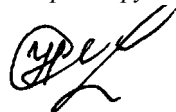


На правах рукописи



СОКУЛЬСКАЯ НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

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

Специальность 02.00.21- химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Ставрополь - 2004

Работа выполнена в Ставропольском государственном университете
и ЗАО НПФ «Люминофор»

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Гогота Анатолий Фёдорович
кандидат технических наук, доцент
Воробьёв Виктор Андреевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Александр Олегович
кандидат химических наук, с.н.с.
Малков Анатолий Алексеевич

Ведущая организация: Уральский государственный
университет им. А.М. Горького
г. Екатеринбург

Защита состоится " 6 " февраля 2004 года в 16 часов на заседании диссертационного совета КР 212256.41 в Ставропольском государственном университете: 355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина,!, корп.2, ауд. 506

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ставропольского государственного университета по адресу: 355009, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

Автореферат разослан « 5 » января 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Демидова Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Использование соединений со структурой граната с общей формулой $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$ чрезвычайно разнообразно. Различные области применения 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. 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 ионом 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 изучены методы целенаправленного синтеза с заранее заданными свойствами, не выработаны требования к морфологии и размеру частиц люминофора.⁴ Поэтому проведение исследований, направленных на увеличение квантового выхода люминесценции и выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый размер частиц, является **актуальным**.

Цель работы: исследование взаимосвязи физико-химических свойств и светотехнических характеристик с условиями синтеза люминофоров гранатной структуры для применения в светоизлучающих диодах белого цвета и разработка на базе полученных результатов технологии синтеза люминофоров с заданными свойствами.

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:

1. Разработан состав $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ с жёлто-оранжевой люминесценцией без применения гадолиния, что позволяет снизить стоимость люминофора и расширить область цветовых температур белого СИД в сравнении с редкоземельным гранатом $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ (ГАГ:Се).

2. 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. Пути расширения диапазона цветовых температур СИД на основе люминофора $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ в СИД белого цвета.

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

3. Состав реакционной смеси и параметры высокотемпературного отжига продуктов реакции горения; обеспечивающие достижения квантового выхода не менее 0,95.

4. 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..

5. Необходимость сохранения определённых кристаллографических параметров для достижения высокого квантового выхода.

Апробация работы. Основные результаты исследований были представлены на восьмой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика - 2001» (Зеленоград, 2001); на российской научно-практической конференции «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы» (Томск, 2001); на второй всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург, 2002); на втором семинаре СО

РАН - УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002); на международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2002).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 8 работах, в том числе: 3 статьях и 5 тезисах докладов.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 141 странице текста, иллюстрируется 35 рисунками и 15 таблицами, состоит из введения, 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 131 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель, определены задачи и объекты исследования.

В первой главе, являющейся обзором литературы, дано общее представление о современном состоянии проблемы поиска и исследования люминесцентных материалов, применяющихся в светоизлучающих диодах. Рассмотрены опубликованные экспериментальные данные о фазовых равновесиях в гранатных системах, проанализированы сведения об известных методах синтеза гранатов. На основании проведенного анализа литературы сформулированы цель и направление исследований.

Во второй главе изложена краткая характеристика исходных веществ и описаны методы исследования изучаемых объектов.

Средний размер частиц и распределение по гранулометрическому составу определялись на фотоседиментографе SKC-2000 S.

Относительную интенсивность люминесценции измеряли фотометром ФЭС-10 со светофильтром ОС-14. В качестве образца для сравнения использован промышленный люминофор К-80 состава $Y_3Al_5O_{12}$.

Спектры возбуждения и излучения записывали на спектрофотометре Hitachi-850.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке "Дрон-2.0" (Си K_{α} излучение, Ni - фильтр) при комнатной температуре. Рентгенографическое исследование некоторых поликристаллических образцов проводили также в камере монохроматора Гинье-де-Вольфа и RF-552 (CuK_{α} излучение, внутренний стандарт- германий полупроводниковой чистоты).

Спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ) записывали на экспериментальной установке, для возбуждения рентгеновскими лучами использовали установку УРС-60 при напряжении 50 кВ и токе до 10 мА. Интенсивность ТСЛ регистрировали фотоумножителем ФЭУ-39. В

качестве регистрирующего потенциометра применялся двухкоординатный самописец СН-306.

Третья глава посвящена исследованию гранатов, полученных прокаливанием соответствующих гидроксидов, соосаженных в заданных соотношениях, и высокотемпературным твердофазным взаимодействием. Для совместного осаждения гидроксидов использовали растворы нитратов Y, Gd, Al, Ce и раствора аммиака с концентрацией 20-25 мас. %.

Высокотемпературный синтез ГАГ:Се после отжига гидроксидов при 600 °С проводили в две стадии: 880-900 °С-8 ч, 1350 °С- 7-9 ч. Исследовали также влияние концентрации активатора на светотехнические параметры люминофора. При определении оптимальной концентрации активатора на яркость ГАГ:Се концентрацию церия варьировали от 0.1 до 5.6 ат. % (табл.1).

Данные эксперимента показывают, что при увеличении содержания церия до 0,9-1,4 ат. % яркость люминофора монотонно повышается. Более высокое содержание церия приводит к снижению яркости люминофора, вследствие концентрационного тушения. Рассчитанное критическое расстояние $R_c=19,6 \text{ \AA}$ свидетельствует о передаче энергии между ионами церия путём мультипольных взаