прокалённых при 900 °С и 1000 °С, регистрируются фазы Y_2O_3 и Al_2O_3 . Дополнительный отжиг полученных порошков при температуре 1350 °С в течение 9 часов приводит к образованию ИАГ (рис. 4.2 (2)) с удовлетворительной интенсивностью люминесценции.

Длительная прокалка при высокой температуре позволяет получить ИАГ с довольно высокой яркостью. Образцы ИАГ при использовании глицина имеют значительно меньшую интенсивность, чем при использовании карбамида, что обусловлено наличием в исходных образцах углерода в виде сажи (чёрный и серый цвет). Наличие углерода может привести к карбидизации части исходных материалов и, как следствие, к уменьшению интенсивности фотолюминесценции.

4.1.3. Выбор горючего

Сравнивая результаты измерения размера частиц продуктов горения нитратов металлов с карбамидом и глицином, мы предположили, что агломерация обусловлена в первом случае высокой температурой (спекание), а во втором случае – низкой температурой реакции (склеивание не прореагировавшими частями смеси).

Если наши предположения верны, то смесь глицина и карбамида позволит избежать агломерированности частиц, и, как следствие, получить частицы значительно меньшего размера.

Для проверки этого предположения была проведена серия опытов, в которых топливом служила смесь глицина и карбамида, взятая в мольном соотношении 1:1, при сохранении элементарного стехиометрического коэффициента $\Phi_c=0,8$. Результаты эксперимента показали, что в этом случае реакция начинается в диапазоне температур 350-400 °С. Продуктом реакции является очень лёгкий и объёмный белый порошок, который легко растирается в фарфоровой ступке с уменьшением объёма. Жёсткие и прочные частицы полностью отсутствуют. При температурах выше 650-700 °С начало реакции сопровождается характерным хлопком и изменением положения крышки тигля.

В некоторых случаях из тигля наблюдается выброс продуктов реакции в виде мелких легчайших хлопьев белого цвета.

РФА показал, что в продуктах реакции присутствуют следы фазы граната, но в основном, порошок рентгеноаморфен.

Фотолюминесценция полученных порошков отсутствует, так же как и окраска в жёлтый или оранжевый цвет. Размер частиц образцов, полученных при температурах инициации выше 450°С, практически не зависит от температуры и составляет ~ 0.5-1.5 мкм.

При визуальном наблюдении с использованием микроскопа отдельно лежащие частицы трудно поддаются наблюдению. Хорошо заметны только скопления частиц размером от 1-5 до 15 мкм. Таким образом, в результате горения с применением в качестве топлива смеси карбамида и глицина были получены нелюминесцирующие рентгеноаморфные порошки, состоящие из частиц субмикронных размеров.

Для части из них был проведён высокотемпературный отжиг при температуре 1350 °С в течение 9 часов. Все образцы, подвергшиеся отжигу, имели характерный жёлто-лимонный цвет и обладали фотолюминесценцией

при возбуждении излучением СИД. РФА показал наличие чистой фазы $Y_3Al_5O_{12}$ без примеси фаз Y_2O_3 или Al_2O_3 .

Размер частиц полученных образцов составлял 0.7-2 мкм, что представляет практический интерес для использования в качестве покрытия чипов СИД. На рисунке 5.3. представлены спектры излучения и возбуждения ИАГ:С, полученного методом горения.

Спектр возбуждения (рис 5.3 (1)) представлен несколькими широкими полосами, наиболее интенсивная из которых практически совпадает с максимумом синего излучения светодиода. Спектр излучения (рис.5.3. (2)) представлен плохо разрешаемым при комнатной температуре дублетом с максимумом 540 нм, что в совокупности с излучением СИД позволяет получить холодно-белый цвет суммарного свечения. Таким образом, в результате наших исследований получены экспериментальные образцы мелкодисперсного люминофора на основе ИАГ, активированного церием, с достаточно высокой интенсивностью люминесценции.

Известно, однако, что оптимальной температурой синтеза люминофоров на основе ИАГ является температура 1500-1600 °С. Поэтому мы попытались исследовать зависимость яркости люминесценции от температуры отжига. Образец ИАГ, полученный в результате реакции горения глицина и карбамида был отожжён в течение 9 часов при температурах 1350, 1400, 1470 °С, которые могли быть получены на имеющемся оборудовании. Результаты эксперимента показали (таблица 4.1), что при увеличении температуры отжига интенсивность люминесценции может быть только увеличена. Средний размер частиц также возрастает, однако всё же остаётся приемлемым для применения в белых СИД.

Таблица 4.1.

Зависимость интенсивности люминесценции и среднего размера частиц ИАГ:Се от температуры отжига

Образец	Температура отжига, °C	Интенсивность люминесценции, %	Средний размер частиц, мкм
1.1	1350	102	0.9
1.2	1400	108	1.3
1.3	1470	125	1.7
К-80	—	100	8.6

Анализируя результаты измерения параметров как продуктов реакции горения карбамида и нитратов, так и образцов, полученных в результате последующего высокотемпературного отжига, можно сказать, что в процессе реакции, проводимой в наших условиях, достигаются температуры, большие, чем 1300 °C (расчётная ~1800 °C). Это обеспечивает образование фазы граната непосредственно реакцией горения. Локальная температура в небольших областях, по-видимому, близка к расчётной. Вследствие этого, частицы порошка, представляющего собой смесь $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3 и Al_2O_3 , спекаются между собой в прочные агломераты с размером более 6 мкм, частично разрушаемые при последующем отжиге в течение длительного времени.

Образующаяся фаза ИАГ обладает очень слабой люминесценцией, что указывает на несовершенство кристаллической структуры, и, что более важно, на неравномерность распределения активатора по объёму кристалла. Высокотемпературный отжиг значительно улучшает структуру кристалла, что проявляется в сужении линий рентгеновской дифракции. При этом также происходит усреднение концентрации активатора по объёму кристалла за счёт диффузии ионов *Ce*.

Отсутствие изменений в значении среднего размера частиц свидетельствует об отсутствии явления массопереноса в процессе высокотемпературного отжига образцов. В то же время увеличение, а вернее, появление люминесценции и наличие фазы граната, как в исходных, так и в отожжённых образцах, свидетельствуют о том, что основным

процессом, стимулирующим появление или усиление фотолюминесценции, является диффузия активатора, так как это единственный процесс, для которого требуется время.

Таким образом, подводя итог по применению карбамида в качестве топлива в реакции получения $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ методом горения, можно сказать, что метод позволяет получать частицы размером 4-5 мкм с интенсивностью люминесценции, не уступающей промышленному образцу люминофора К-80.

Применение глицина приводит к иным результатам. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с применением глицина в наших условиях не удаётся получить не только люминофор, но даже фазу ИАГ, несмотря на то, что расчётная температура реакции (~ 1280 °C) должна была обеспечить хотя бы небольшое количество $Y_3Al_5O_{12}$. По-видимому, реакция ограничивается очень малыми микроскопическими областями, что не позволяет получить достаточно большое количество теплоты для разогрева всей массы реакционной смеси одновременно и достичь необходимой температуры.

Возможно также, что углерод, не полностью выгоревший в микропорах, поглощает часть как возбуждающего, так и собственного излучения люминофора.

Анализируя изменение среднего размера частиц, можно отметить существенное его уменьшение после высокотемпературного отжига. Особенно сильно размер частиц уменьшился на образцах, которые были получены реакцией горения при низких температурах инициации реакции. Это указывает на то, что агломераты, образующиеся при горении глицина, менее прочны, чем при горении карбамида и при высокотемпературном отжиге разрушаются в большей степени.

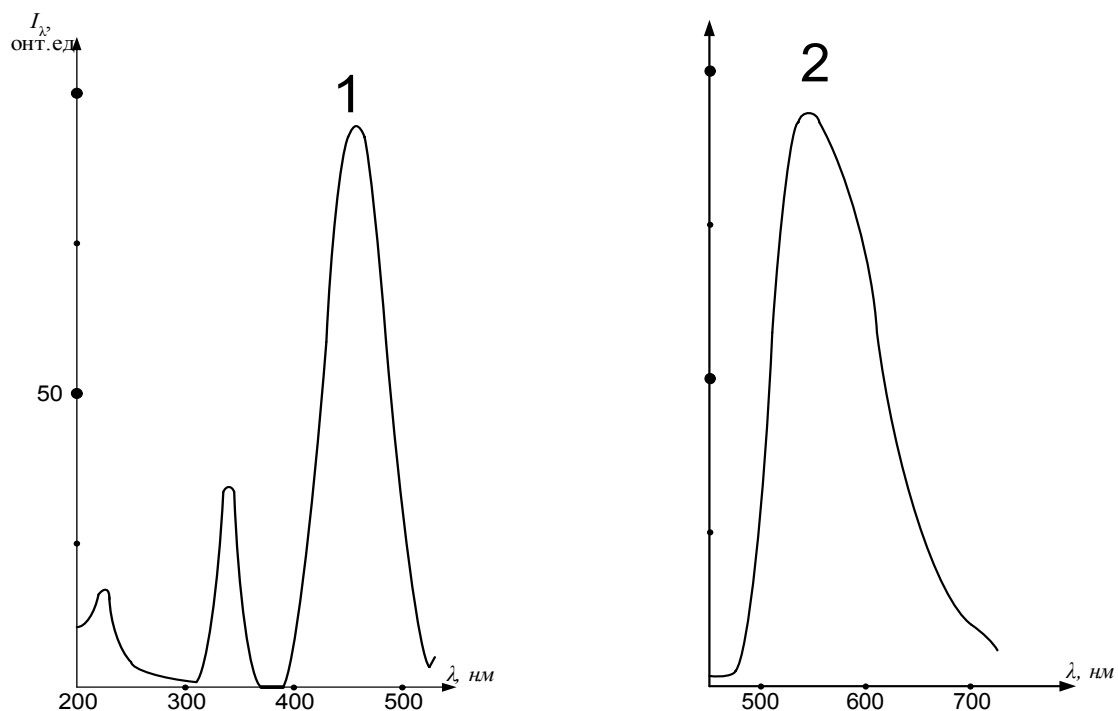


Рис. 4.3. Спектр возбуждения (1) и излучения (2) люминофора ИАГ:Се, полученного методом горения

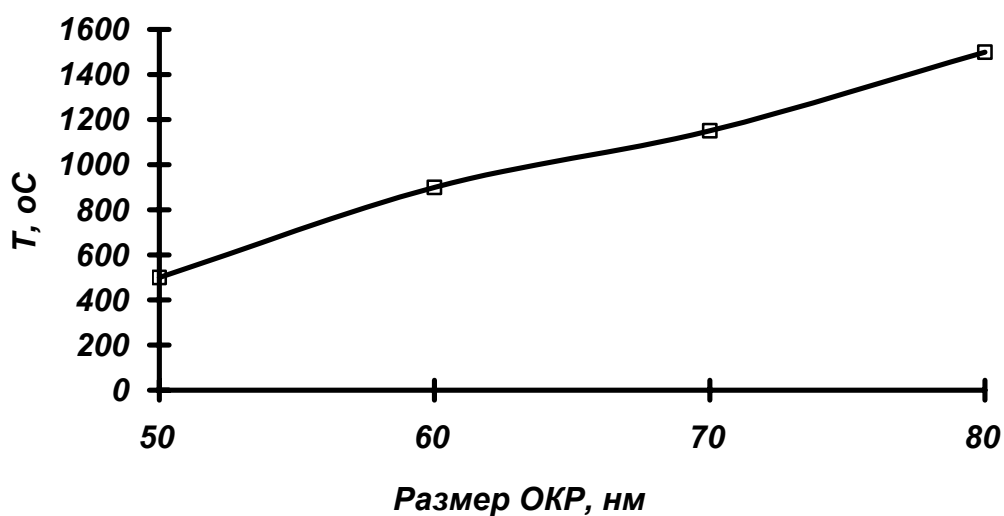


Рис. 4.4. Зависимость размеров ОКР образцов ИАГ:Се от температуры прокаливания

По-видимому, связывающим элементом при образовании агломератов являются непрореагировавшие полностью компоненты реакционной смеси.

При отжиге они выгорают, что и приводит к разрушению части агломератов, проявляющемся в уменьшении среднего размера частиц. Таким образом, причиной относительно большего размера частиц в наших экспериментах, в сравнении с описанным в литературе, является сильная агломерированность частиц. Однако природа агломерированности при использовании карбамида и глицина в качестве топлива разная. Использование карбамида, обеспечивая получение большей температуры, приводит к образованию прочно спечённых в агломераты порошков, тогда как применение глицина, вследствие низкой температуры реакции, приводит к наличию значительной части непрочных агломератов.

Применение смеси глицина и карбамида в соотношении 1:1 позволяет получить в процессе реакции горения мелкодисперсный рентгеноаморфный порошок со слабой агломерацией частиц. Расчётная температура реакции 1350-1400 °C при температуре инициации 700 °C обеспечивает формирование фазы граната. Однако области когерентного рассеяния очень малы, т.е. структура кристаллов далека от совершенства. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) определяется температурой последующей термообработки. Размеры областей когерентного рассеивания составляют 30 и 50 нм для порошков, полученных с использованием глицина и карбамида, соответственно. После реакции горения ОКР имеют очень малые размеры, а межблочные границы имеют большие размеры. Высокотемпературная обработка порошков, полученных в результате реакции горения, приводит к росту размеров ОКР за счёт их объединения и поглощения межблочных границ, что подтверждается данными РФА образцов ИАГ, оттожжённых при различной температуре (рис. 4.4). Как видно из рис 4.4 при увеличении температуры прокаливания размер ОКР увеличивается. Отсутствие излучения ионов Ce^{3+} при возбуждении светом СИД объясняется также неравномерностью распределения церия. Высокотемпературный отжиг, необходимый для роста кристаллитов и распределения церия по объёму кристалла, сопровождается незначительным изменением среднего размера

частиц (отсутствие массопереноса) и усилением фотолюминесценции, вследствие уменьшения количества поверхностных дефектов, приводящему к уменьшению толщины «мёртвого слоя». Незначительная агломерированность исходного порошка и близкие размеры большинства частиц, препятствуют росту среднего размера частиц в процессе последующей термообработки при высоких (до 1470 °C) температурах

Для анализа результатов зависимости интенсивности люминесценции от температуры прокалики использовали предположение, что каждый возбуждённый ион Ce^{3+} в объёме излучает один фотон с квантовым выходом равным 1, а активаторы, локализованные на границах ОКР и поверхности кристалла, являются центрами безызлучательной рекомбинации с квантовым выходом равным 0. Тогда для оценки вероятности излучательной рекомбинации (S) можно применить формулу:

$$S = \left[\left(\frac{a+1}{a-1} \right)^3 + \frac{3\delta(n-1)}{na} \right]^{-1},$$

где a -линейный размер ОКР, $a \cdot n$ - размер частицы, n - число ОКР в частице, δ -линейный размер межблочных границ.

Результаты исследования зависимости яркости люминесценции, возбуждаемой светом СИД на основе $AlGaN$ (465 нм) образцов ИАГ:Ce с размером частиц 0.4-2.0 мкм от размеров частиц и размеров ОКР показали, что определяющим фактором является размер ОКР и количество межблочных границ. Изменение же размера границ в указанном диапазоне сопровождается изменением яркости в незначительном интервале и не превышает 20 %. С ростом температуры отжига в спектре возбуждения наблюдается перераспределение интенсивности полос в пользу коротковолновой области.

Результаты исследования указывают на возможность применения метода горения для синтеза мелкодисперсного люминофора на основе ИАГ. Оптимальным топливом является смесь карбамида и глицина в соотношении

1:1. Измерение квантового выхода полученных образцов показали, что все образцы, полученные методом горения, после высокотемпературной обработки обладают высоким квантовым выходом, который составляет 0,95.

4.2. Система $Y_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}:Ce$

Метод горения показал превосходные результаты по получению однофазного продукта, обладающего интенсивной люминесценцией. Нами была продолжена работа по изучению влияния скандия на люминесценцию гранатов, в данном случае иттрий-алюминиевого граната, полученного методом горения.

В системе Y_2O_3 - Sc_2O_3 не выявлено образование гранатов состава $Y_3Sc_5O_{12}$, поэтому скандий вводили в количестве, необходимом для замещения алюминия, причём только в октаэдрической позиции. Образцы состава $Y_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}:Ce$ были получены методом горения. Растворы нитратов иттрия, алюминия, скандия и церия смешивали в стехиометрическом соотношении, добавляли смесь карбамида и глицина 1:1. Смесь растворов помещали в кварцевый тигель, накрывали крышкой и помещали в печь КО-14 при температуре 700°C на 15 минут. Полученный продукт занимал весь объём тигля и имел вид рыхлой, легко разрушающейся пористой массы. Полученные порошки просеивали через сито №100, помещали в алундовые тигли и прокаливали в камерной печи при запрограммированной температуре: 900°C- 6 часов, 1350°C- 17 часов. После прокалки полученные порошки также просеивали через сито №100. Средний размер частиц, полученных этим методом, составил 2,3-2,7 мкм. Спектры излучения и возбуждения иттрий-алюминий-скандиевых гранатов, содержащих церий приведены на рис. 4.5. В спектрах возбуждения наблюдается смещение максимумов наиболее интенсивной полосы возбуждения в более коротковолновую область из положения $\lambda_{\text{макс}}=460$ нм для образца $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение $\lambda_{\text{макс}}=427,5$ нм для образца $Y_3Al_3Sc_2O_{12}:Ce$. Максимум первой полосы возбуждения, наоборот, смещается в более длинноволновую область

из положения с $\lambda_{\text{макс}}=340,5$ нм для образца состава $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{\text{макс}}=349$ нм для $Y_3Al_3Sc_2O_{12}:Ce$. При этом расстояние между максимумами полос возбуждения уменьшается. Полуширина полос возбуждения также закономерно уменьшается при замещении алюминия на скандий. В спектрах излучения наблюдается аналогичная ситуация: максимум спектра излучения смещается в коротковолновую область из положения с $\lambda_{\text{макс}}=540$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{\text{макс}}=520$ нм для $Y_3Al_3Sc_2O_{12}:Ce$. Полуширина полос излучения уменьшается.

Сравнение интенсивностей люминесценции показывает, что сначала происходит увеличение интенсивности в образце состава $Y_3Al_4ScO_{12}:Ce$, затем уменьшение интенсивности в образце $Y_3Al_3Sc_2O_{12}:Ce$. Были получены теоретические значения параметра решётки a : $Y_3Al_5O_{12}$ - 12.00 Å, $Y_3Al_4ScO_{12}$ - 12.059 Å, $Y_3Al_3Sc_2O_{12}$ - 12.124 Å. Авторы [67] установили, что в гранатах состава $Y_3(Al_{1-x}Sc_x)_5O_{12}$ при $x>0,3$ в $Y_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}$ скандий локализуется в соотношении 2:3 в додекаэдрических и октаэдрических узлах. Следовательно, при значении $x=0,4$ скандий замещает алюминий в октаузлах, затем начинается замещение иттрия скандием в додекаэдрической позиции граната. На рис. 4.6 представлены рентгенограммы полученных образцов. Данные РФА показывают, что при замещении алюминия на скандий не образуется однофазный продукт, что не характерно для гранатов, полученных горением. При содержании скандия в количестве $x=0,2$ на рентгенограммах (рис. 4.6) индексируется фаза граната и слабые рефлекссы фазы Sc_2O_3 , затем при увеличении содержания скандия наблюдается смещение углов 2θ в сторону меньших углов (увеличение значения межплоскостного расстояния d).

В работе [124] выявлено, что максимальное содержание скандия в галлиевых гранатах составляет 1,73 мольн.доли ($Gd_3Ga_{0,27}Sc_{1,73}Ga_3O_{12}$), затем скандий начинает занимать додекаэдрические узлы граната. При вхождении скандия в октаузлы средний радиус октаэдра увеличивается $r(Sc^{3+})=0,730$ Å $> r(Al^{3+})=0,53$ Å (КЧ=6), а при вхождении ионов Sc в додекаэдрические

узлы средний радиус додекаэдра уменьшится $r(Sc^{3+}) = 0,87 \text{ \AA} < r(Y^{3+}) = 1,015 \text{ \AA}$, (КЧ=8) [130]. На основании этого можно сделать вывод, что ионы скандия занимают в структуре граната все три катионные подрешётки, что приводит к неоднородности продукта.

Наблюдаемые изменения в спектральных характеристиках гранатов, содержащих скандий, свидетельствуют, что при увеличении содержания скандия в ИАГ:Се уменьшается влияние кристаллического поля на внешние оболочки иона Se^{3+} . Сближение основных максимумов в спектрах возбуждения указывает на уменьшение эффекта расщепления состояний $5d$ кристаллическим полем.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что даже полученные методом горения, гранаты, содержащие скандий не однофазны по составу и полученные люминофоры, как следствие, имеют низкие светотехнические характеристики.

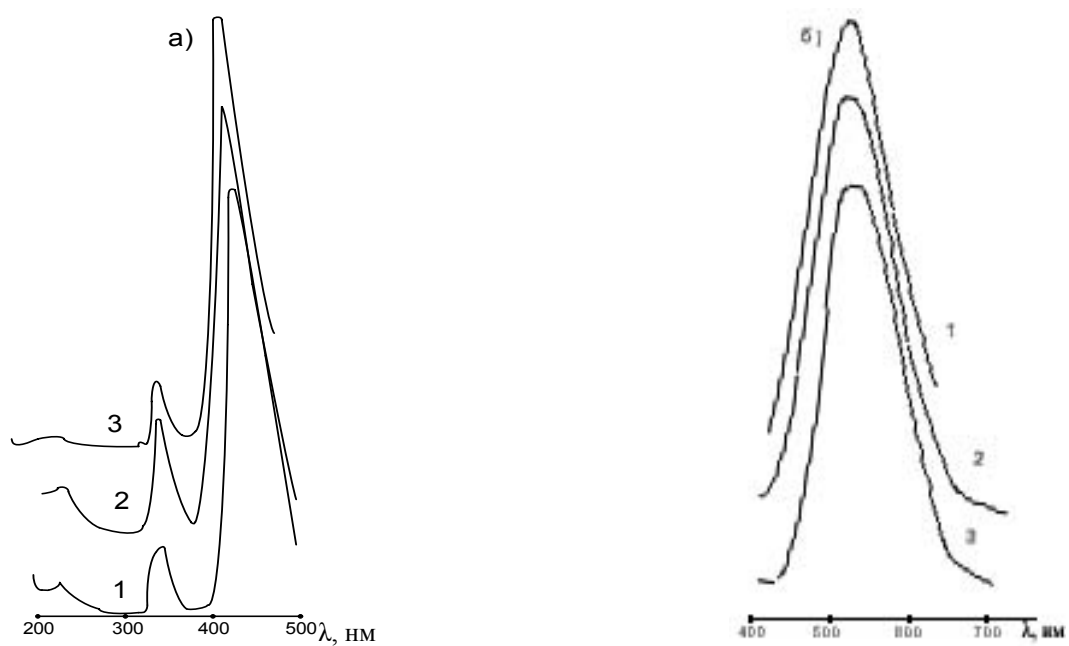


Рис. 4.5 Спектры возбуждения (а) и излучения (б) люминофоров $Y_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}:Ce$, полученных методом горения: 1) $x=0,1$; 2) $x=0,2$; 3) $x=0,3$

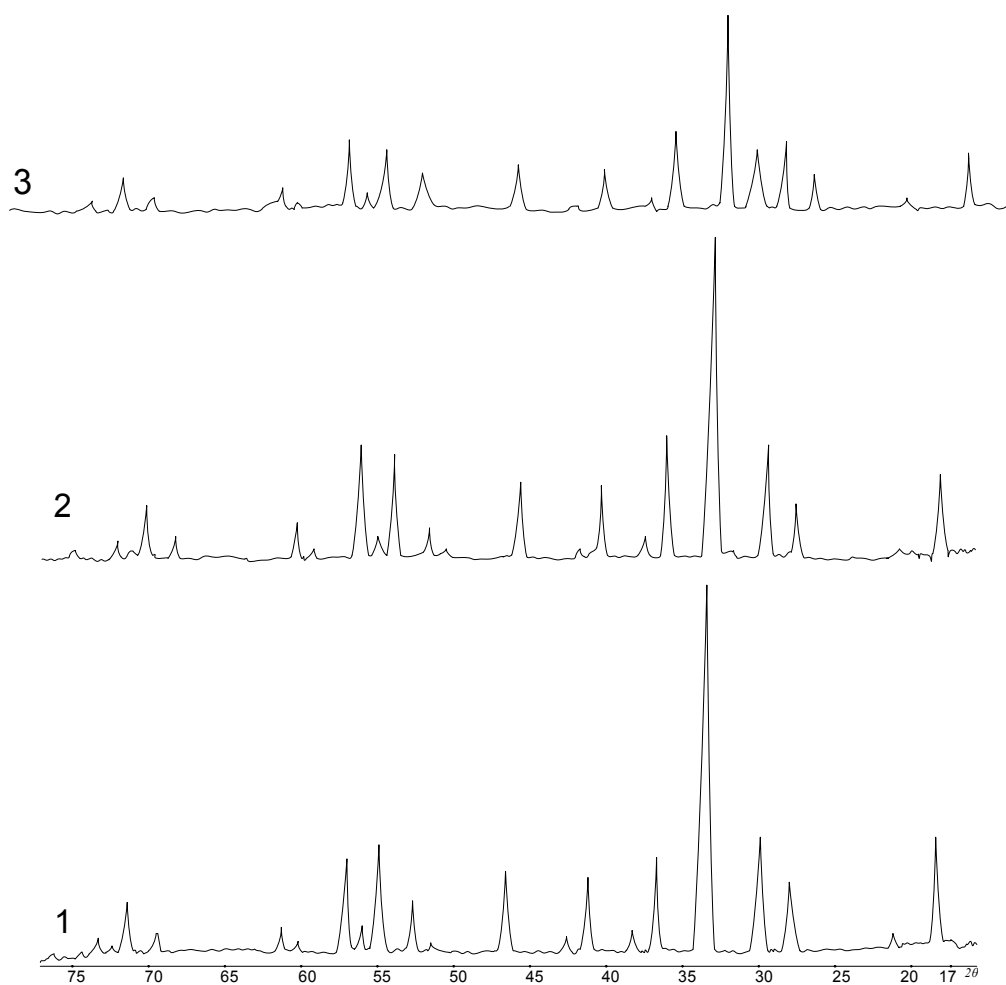
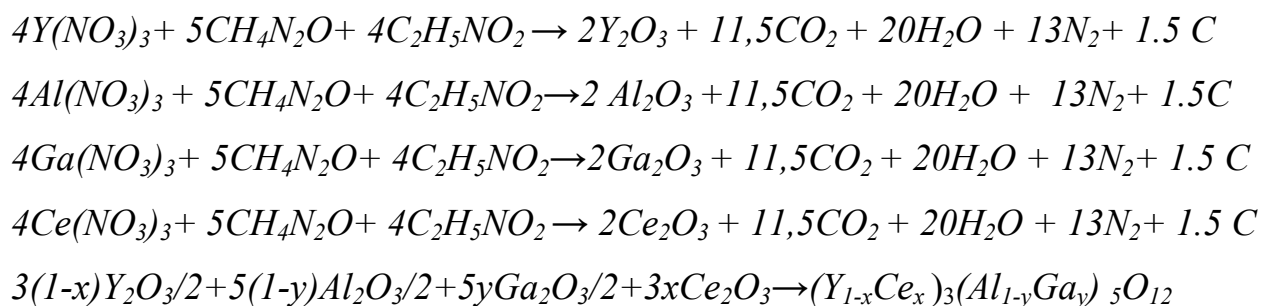


Рис. 4.6. Рентгенограммы образцов $Y_3(Al_{1-x}Sc_x)_5O_{12}$: 1) $x=0,1$; 2) $x=0,2$; 3) $x=0,3$

4.3 Система $Y_3Al_5O_{12}:Ce - Y_3Ga_5O_{12}:Ce$

Метод соосаждения затрудняет получение люминофоров, содержащих галлий в стехиометрическом соотношении, вследствие различной растворимости гидроксидов алюминия и галлия. При использовании метода горения следует ожидать равенства количеств галлия, вводимого в состав реакционной смеси и содержащегося в люминофоре. Объектами исследования были образцы состава $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, где $y=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1.0$. В качестве горючего использовали смесь глицина и карбамида в соотношении 1:1 при значении стехиометрического коэффициента Φ_c , равном 0,8. Процессы горения можно представить следующими уравнениями:



Реакцию горения проводили в кварцевых тиглях, накрытых крышкой в печи КО-14 при температуре 600°C в течение 15 минут. Полученные в результате горения порошки люминофоров растирали и прокаливали при температуре 1470°C в воздушной атмосфере.

На рис. 4.7 и 4.8 приведены спектры возбуждения и излучения образцов состава $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$. Они показывают, что ступенчатое замещение алюминия на галлий приводит к смещению максимумов в полосах возбуждения и излучения. Максимум наиболее интенсивной полосы возбуждения смещается в более коротковолновую область: из положения с $\lambda_{\text{макс}}=460$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{\text{макс}}=425$ нм для $Y_3AlGa_4O_{12}:Ce$. А максимум второй более коротковолновой полосы прямого возбуждения иона Ce^{3+} , наоборот, смещается в более длинноволновую область из положения с $\lambda_{\text{макс}}=340$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{\text{макс}}=350$ нм для $Y_3AlGa_4O_{12}:Ce$. Полуширина этой полосы увеличивается, и отношение

интенсивности коротковолновой полосы к интенсивности более длинноволновой полосы также увеличивается (рис.4.7.)

При возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 440$ нм в спектрах излучения наблюдается аналогичная закономерность. Максимум спектра излучения смещается из положения с $\lambda_{\text{макс}} = 545$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение с $\lambda_{\text{макс}} = 515$ нм для $Y_3AlGa_4O_{12}:Ce$ (рис 4.8).

Данные РФА (рис 4.9) показывают наличие во всех образцах чистой фазы граната без содержания посторонних фаз. Представленные на рис 4.9 рентгенограммы образцов свидетельствуют, что при замещении ионов алюминия более крупными ионами галлия наблюдается смещение углов 2θ в сторону меньших углов.

Значения параметров решёток, рассчитанные по данным РФА подчиняются правилу Вегарда. Для расчёта параметров элементарной ячейки $a_{\text{расч}}$ гранатов использовали эмпирическую зависимость

$$a_{\text{расч}} = b_1 + b_2 r_c + b_3 r_a + b_4 r_d + b_5 r_c r_a + b_6 r_c r_d,$$

Принимая во внимание результаты работы [40] расчёт параметра решётки вели с учётом того, ионы галлия сначала замещают алюминий в тетраэдрах, а только затем начинают занимать октапозиции.

При вхождении галлия в решётку иттрий-алюминиевого граната параметр решётки увеличивается, т.к. $r(Ga^{3+}) = 0,47 \text{ \AA} > r(Al^{3+}) = 0,39 \text{ \AA}$ (КЧ=4), $r(Ga^{3+}) = 0,62 \text{ \AA} > r(Al^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$ (КЧ=6). Это приводит к уменьшению влияния кристаллического поля. Из данных таблицы следует, что $a_{\text{экс}} < a_{\text{теор}}$, следовательно состав полученных гранатов не соответствует стехиометрическому. Как было рассмотрено выше, данное несовпадение связано с образованием в структуре галлиевых гранатов вакансий галлия в октапозиции $[\square_{\text{VI}}^{\text{Ga}}]$. На рис 4.10 представлена кривая ТСЛ образца $Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Ce$.

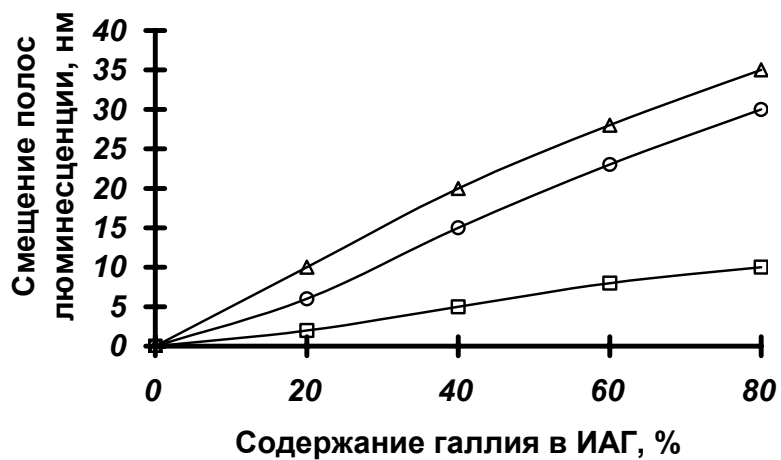


Рис. 4.7. Зависимость смещения полос люминесценции в системе $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{1y}Ga_y)_5O_{12}$ от содержания галлия: □- полоса возбуждения (1), ○ - полоса возбуждения (2), Δ- полоса излучения

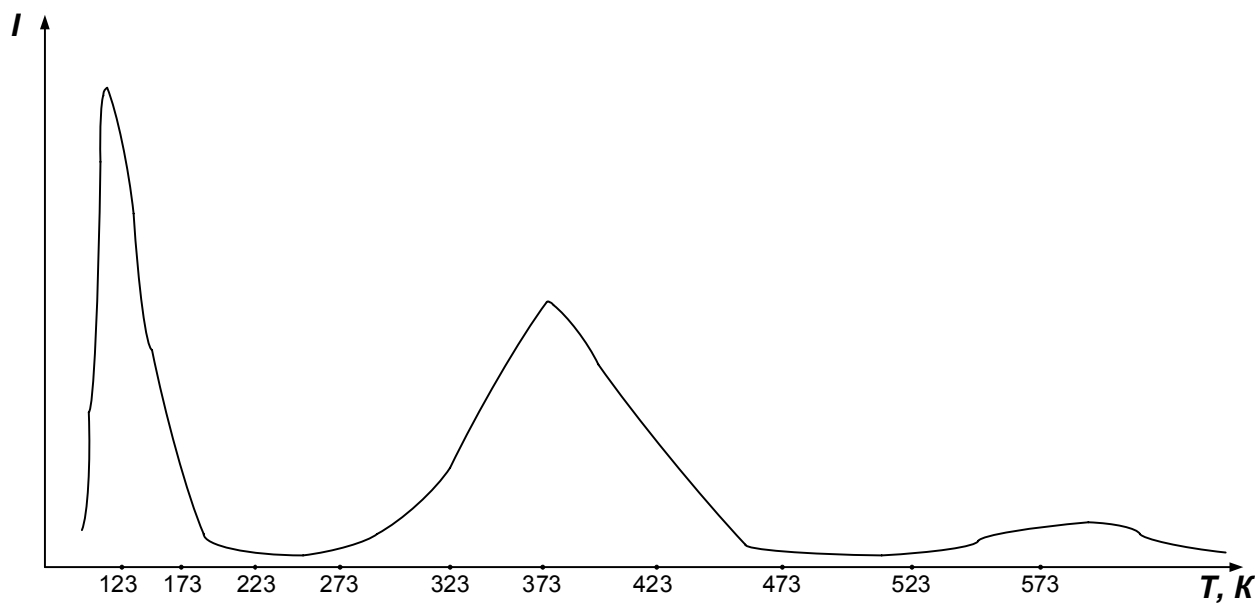


Рис. 4.8. Кривая ТСЛ $Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Ce$

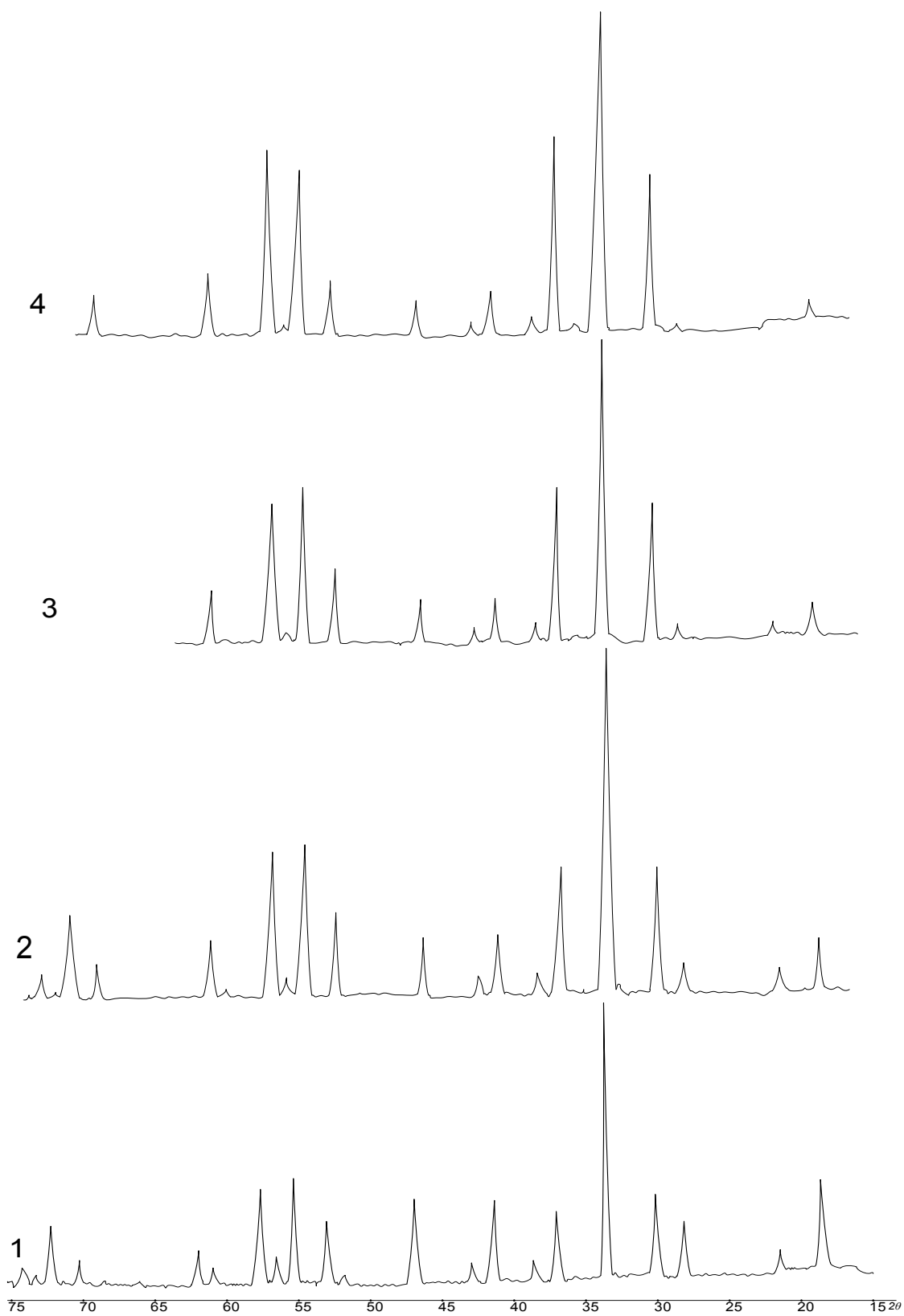


Рис. 4.9 Рентгенограммы люминофоров состава $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$

Таблица 4.2

**Влияние содержания галлия на изменения параметров решётки a в
твёрдых растворах $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$**

Формула граната	Теоретические значения a , Å	Экспериментальные значения a , Å,
$Y_3Al_5O_{12}$	12.00	12,016
$Y_3Al_4GaO_{12}$	12.046	12,043
$Y_3Al_3Ga_2O_{12}$	12.091	12,069
$Y_3Al_2Ga_3O_{12}$	12.15	12,144
$Y_3AlGa_4O_{12}$	12.22	12,177
$Y_3Ga_5O_{12}$	12.29	12,213

На кривой обнаружены пики ТЛ с максимумами при температуре 123 К, 390, 590 К. Сравнение кривых ТСЛ $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ показывает, что для галлийсодержащего граната нехарактерно наличие пиков ТЛ в области 140-220 К, в отличие от $Y_3Al_5O_{12}$. Наиболее низкотемпературный пик находится при температуре 123 К. Пик 590 К не характерен для чистого ИАГ и, вероятно, связан с вхождением галлия в подрешётку граната. Именно наличие катионных вакансий галлия в октапозиции и можно приписать появление глубокого дырочного уровня в ИАГ при введении галлия.

Как показывают исследования гранулометрического состава полученных образцов, средний размер частиц образцов, полученных методом горения почти в 4 раза меньше среднего размера частиц образцов, полученных методом прокаливания совместно осаждённых гидроксидов. Соединениям состава $Y_3Al_{5-y}Ga_yO_{12}$ присущ смешанный изоморфизм типов II и III. Показано [40], что ионы Ga^{3+} и Al^{3+} в этом соединении статистически занимают две кристаллографические позиции: октаэдрическую и тетраэдрическую, причём для ионов галлия, несмотря на их больший ионный радиус, более предпочтительней оказывается тетраэдрическая позиция.

Объясняется это большей ковалентностью связей Ga-O по сравнению со связями Al-O, а также взаимным отталкиванием катионов в полиэдрах с общими гранями. Уменьшение степени ковалентности связей у образцов, содержащих галлий, должно приводить к изменению силы кристаллического поля.

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что изменение характеристик излучения ионов Ce^{3+} в системе $Y_3Al_{5-y}Ga_yO_{12}:Ce$ при увеличении y определяется уменьшением силы кристаллического поля. В этой системе уменьшается также расщепление наиболее низкого дублета в $5d$ -оболочке иона Ce^{3+} кристаллическим полем, о чём свидетельствуют сближение основных максимумов в спектрах возбуждения и уменьшение полуширины полос излучения. Сравнение спектров возбуждения образцов с одинаковым содержанием галлия в шихте, полученных методами горения и соосаждения гидроксидов, показало, что изменение расстояния между основными максимумами возбуждения больше у образцов, полученных методом горения. Это является дополнительным подтверждением, что метод горения обеспечивает более полное использование галлия в процессе синтеза ИАГГ. Следовательно, результаты эксперимента свидетельствуют, что метод горения является наиболее оптимальным для получения люминофоров со структурой граната для применения в СИД белого цвета свечения.

Выводы к главе 4

1. Определена оптимальная температура инициации для синтеза гранатов методом горения, равная 600 °С.
2. Установлено, что оптимальным горючим для синтеза гранатных соединений методом горения является смесь глицина и карбамида в соотношении 1:1.
3. Результаты исследования зависимости яркости люминесценции, возбуждаемой светом СИД образцов ИАГ:Се с размером частиц 0.4-2.0 мкм от размеров частиц и размеров ОКР показали, что определяющим фактором является размер ОКР и количество межблочных границ. Изменение же размера границ в указанном диапазоне сопровождается изменением яркости в незначительном интервале и не превышает 20 %. С ростом температуры отжига в спектре возбуждения наблюдается перераспределение интенсивности полос в пользу коротковолновой области.
4. Показано, что скандий-содержащие гранаты не подходят для применения в СИД белого цвета свечения из-за неоднородного состава, вследствие особенности скандия размещаться по всем трём кристаллографическим позициям гранатов.
5. Полученные в результате метода горения галлий-содержащие гранаты имеют высокую интенсивность фотолюминесценции при возбуждении светом СИД.

ГЛАВА 5

Исследование влияния примесей редкоземельных элементов на люминесценцию церия в ИАГ

При исследовании люминесценции немаловажное значение имеет изучение влияния примесей РЗЭ на активатор. Примесь РЗЭ на люминесценцию активатора оказывает тушащее или сенсibilизирующее действие. Процесс сенсibilизации заключается в том, что поглощение возбуждения происходит в ионе вещества, которое затем передаёт поглощённую энергию активатору. В литературе отсутствуют данные о сенсibilизирующем действии ионов РЗЭ на ионы трёхвалентного церия. Схема энергетических уровней иона церия довольно проста. Сам церий обладает как тушащим, так и сенсibilизирующим действием на ионы многих РЗЭ. В работе [110] показано, что ион церия может выступать в роли как донора, так и акцептора энергии в различных основаниях люминофорах. Как ион-донор он выступает для ионов неодима, самария, европия, тербия и иттербия. Как ион-акцептор энергии - для ионов европия, тербия. Авторы [132] исследовали содержание РЗЭ в ИАГ методом абсорбционной спектрофотометрии, определив наиболее интенсивные полосы поглощения различных ионов РЗЭ в иттрий-алюминиевом гранате. Для исследования влияния различных РЗЭ на люминесценцию церия в ИАГ мы выбирали такие РЗЭ, у которых полосы поглощения будут находиться в диапазоне длин волн, меньше 340 нм (первая полоса поглощения иона церия в ИАГ) или же в более длинноволновой области. Предполагая, что те редкоземельные примеси, полосы поглощения которых в ИАГ находятся в области 230-350 нм, будут являться для церия сенсibilизаторами, остальные – тушителями. В нашей работе мы исследовали влияние таких РЗЭ как празеодим, самарий, диспрозий, тербий. Основываясь на данных, полученных авторами [132] мы предполагаем, что ионы Tb^{+3} и Dy^{+3} будут оказывать сенсibilизирующее действие, а ионы Pr^{+3} и Sm^{+3} тушащее действие на люминесценцию церия в иттрий-алюминиевом гранате. Образцы готовили методом горения, ионы РЗЭ вводили в количестве

$1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$ ат. %. В качестве горючего использовали смесь глицина и карбамида в соотношении 1:1. Максимальная температура прокаливания 1350°C .

На рис. 5.1, 5.2, 5.3, 5.4. представлены спектры излучения и возбуждения полученных образцов.

Из рисунков видно, что самарий и празеодим, как и предполагалось, оказывают тушащее влияние на люминесценцию церия в ИАГ. Начиная с минимальной концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ ат. % празеодим уменьшает интенсивность люминесценции церия. Вид спектров излучения при этом почти не меняется. При содержании празеодима $1 \cdot 10^{-3}$ ат. % в спектрах излучения появляется узкая полоса при 610 нм, связанная с переходом $^3\text{H}_4\text{-}^1\text{D}_2$. При содержании празеодима $1 \cdot 10^{-2}$ ат. % появляется полоса при 635 нм. Аналогичные изменения наблюдаются и при введении самария. Интенсивность люминесценции церия уменьшается при содержании самария $1 \cdot 10^{-5}$ ат. %. При большем количестве $1 \cdot 10^{-2}$ ат. % в спектрах излучения появляются узкие полосы, расположенные при 560, 600, 615, 650, 655 нм. На рис. 5.5 представлена зависимость изменения интенсивности люминесценции церия от концентрации самария, празеодима, тербия, диспрозия. Как видно из рисунка, в отличие от люминофоров, содержащих ионы самария и празеодима, в люминофорах с Dy^{+3} и Tb^{+3} наблюдается увеличение интенсивности люминесценции ионов Ce^{+3} при содержании данных ионов $1 \cdot 10^{-5}$ ат. %. При дальнейшем увеличении содержания диспрозия и тербия интенсивность люминесценции продолжает увеличиваться, причём в большей степени для люминофоров, содержащих диспрозий, чем содержащих тербий. При этом спектры излучения и возбуждения имеют вид, характерный для активированного церием иттрий-алюминиевого граната.

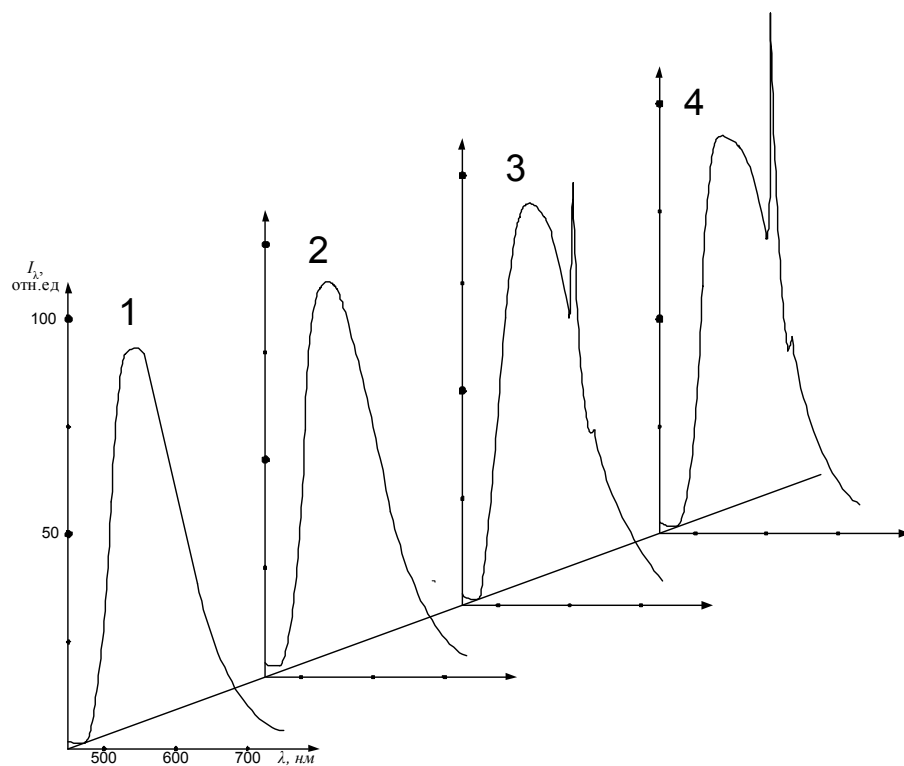


Рис. 5.1. Спектры излучения образцов ИАГ:Ce,Pr: 1) 0; 2) $1 \cdot 10^{-5}$; 3) $1 \cdot 10^{-3}$; 4) $1 \cdot 10^{-2}$ ат. %

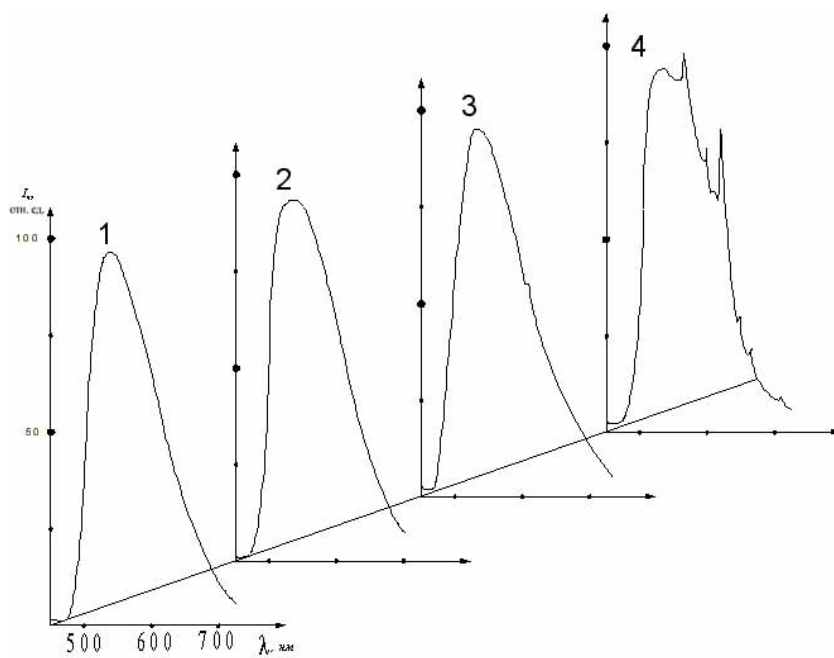


Рис. 5.2. Спектры излучения образцов ИАГ:Ce,Sm: 1) 0; 2) $1 \cdot 10^{-5}$; 3) $1 \cdot 10^{-3}$; 4) $1 \cdot 10^{-2}$ ат. %

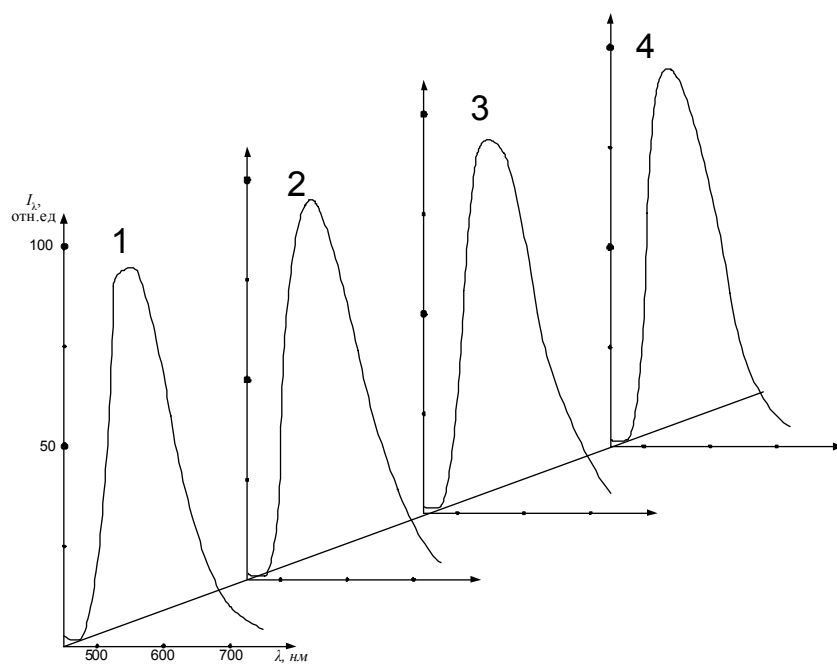


Рис. 5.3. Спектры излучения образцов ИАГ:Ce,Dy: 1) 0; 2) $1 \cdot 10^{-5}$; 3) $1 \cdot 10^{-3}$; 4) $1 \cdot 10^{-2}$ ат. %

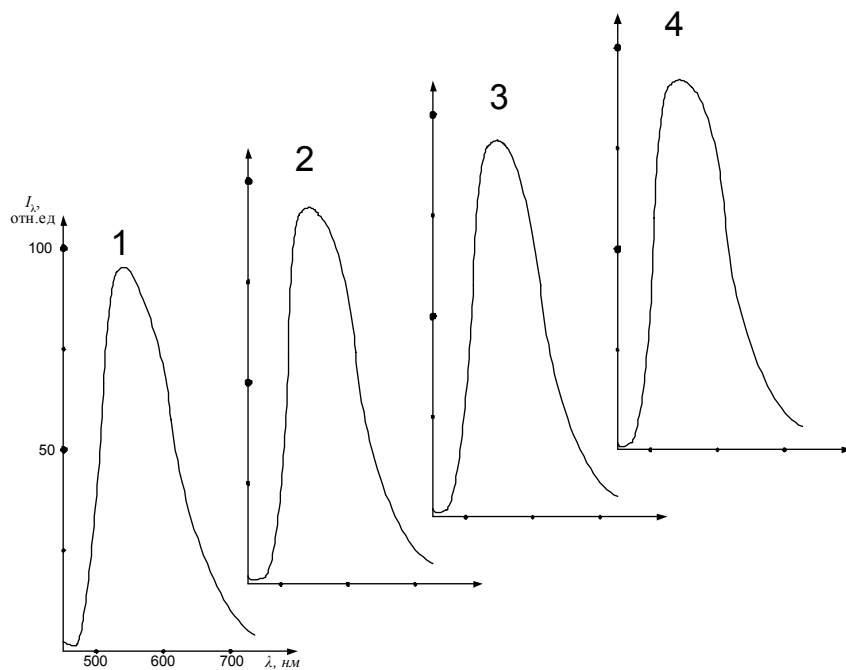


Рис. 5.4. Спектры излучения образцов ИАГ:Ce,Tb: 1) 0; 2) $1 \cdot 10^{-5}$; 3) $1 \cdot 10^{-3}$; 4) $1 \cdot 10^{-2}$ ат. %

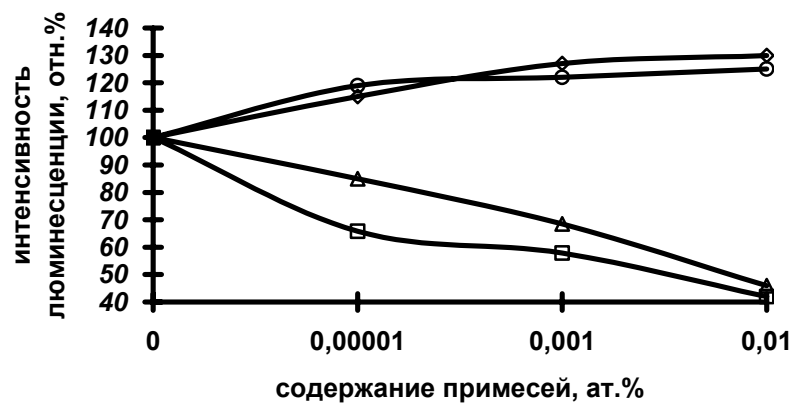


Рис. 5.5. Зависимость изменения интенсивности люминесценции церия от концентрации примесей в ИАГ: Δ - Sm^{+3} , \square - Pr^{+3} , \diamond - Dy^{+3} , \circ - Tb^{+3}

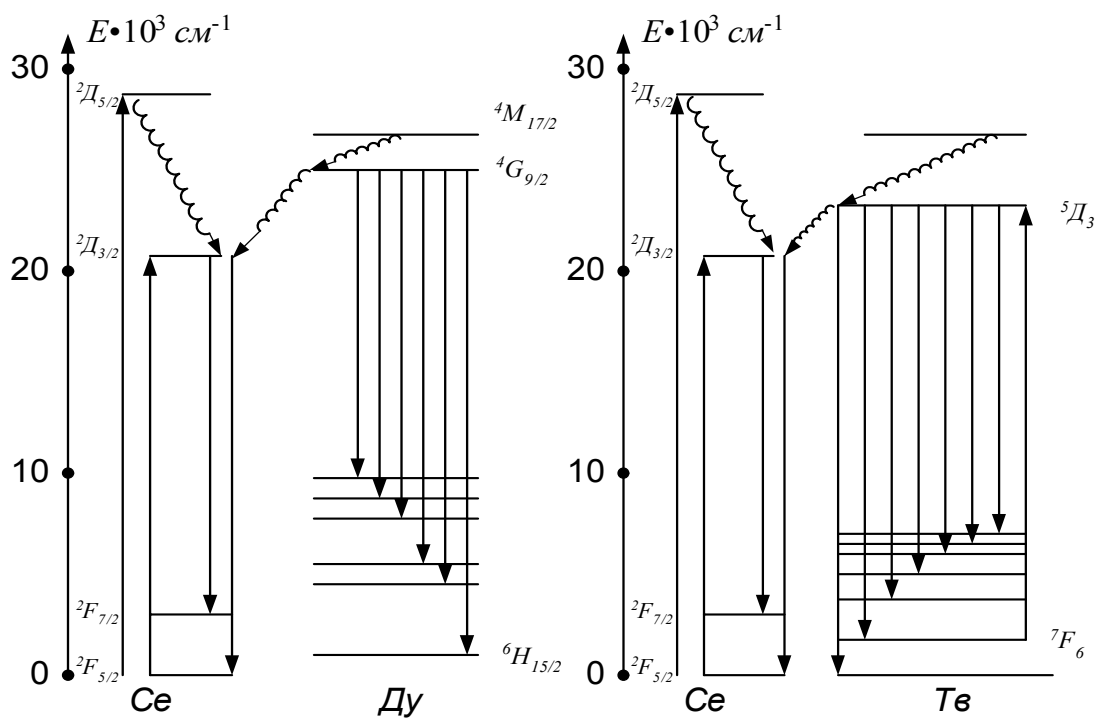
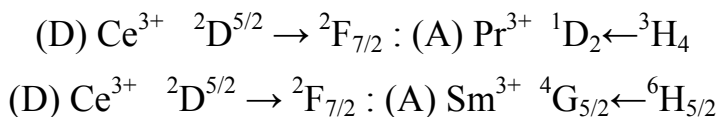


Рис. 5.6 Схема передачи энергии от ионов Dy^{+3} (а) и Tb^{+3} (б) к Ce^{3+} в ИАГ

Как видно из рис.5.5 наибольшее тушение люминесценции ионов Ce^{3+} наблюдается в случае Pr^{3+} . Тушение люминесценции Ce^{3+} ионами Sm^{3+} и Pr^{3+} может быть объяснено передачей энергии от иона- донора к иону- акцептору, например,



Меньшую степень тушения люминесценции церия ионами самария можно объяснить меньшей возможностью резонансного обмена энергии между данными ионами.

Ионы Dy^{+3} и Tb^{+3} оказывают сенсibiliзирующее действие на ионы церия в ИАГ (рис. 5.5). Предполагаемый процесс передачи энергии от ионов Dy^{+3} и Tb^{+3} представлен на рис. 5.6.

Как видно из рисунка, энергия с излучательных уровней Dy^{+3} и Tb^{+3} передаётся $\ ^2\text{D}_{3/2}$ уровню иона Ce^{3+} .

Следовательно, полученные результаты показали, что ионы тербия и диспрозия выступают для ионов церия в ИАГ как сенсibiliзаторы, поэтому при синтезе ИАГ:Се для повышения интенсивности люминесценции в качестве сенсibiliзаторов можно использовать диспрозий и тербий. Ионы самария и празеодима тушат люминесценцию церия, поэтому при синтезе люминофоров ИАГ:Се необходимо проверять сырьё на отсутствие этих примесей.

Выводы к главе 5

1. Установлено, что ионы самария и празеодима являются тушителями люминесценции церия в ИАГ. Наибольшее тушение люминесценции ионов Ce^{3+} наблюдается в случае Pr^{3+} .
2. Тушение люминесценции Ce^{3+} ионами Sm^{3+} и Pr^{3+} может быть объяснено передачей энергии от иона-донора к иону-акцептору. Меньшая степень тушения люминесценции церия ионами самария объясняется меньшей возможностью резонансного обмена энергии между данными ионами.
3. Показано, что ионы диспрозия и тербия выступают как сенситизаторы для ионов церия в ИАГ.
4. Предложена схема передачи энергии с излучательных уровней Dy^{+3} и Tb^{+3} на $^2\text{D}_{3/2}$ уровень иона Ce^{3+} .

ГЛАВА 6

Анализ полученных результатов с позиций кристаллохимии

Анализ полученных результатов исследования невозможно объяснить без учёта кристаллохимических параметров гранатов. Специальных методов исследования (например, рентгеноструктурных измерений, γ -резонансной спектроскопии) в нашем распоряжении не было, поэтому трактовку полученных экспериментальных данных делали на основе результатов измерений «а», теоретических расчётов и анализа результатов, полученных в работах [66,70], где исследования проводили на монокристаллах, выращенных методом Чохральского.

Сопоставление данных по спектральным характеристикам в полученных системах гранатов (табл. 6.1) позволяет сделать вывод, что в системах $Gd_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}$, $Y_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}$, $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$, $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ наблюдаются аналогичные изменения в спектрах излучения и возбуждения, что объясняется уменьшением влияния кристаллического поля. При этом происходит увеличение параметра решётки и уменьшение энергии кристаллической решётки. Сдвиг полос излучения и возбуждения в длинноволновую область наблюдается для систем $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$ и $Y_3Al_{5-x-y}Si_xMg_yO_{12}$, при этом наблюдается различие в изменении энергии кристаллической решётки: в $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$ – уменьшение $E_{кр.реш}$, а в $Y_3Al_{5-x-y}Si_xMg_yO_{12}$ – увеличение $E_{кр.реш}$. Параметр решётки в обеих системах увеличивается.

Данные изменения можно объяснить, принимая во внимание кристаллохимические особенности соединений со структурой граната. Так как в структуре гранатов наблюдается взаимное влияние полиэдров, необходимо учитывать изменения, происходящие во всех полиэдрах, а именно изменение межатомных расстояний. В структуре граната додекаэдр имеет общие рёбра связь О-О с двумя тетраэдрами, четырьмя октаэдрами и четырьмя другими додекаэдрами.

Таблица 6.1

**Характер изменений в гранатах, происходящих при замещении
элементов**

<i>Система</i>	Смещение полос излучения и возбуждения $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Изменение силы крист.поля Dq , см ⁻¹	Изменение параметра решётки a , Å	Изменение энергии крист.реш. $E_{\text{кр.реш.}}$, кДж/моль
$Gd_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \rightarrow$	$Dq \uparrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$Y_3Al_{5-x-y}Si_xMg_yO_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \rightarrow$	$Dq \uparrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \uparrow$

Исходя из того, что ионы активатора находятся в додекаэдрической позиции, а величина энергетического зазора 4f-5d прямо пропорциональна силе кристаллического поля, которая в свою очередь обратно пропорциональна d_{80} , необходимо рассмотреть какая из подрешёток граната будет оказывать большее влияние на додекаэдр.

На рис. 6.1 приведена структура граната, где показаны межатомные расстояния: d_{40} , d_{60} , d_{80} - расстояния катион-анион в тетраэдре, октаэдре и додекаэдре соответственно, d_{48} -общее ребро тетраэдра с додекаэдром, d_{68} -общее ребро октаэдра с додекаэдром, d_{41} - свободное ребро анион-анион в тетраэдре, d_{61} - свободное ребро анион-анион в октаэдре.

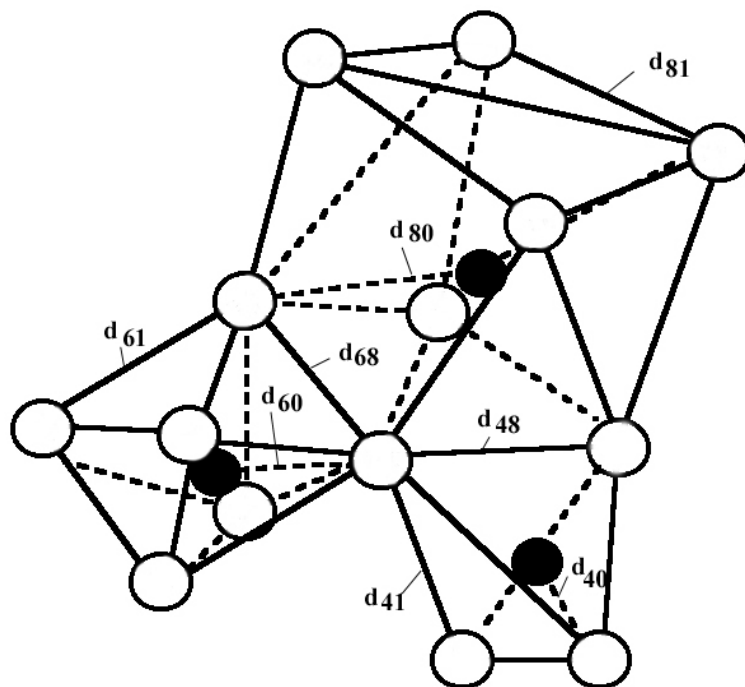


Рис 6.1. Фрагмент кристаллической решётки граната

При изменении среднего радиуса в одной позиции, происходит изменение межатомных расстояний во всех трёх полиэдрах. Как было показано выше все гранаты $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ подразделяют на три группы: I группа $A=\text{const}$, $B=\text{var}$, $C=\text{const}$; II группа- $A=\text{const}$, $B=\text{const}$, $C=\text{var}$; III группа- $A=\text{var}$, $B=\text{const}$, $C=\text{const}$. Данная классификация не совсем применима к нашим системам, так как замещение в нашем случае происходит в двух подрешётках: октаэдрической и тетраэдрической. В выбранных группах соединений при увеличении радиуса замещающего катиона «нормированные по параметру ячейки» межатомные расстояния изменяются следующим образом [70]:

$$d_{40}^H = -K_1 d_{60}^H + K_2$$

$$d_{80}^H = -K_3 d_{60}^H + K_4 \text{ для I группы,}$$

$$d_{60}^H = -K_5 d_{40}^H + K_6$$

$$d_{80}^H = -K_7 d_{40}^H + K_8 \text{ для II группы,}$$

$$d_{40}^H = -K_9 d_{80}^H + K_{10}$$

$$d_{60}^H = -K_{11} d_{80}^H + K_{12} \text{ для III группы соединений.}$$

K_{ij} - коэффициент подобия.

В случае ненормированных межатомных расстояний необходимо правую и левую части равенств умножить на параметр ячейки. В таком случае для каждой пары соединений (или для двух составов твёрдых растворов) получим:

$$d_{40}' = -K_1 d_{60}' + K_2 a_1 \quad d_{40}'' = -K_1 d_{60}'' + K_2 a_2$$

$$d_{80}' = -K_3 d_{60}' + K_4 a_1 \quad d_{80}'' = -K_3 d_{60}'' + K_4 a_2$$

если $d_{40}'' > d_{40}'$ и $d_{80}'' > d_{80}'$, то

$$a_2 - a_1 > K_1 / K_2 (d_{60}'' - d_{60}') \text{ для тетраэдра (1.1)}$$

$$a_2 - a_1 > K_3 / K_4 (d_{60}'' - d_{60}') \text{ для додекаэдра (1.2)}$$

С учётом этого имеем для I группы соединений:

$$d_{60}' = -K_5 d_{40}' + K_6 a_1 \quad d_{60}'' = -K_5 d_{40}'' + K_6 a_2$$

$$d_{80}' = -K_7 d_{40}' + K_8 a_1 \quad d_{80}'' = -K_7 d_{40}'' + K_8 a_2$$

если $d_{60}'' > d_{60}'$ и $d_{80}'' > d_{80}'$, то

$$a_2 - a_1 > K_5/K_6(d_{40}'' - d_{40}') \text{ для октаэдра (2.1)}$$

$$a_2 - a_1 > K_7/K_8(d_{40}'' - d_{40}') \text{ для додекаэдра (2.2)}$$

для II группы соединений.

$$d_{40}' = -K_9 d_{80}' + K_{10} a_1 \quad d_{40}'' = -K_9 d_{80}'' + K_{10} a_2$$

$$d_{60}' = -K_{11} d_{80}' + K_{12} a_1 \quad d_{60}'' = -K_{11} d_{80}'' + K_{12} a_2$$

если $d_{40}'' > d_{40}'$ и $d_{60}'' > d_{60}'$, то

$$a_2 - a_1 > K_9/K_{10}(d_{80}'' - d_{80}') \text{ для тетраэдра (3.1)}$$

$$a_2 - a_1 > K_{11}/K_{12}(d_{80}'' - d_{80}') \text{ для октаэдра (3.2)}$$

для III группы соединений.

$$K_1/K_2=2,30; K_3/K_4=1,40; K_5/K_6=2,37; K_7/K_8=1,67; K_9/K_{10}=2,56; K_{11}/K_{12}=1,48.$$

Данные неравенства приложимы к гранатым системам, в которых происходит замещение только в одной из трёх катионных подрешёток.

Расчёты по данным формулам показывают, что при замещении элемента в одной кристаллографической позиции происходят изменения в трёх катионных подрешётках граната. При этом наблюдаются следующие закономерности: при замещении иттрия гадолинием в системе $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$ с увеличением x увеличивается радиус додекаэдрической позиции r^{VIII} :

$$r^{VIII} = (3-x) \cdot r^{VIII}_Y + x \cdot r^{VIII}_{Gd} / 3, \quad r^{VIII}_Y = 1,015 \text{ \AA}, \quad r^{VIII}_{Gd} = 1,06 \text{ \AA} [130]$$

и, следовательно, увеличивается расстояния d_{80} , d_{60} , d_{40} , согласно уравнениям 3.1 и 3.2.

В системах $\mathcal{E}_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$, где $\mathcal{E}=Y$ или Gd с увеличением x увеличивается радиус октаэдрической позиции r^{VI} :

$$r^{VI} = (x \cdot r^{VI}_{Sc} + (2-x) \cdot r^{VI}_{Al}) / 2, \quad r^{VI}_{Sc} = 0,730 \text{ \AA}, \quad r^{VI}_{Al} = 0,530 \text{ \AA} [130],$$

и следовательно, увеличиваются расстояния d_{80} , d_{60} и уменьшается расстояние d_{40} , что следует из неравенств 1.1 и 1.2. Известно, что в гадолиниевых гранатах содержание скандия выше, чем в иттриевых гранатах из-за большего радиуса гадолиния по сравнению с иттрием, поэтому аналогичные изменения наблюдаются и при замещении алюминия на галлий в октаэдрической позиции. При внедрении галлия в тетраэдры будет

увеличиваться r^{IV} , так как $r^{IV}_{Ga} > r^{IV}_{Al}$. При этом будут увеличиваться расстояния d_{80} , d_{60} , d_{40} . Из всего этого следует, что нельзя сделать вывод о причине изменений спектральных характеристик гранатов, принимая во внимание характер изменений, происходящих только при замещении в одной катионной позиции граната. В работе [66] указывается о необходимости соотнесения данных неравенств со спектральными характеристиками.

Вхождение скандия и галлия вызывают уменьшение силы кристаллического поля, что находит выражение в сдвиге полос люминесценции в более коротковолновую область. Скандий при содержании до 40% замещает алюминий только в октаэдрической позиции, при содержании скандия свыше 35-40% может происходить вхождение скандия в додекаэдр. Маловероятно, но возможно вхождение скандия в тетраэдрические узлы алюминия, как наблюдалось в [124]. Замещение алюминия галлием идёт в двух позициях: с тетраэдрической и октаэдрической координацией по кислороду. Теоретически возможно вхождение небольшого количества ионов галлия в подрешётку иттрия или гадолиния. Следовательно, можно заключить, что введение скандия и галлия в решётку граната должно приводить к аналогичным изменениям, что и наблюдается в наших экспериментах. Введение галлия приводит к тому, что радиусы октаэдрической r^{VI} и тетраэдрической r^{IV} позиций увеличиваются. Вследствие чего увеличиваются расстояния d_{80} , d_{60} , d_{40} , как следует из неравенств 1.1, 1.2 и 2.1, 2.2. Если исходить из возможности замещения галлия и скандия в додекаэдрическом узле, то из-за уменьшения r^{VIII} , будет уменьшаться расстояние d_{80} . Таки образом, при введении в структуру граната галлия и скандия будут происходить аналогичные изменения: увеличение радиуса тетраэдра, увеличение радиуса октаэдра, уменьшение радиуса додекаэдра. Вследствие этого, на основании неравенств 1.1, 1.2, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2 расстояния d_{80} будет уменьшаться, d_{60} -увеличиваться, d_{40} -увеличиваться. Следовательно, при вхождении в решётку граната иона с большим радиусом, чем у алюминия, но меньшим, чем у

атома в додекаэдрической позиции происходит уменьшение межатомного расстояния d_{80} , из-за чего наблюдается уменьшение влияния кристаллического поля на ионы Ce^{3+} и, следовательно, сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ (возбуждения/излучения) в коротковолновую область спектра.

Изменения, происходящие в системе $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ можно объяснить, тем, что при вхождении гадолиния радиус додекаэдрической позиции увеличивается, как показано выше, но необходимо отметить, что радиус октаэдрической позиции также увеличится из-за возможного вхождения ионов гадолиния в октаэдр. В этом случае расстояния d_{80} будет увеличиваться, d_{60} - увеличиваться, d_{40} - уменьшаться, согласно неравенствам 3.1 и 3.2. Вследствие чего наблюдается увеличение силы кристаллического поля, что проявляется в длинноволновом сдвиге полос люминесценции и увеличении расстояния между максимумами полос возбуждения.

Аналогичные изменения наблюдаются и в системе $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{Mg}_y\text{O}_{12}$, что не совсем ясно. Можно проследить некоторую аналогию с галлием и скандием, которые замещают ионы алюминия. Магний также имеет больший ионный радиус и встраивается в октаэдрические узлы граната, при этом как показывают расчёты, аналогично Ga и Sc увеличивается радиус октаэдрической позиции, вследствие чего увеличиваются расстояния d_{60} и d_{80} , уменьшается $-d_{40}$. Но в отличие от Ga и Sc $r_{\text{Si}}^{\text{IV}} < r_{\text{Al}}^{\text{IV}}$. Поэтому расстояния d_{40} уменьшится, d_{60} – увеличится, d_{80} - увеличится. Следствием чего является усиление влияния кристаллического поля на внешние оболочки ионов Ce^{3+} . В работе [66] указывается о связи тетраэдров и додекаэдров между собой, поэтому можно утверждать, что изменение в тетраэдрической позиции оказывает большее влияние, чем в октаэдрической. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в системе $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{Mg}_y\text{O}_{12}$ не происходит вхождения ионов Mg в додекаэдрические узлы граната. Вероятно, это связано с электронным строением магния и тем, что он в отличие от Y , Ga и Sc имеет заряд +2. Электронеutralность в этом случае обусловлена одновременным

присутствием в подрешётке граната ионов Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} . Таким образом, представления о взаимном влиянии полиэдров в структуре граната позволяют объяснить изменение спектральных характеристик люминофоров при изменении химического состава матрицы.

Выводы к главе 6

1. На основании взаимосвязи полиэдров в структуре граната обоснованы полученные экспериментальные данные.
2. Показано, что при вхождении в решётку граната иона с большим радиусом, чем у алюминия, но меньшим, чем у атома в додекаэдрической позиции происходит уменьшение межатомного расстояния d_{80} , вследствие чего уменьшается воздействие кристаллического поля на ионы Ce^{3+} .
3. Установлено, что наибольшее влияние на спектральные характеристики гранатов оказывает замещение элементов в тетраэдрической позиции граната (уменьшение расстояния d_{40}).

Основные выводы

1. В результате исследований изучено влияние качественного (замена иттрия ионами гадолиния, алюминия ионами галлия, скандия, магния-кремния, введение соактиваторов и минерализаторов) и количественного состава исходной шихты и способов синтеза люминофора (твёрдофазный синтез, метод совместного осаждения гидроксидов, метод горения) на светотехнические характеристики ИАГ:Се.
2. Разработана технология получения люминофора со структурой граната с заданными свойствами для применения их в СИД белого цвета свечения.
3. Методом горения получен люминофор с оптимальным диапазоном размеров частиц и высоким квантовым выходом. Определена оптимальная температура инициации для синтеза гранатов методом горения, равная 600 °С. Установлено, что оптимальным горючим для синтеза гранатных соединений методом горения является смесь глицина и карбамида в соотношении 1:1.
4. Разработан состав $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ с жёлто-оранжевой люминесценцией без применения гадолиния, что позволяет удешевить люминофор и расширить область цветовых температур белого СИД в сравнении с редкоземельным гранатом ГАГ:Се
5. Показано, что квантовый выход фотолюминесценции ИАГ:Се при возбуждении светом синего СИД практически не зависит от размера частиц и определяется размерами областей когерентного рассеяния (ОКР).
6. Установлено сенсibiliзирующее действие ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} на люминесценцию ионов Ce^{3+} в ИАГ при возбуждении светом в диапазоне 430-475 нм.
7. На основании представлений о взаимном влиянии полиэдров в структуре граната объяснены изменения спектральных характеристик люминофоров при изменении химического состава матрицы. Показано, что вследствие большей связи тетраэдров и додекаэдров между собой, замещение в тетраэдрической позиции граната имеет большее влияние на ионы активатора, занимающего додекаэдрические узлы, чем замещение в узлах с октаэдрической координацией кислорода.

Список литературы

1. Берг А., Дин П. Светодиоды. М.: Мир - 1979. - 686 с.
2. Lorenz M. R. et al. Preparation and properties of solution-grow epitaxial p-n- functions in GaP //J.Appl.Phys.,1966. – V.37. - № 11. - P.4049-4102.
3. Грачёв В. М. Высокоэффективные диодные источники красного излучения из GaP //Физика и техника полупроводников, 1968. – Т.2. - №7. - С.1055-1057.
4. Lorimor O. G. et al. Very high efficiency GaP green light- emitting diodes // J/ Electrochem. Soc.,1975. – V.122. -№ 3. - P.407-412.
5. Iwamoto M. et al. High- efficiency GaP green LED's with double n-LPE layers //Jap. J. Appl. Phys., 1980. - V.19. - № 11. - P.2157-2163.
6. Вишневская В. И. Высокоэффективные светоизлучающие диоды зелёного и жёлтого свечения на основе жидкофазных GaP p-n- структур// Электронная техника, 1980. - №6.- С.60-64.
7. Алфёров Ж.И. Высокоэффективные светодиоды в красной области спектра на основе гетеропереходов в системе AlAs-GaAs //Физика и техника полупроводников,1972.- Т.6. - №11. - С.2289-2291.
8. Галченков Д.В. Гетеросветодиоды красного цвета свечения на основе твёрдых растворов $Ga_{1-x}Al_xAs$ с внешним квантовым выходом 4 % //Письма в ЖТФ, 1977. –Т.3. - №15. - С.734-741.
9. Коган Л.М. Полупроводниковые светоизлучающие диоды. М.: Энергоатомиздат, 1983. - 208с.
10. Nakamura S. et al. Super bright green InGaN single quantum-well-structure light emitting diodes //J. Appl. Phys., 1995. - V.34. - №108. - P.1332-1335.
11. White light LED's in the spotlight //Compound semiconductor, 1999. – №1-2. - P.30-32.
12. Nakamura S.et al. The blue laser diode: GaN laser light emitters. Berlin: Springer-Verlag, 1997. - 330 p.

13. Keiht M.L., Roy R. //Amer. Mineralogist, 1954. - V.39. - №1-2. - P.1.
14. Warshaw I., Roy R. //J. Amer.Ceram. Soc., 1959. - V.42. - №9. - P.43.
15. Торопов Н.А., Бондарь И.А., Галахов Ф.Я., Никогосян Х.С.,
Виноградова Н.В. Фазовые равновесия в системе окись иттрия-
глинозём // Изв. АН СССР. Серия химическая, 1964. - №7. -С.1158-
1162.
16. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами
элементов
I- III групп /Ред. Л.М. Ковба и П.А. Арсеньев. Сер. «Химия редких
элементов». - М.: Наука, 1983. - 280 с.
17. Gilleo M.A., Geller S. Magnetic and crystal graphic properties of
substituted
yttrium-iron garnet $3 Y_2O_3 - xM_2O_3 - (5-x)Fe_2O_3$ //Phys. Rev., - 1958. -
V.110. -№1. - P.73-78.
18. Yoder M.A., Keiht M.L. //Amer. Mineralogist, 1951. - V.36. -№5. -
P.519.
19. Глушкова В.Б., Кржижановская В.А., Егорова О.Н., Удалов Ю.П.,
Качалова В.П. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия //Изв.
АН СССР. Неорганические материалы, 1983. – Т.19. - №1.- С.95-
99.
20. Gurtis C.E., Jonson J.R. //J. Amer.Ceram. Soc., 1957. – V.40. -№1. -P.15.
21. Aldred F.U., White A.E. //Trans. Brit. Ceram. Soc., 1959. - V.58. -№4. –
P.199.
22. Shneider S. J., Roth R.S., Warind I.L. //J. Res. Nat. Bur. Stand., 1961. –
V.65A. - №4. - S.345.
23. Тресвятский С.Г., Кушаковский В.И., Белеванцев В.С. //Атомная
энергия, 1960. - Т.9. - №9. - С.219-222.
24. Будников П.Н., Кушаковский В.И., Белеванцев В.С. Изучение систем
 $Gd_2O_3 - Al_2O_3$ и $Sm_2O_3 - Al_2O_3$ // ДАН СССР, 1965. – Т.165. -№5. –
С.1075- 1077.

25. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Синтез и свойства моноалюминатов редкоземельных элементов //Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965. – Т.1. - №9. - С.1568-1561.
26. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system Al_2O_3 - Gd_2O_3 of high temperatures //J.Ceram.Soc.Jap., 1977. - V.85. - P.543-548.
27. Бондарь И.А., Ширвинская А.К., Попова В.Ф. Термическая устойчивость ортоалюминатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы //Доклады АН СССР, 1979. - Т.249. - №2. - С.1132-1136.
28. Allibert M., Chatillon C., Mareschal I., Lissalde F //J. Cryst. Growth, 1974.- V.23. -№4. - P.289-294.
29. Бондарь И.А., Дегтерёва В.Л., Цейтлин П.А. Фазовые равновесия в системе Gd_2O_3 - Ga_2O_3 //Журнал неорганической химии, 1988. - Т.33. – №12. - С. 3152-3156.
30. Nicolas I., Coutures I., Boudot B. //J. Solid State Chem., 1984. - V.52. - №2. – P.101.
31. Mizuno M., Yamada T. Phase diagram of the system Ga_2O_3 - Gd_2O_3 of high temperatures //J. Ceram . Soc. Japan., 1985. - V.93. - №11. - P.686.
32. Di Guiseppe M.M., Solid S.L., Wender W.M. //J. Cryst. Growth., 1980.- V. 49. - №4. - P.746.
33. Brandle C.D., Stenfink H. The crystal structure of $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ //Inorg.Chem., 1969. - V.8. - №6. - P.1320-1324.
34. Торопов Н.А. Диаграммы состояний силикатных систем. М.: Наука, 1965. вып.1.
35. Трофимов А.К., Савинова И.Р. Исследование реакций в твёрдых фазах в системах Y_2O_3 - Ga_2O_3 и Y_2O_3 - Al_2O_3 с помощью спектров люминесценции европия //ЖНХ, 1970.- т.15. - №11.- С.2994-2997.
36. Ефремов В.А., Захаров Н.Д., Кузьмичёва Г.М., Мухин Б.В. Иттрий-скандий-галлиевый гранат– кристаллическая структура //Журнал неорганической химии, 1993. - Т.38. - №2. - С.220-225.
37. Заявка Японии №23353, 1984.

38. Yoder H. S., Keith M.L. //Amer. Mineralogist, 1952. - V.36. -№6. P.1598.
39. Леонидов И.А. Химия образования кальций-ванадий-феррограната // Журнал неорганической химии, 1983. – Т.19. - №2. - С.2212-2215.
40. Nakatsuka A., Yoshiase A., Yamanaka T. Cation distribution and crystal chemistry of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) garnet solid solution //Acta Crystallogr.B., 1999. V.55. - №3. - P. 266-272.
41. Заявка Германии №199511790, 2001.
42. Зиновьев С.Ю., Кузьмичёва Г.М., Козликин С.Н. Особенности поведения твёрдых растворов редкоземельных галлиевых гранатов, содержащих скандий //Журнал неорганической химии, 1990. – Т.35. - №9. - С. 2197-2204.
43. Петров А.Н., Остроушко А.А. Фазовые превращения, сопровождающие синтез ферро-ванадиевых гранатов // Журнал неорганической химии, 1985. – Т.30. - №10. - С. 2638-2641.
44. Нейман А.Я., Ткаченко Е.В., Квичко Л.А., Коток Л.А. Условия и макромеханизм твёрдофазного синтеза алюминатов иттрия //Журнал неорганической химии, 1980. -Т.25. - №9. - С.2340-2345.
45. Guo X., Sakurai K. Formation of yttrium aluminium perovskite and garnet by mechanical solid-state reaction //Jpn.J.Apl.Phys., 2000. - V.39. - Pt.1. - №3. -P.1230-1234.
46. Патент США №4762639, 1988.
47. Ming Chen, Teng-Chen S.C., Yu Chao Jung. Preparation and charakterisation of garnet phospor nanoparticles derived from oxalate coprecipitation //Journal of Solid State Chemistry, 1999. – V.144. - P.437-441.
48. Глушкова В.Б., Зиновьев С.Ю. Синтез алюмогранатов РЗЭ и иттрия при совместном осаждении гидроксидов //Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1986. – Т.22. - №7. - С.1219-1222.
49. Патент США №3657140, 1972.

50. Tien T.Y., Gibbons E.F., DeLosh R.G. Ce^{3+} activated and some of its solid solutins //J.Electrochem.Soc., 1973. - V.120. - №2. - P.278-281.
51. Чалый В.П., Полянецкая С.П. Условия и механизмы образования галлата-граната иттрия //Украинский химический журнал, 1981. – Т.47. - №9. – С.660-662.
52. Park C.H., Park S.J., Byung-Yong Y.VUV excitation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Tb}$ phosphor prepared by a sol-gel process// J. Mater. Sci, Lett., 2000. - V.19. - №4. - P.335-338.
53. C.J. Young, D. Ravichandran, S.M. Beomguist, D. Morton. Alkoxy sol-gel derived $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}\cdot\text{Tb}_x$ thin films as efficient cathodoluminescent phosphors //Appl. Phys. Lett., 2001. - V.78. - №24. - P.3800-3802.
54. Ruan Shen-Kang, Zhou Jian Guo, Zhong Ai-Min Syntesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - Eu^{3+} phosphor by sol-gel metod and its luminescence behavior //Journal of Alloys and Compounds, 1998. - V.275-277. - P.72-75.
55. Vaqueiro P., Lopez-Quintella M.A. Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process//J. Mater. Chem., 1998. - V.8 - №1. - P.161-163.
56. Yan M.T., Huo T.C.D., Ling H.C. Preparation of based phosphor powders //J.Electrochem.Soc., 1987 - V.134. - №2. - P.493-498.
57. Shea L.E., McKittrick J., Lopez O.A Syntesis of red- emitting small particle size luminescent oxides using an optimized combustion //J. Amer.Ceram. Soc., 1996. - V.79. - №12. - P.3257-3265.
58. Kingsley J., Suresh K., Patil K.C. Combustion synthesis of fine particle rare eart ortoaluminates and yttrium alumium garnet //J.Solid State Chem., 1990. - V.87. – P.835-842.
59. Вест А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения. Часть 1.М.:Мир, 1988.- 556 с.
60. Морозова А.П., Лукин Е. С., Ефимовская Т.В., Смоля А.В., Пантелеева И.Ф. Синтез алюмоиттриевого граната //Стекло и керамика, 1978. - №3.- С.25-27.
61. Naka S., Takenaka S., Sekya T., Noola T. //J.Chem. Soc. Japan. Industr.

- Chem. Sect., 1966. - V.69. - №6. - P.1112.
62. K. Ohno, T. Abe. The synthesis and particle-growth mechanism of bright green phosphor: YAG:Tb//Electrochem. Soc. 1994.V. 141. №5.
63. Geller S. Crystal chemistry of the garnets //Z. Kristallographic, 1967. - V.125. - №1-6. - P.1-47.
64. Мень А.Н., Богданович М.В., Воробьёв Ю.П. и др. Состав-дефектность-свойство твёрдых фаз. Метод кластерных компонентов. - М.: Наука, 1977. - С.88-98.
65. Минков Б.И. Влияние ионизирующих излучений на оптические и лазерные свойства монокристаллов ИАГ:Nd. - М.: НИИТЭХИМ, 1985. -87 с.
66. Кузьмичёва Г.М., Мухин Б.В., Жариков Е.В. Кристаллохимический анализ структурных особенностей гранатов //Перспективные материалы, 1997. - №3. - С.41-53.
67. Морозова Л.Г., Феофилов П.П. Люминесцентное и рентгеноструктурное исследование системы $3Y_2O_3-(5-x)Ga_2O_3-xSc_2O_3$ //Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1968. – Т.4. - №10. – С.1738-1743.
68. Беляев Л.М., Любутин И.С., Милль Б.В. Катионное распределение в системе гранатов $Ca_3In_2Sn_xGe_{3-x}O_{12}$ по данным γ - резонансной спектроскопии // Кристаллография, 1970. – Т.15. - №1. - С. 174-175.
69. Недилько О.А. Изоморфное замещение в иттриево-алюминиевом гранате //Украинский химический журнал, 1985. – Т.51. - №9. – С.899- 901.
70. Кузьмичёва Г.М, Козликин С.Н. Кристаллохимический анализ образования твёрдых растворов на основе соединений со структурой граната //Журнал неорганической химии, 1989. – Т.34. - №3. - С.576-580.
71. Ефиценко П.Ю., Касперович В.С., Кулешов А.А., Чарная Е.В. Исследование порядка в твёрдых растворах $Y_xLu_{3-x}Al_5O_{12}$ методами

- ЯМР//Физика твёрдого тела, 1989. – Т.31. - №9. – С.170-173.
72. Stroka B., Holst P., Tolksdorf W. An empirical formula for the calculation of lattice constants of oxide garnets based on substituted yttrium and gadolinium iron garnets // Phillips J. Res., 1978. - V. 33. - №3. -P.186-202.
73. Hirai H., Nakazawa H.// Amer. Mineralogist, 1986. - V.71. -№.11. – P.1210.
74. Takeuchi Y., Haga N. //Proc.Jpn.Acad., 1976. - V.52. -№.3. - P.228.
75. Geller S., Espinosa G.P., Fullmer L.D., Crandale P. Termal expansion of some garnets //Mat. Res. Bull., 1972. - V.7. - №11. - P.1219-1224.
76. Петросян А.Г., Ширинян Г.О. Особенности кристаллизации редкоземельных алюминиевых гранатов из нестехиометрических расплавов //Неорганические материалы, 1993. – Т.29. - №2. - С.258-261.
77. Brown K.R. Segregation in Yttrium Aluminum garnet: I. Experimental determination //J.Am.Ceram.Soc., 1999. - V.82. - №9. -P.2423-2430.
78. Кузьмичёва Г.М., Козликин С.Н., Жариков Е.В., Калитин С.П., Осико В.В. Точечные дефекты в гадолиний-галлиевом гранате //Журнал неорганической химии, 1988. – Т.33. -№9. - С. 2200-2203.
79. Воробьёв Ю.П., Карбань О.В. Дефекты оксидных кристаллов //Журнал неорганической химии, 2002. – Т.47. - №5. – С.738-747.
80. Kitamura R., Miyazawa Y., Mori Y., Kitamura S. // J. Cryst. Growth., 1983– V.64. - P. 207.
81. Cockayne B., Roslington I.M., Vere A.M. Macroscopic strain in faceted regions of garnet crystal // J. Mat. Sci., 1973. - V.8. - P. 382-384.
82. Зоренко Ю.В., Пашковский М.В., Батенчук М.М., Лимаренко Л.Н., Назар И.В. Антиузельные дефекты в люминесценции кристаллофосфоров со структурой граната //Оптика и спектроскопия, 1996. – Т.80. - №5. - С.776-780.
83. Ашуров М.Х., Воронько Ю.К., Осико В.В., Соболев А.А. Спектроскопические исследования структурной неупорядоченности

- кристаллов гранатов с примесью редкоземельных элементов. Сб. ст. Спектроскопия кристаллов. Под ред. Феофилова П. Л. М., 1978. – С.71-83.
84. Воронько Ю.К., Соболев А.А. ЯМР ^{27}Al в смешанных гранатах $\text{Y}_x\text{Er}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ // Тр. ФИАН, 1977.- Т.98.- С.41-77.
85. Воробьев Ю.П., Гончаров О.Ю. Дефекты лазерных кристаллов редкоземельных алюмо- и галлогранатов //Неорганические материалы, 1994. -Т.30. - №12. - С.1576-1583.
86. Карбань О.В., Иванов С.Н.,Саламатов Е.И., Быстров С.Г. Структурные особенности твердых растворов $\text{Y}_{3-x}\text{R}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ //Неорганические материалы, 2001. –Т.37. - №7. – С.841-848.
87. Батенчук М.М. Двухфононное ИК-поглощение в монокристаллах $\text{A}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}$) и AWO_4 ($\text{A}=\text{Gd}, \text{Zn}$)/Украинский физический журнал, 1986.-Т.31.-№2.- С.199-205)
88. Kuklja Maija M. Defect in yttrium alumium perovskite and garnet crystal: atomistic study //S.Phys.: Condens.Matter., 2000. - V.12. - №13. - P.2953-2967.
89. Ильмас Э.Р., Кузнецов А.И. УФ- люминесценция неактивированного ИАГ //Физика твердого тела, 1972. - Т.14. - №5. - С.1464-1468.
90. Роозе Н.С., Анисимов Н.А. Люминесценция $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ //Оптика и спектроскопия,1975. – Т.38. - №3.- С.627-629.
91. Кузнецов А.И., Намозов Б.Р., Мюрк В.В. Релаксированные электронные возбуждения в Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO //Физика твердого тела, 1985, - Т.27.- №10. - С.3030-3037.
92. Vakhidov Sh.A., Rokov A.F. Radition stimulated recombination processes in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals //Phys. Stat. Sol.(a)., 1983. - V.80. - №2. - P.175-178.
93. Андрийчук А.А., Волженская Л.Г., Захарко Л.М., Зоренко Ю.В. Природа ультрафиолетовой люминесценции монокристаллов гадолиний-галлиевого граната //Физика твердого тела, 1987. – Т.29. – №1. - С.232-235.

94. Андрийчук А.А. Автореф. дис. канд. ф.-м. н. Львов, 1982.- 22с.
95. Вахидов Ш.А, Есемуратов Б., Ибрагимова Е.М. Тез.докл.XXV совещания по люминесценции (кристаллофосфоры), Львов,1978.- с.189.
96. Андрийчук В.А., Волженская Л.Г., Захарко Я.М., Зоренко Ю.В. Влияние структурных дефектов на люминесценцию и термостимулированные явления в кристаллах $Gd_3Ga_5O_{12}$ //Журнал прикладной спектроскопии, 1987. – Т.47. - №3. – с.417-421.
97. Волженская Л.Г., Зоренко Ю.В, Пацаган Н.И., Пашковский М.В. Особенности люминесцентных свойств монокристаллических соединений $Y_3Al_5O_{12}$, полученных из расплава и раствор- расплава //Оптика и спектроскопия, 1987.- Т.63.- №1.- С.135-140.
98. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. - М.:,1953. - 456 с.
99. Blasse G., Bril A., de Mesquita G., de Poorter I.A. Fast phosphor for color television //Philips. Techn. Rev., 1971. - V.32. - №5. – P.125-130.
100. R.Lang.//Canad.J.of Research, 1936.- 14A.- P. 127.
101. Jorgensen C.H., Pappalardo R., Rittershaus E. //Zeitschr. Fur Naturforsch., 1965. - V.20a. - S.54.
102. G.Blasse., A.Brill. Characteristic Luminescence// Phillips Technical Review, 1970. - V.31. - №10. - P.304-334.
103. Каплянский В.А., Медведев В.Н., Феофилов П.Н. //Оптика и спектроскопия, 1963. – Т.14. - №3. - С.664-667.
104. Зоренко Ю.В., Назар И.В., Лимаренко Л.Н. Люминесценция ионов Ce^{3+} в твёрдом растворе $Y_3Al_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ //Оптика и спектроскопия, 1996. - Т.80.- №6. - С.925-928.
105. Патент США №6203726, 2001.
106. Бендерский Л.А., Ведехин А.Ф., Топчиев Г.М. и др. Синтез и люминесцентные свойства твёрдых растворов в системе $Y_3Al_5O_{12}$ - Ce - $Gd_3Al_5O_{12}$ - Ce //Изв.Ан СССР.сер. физ., 1974. - Т.38. - №6. – С.1205-1206.

107. Robertson J.M., Van Tol M.W., Smits W.H., Heynen J.P.H. Colourshift of the Ce^{3+} emission in monocrystalline epitaxially grown garnet layers //Phillips J.Res.1981. - Vol.36. - №1. - P.15-30.
108. Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н., Мартынович Е.Ф. и др. О механизме люминесценции ИАГ, активированного церием //Оптика и спектроскопия, 1985. - Т.59. - №3. - С.677-680.
109. Громов В.В., Карасёва А.Г., Саунин Е.И. Фотостимулированные процессы в монокристаллах алюмоиттриевого граната //Журнал физической химии, 1977. – Т.51. - №1. – С.248-250.
110. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев, Наукова думка, 1976.- 216 с.
111. Ермолаев В.П., Бодунов Е.И., Свешникова Е.Б. и др. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения Л: Наука,1977.- С.52.
112. Анисимов Н.А., Барышев С.А., Гуменюк А.Ф. и др. Энергетический спектр ловушек в $Y_3Al_5O_{12}$ //Журн.прикл.спектроскопии.1976.- Т.26.- №4. -С.732-734.
113. Горбань И.С., Гуменюк А.Ф., Дегода В.Я., Сизонтова Е.И. О механизме рентгенолюминесценции $Y_3Al_5O_{12}$ //Оптика и спектроскопия, 1987. – Т.67. - №3. – С.596-600.
114. Кеда О.А., Василенко М.В., Викторов Л.В., Обухов В.Т. и др. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов со структурой граната //Журнал прикладной спектроскопии, 1984. – Т.41.- №5. – С.867-869.
115. Рыскин Н.Н. Рекомбинационная люминесценция монокристаллов галлиевых и алюминиевых гранатов: Диссертация ...канд. физ.-мат.наук. Москва, 1991. 157 с.

115. Смольская Л.П., Мартынович. Е.Ф., Давыдченко А.Г., Смирнова С.А. Рентгено- и термостимулированная люминесценция ИАГ //Журнал прикладной спектроскопии, 1987. – Т.46. - №1. – С.56-60.
117. Ермаков Г.А., Любченко В.М., Смирнова С.А., Шабалтай А.А. Термолюминесценция в кристаллах алюмоиттриевого граната, легированного церием //Изв. АН СССР Неорганические материалы, 1988. – Т.24. - №5. – С.814-817.
118. Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Денкер Б.И. и др. Центры окраски в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ //ФТТ, 1972.- Т.14.- №4.- С.977-980.
119. Абдуразаков А., Антонов В.А., Арсеньев П.А. Термостимулированная люминесценция и термостимулированные токи в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната, легированного неодимом //ЖПС, 1982.- Т.36.- №1.- С.26-30.
120. Горбань И.С., Гуменюк А.Ф., Дегода В.Я., Кучакова Т.А. Термолюминесценция при неоднородном запасании светосуммы в кристаллах ИАГ: Nd^{3+} //Украинский физический журнал, 1986. – Т.31. - №3. –С.370-372.
121. Гармаш В.М., Ермаков Г.А., Любченко В.М. Исследование термолюминесценции кристаллов алюмоиттриевого граната, легированного неодимом //Оптика и спектроскопия, 1986. – Т.61. - №3.- С.537- 541.
122. Гравер В.Е., Зирап В.Э., Круминьш И.Я., Линда И.Г. Явления аккумуляции в иттрий-алюминиевых гранатах после β - и γ -облучения //Изв. АН Латв. СССР. Сер. физ. и техн. наук, 1975.- №1.- С.29-33.
123. Cockayne B. The melt growth of oxides and related single crystals//J.Cryst.Growth., 1977.- Vol.42.- №1.- P.413-426.
124. Валбис Я.А., Тале В.Г., Письменный В.А. Влияние изoeлектронных примесей и отклонения от стехиометрии на энергетический спектр центров захвата в иттрий-алюминиевых гранатах: Сб. научных

трудов «Электронные процессы в ионных кристаллах»/Рига: ЛГУ, 1985.- С.136-145.

125. Bernhardt HJ. Investigation on the termoluminescence of X-rayed YAG Crystals //Phys.stat.sol. (a). 1980. - Vol.61. - №2. - P.357-363.
126. Радиационные эффекты в монокристаллах/Под ред. Гулямова У.Г. Ташкент: «Фан», 1973.- С.175-188.
127. Раков А.Ф. Локальные центры и рекомбинационные процессы в кристаллах иттрий-алюминиевого граната: Автореф. дис...канд.физ.- мат. Наук Ташкент, 1984.- 17 с.
128. Бендерский Л.А. Разработка методов синтеза и изучение люминесцентных свойств некоторых окисных люминофоров, активированных Ce^{3+} и Eu^{3+} : Диссертация ...канд. техн. наук. Ленинград, 1977.- 145 с.
129. Antonov V.A., Arsen'ev P.A., Linda I.G. Die Untersuchung von Defekten in Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) mit den Methoden der Thermolumineszenz (TL) und Thermostrons (TS) //Experimentelle Technik der Physik, 1976. – V.24. - №1. – S.41-50.
130. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii Oxides and Fluorides // Acta Crystallogr., 1969.- V.25.-№ 4.- P.925-946.
131. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников/ Под. ред. В.М. Глазова, М.: Высшая школа, 1982.- 528 с.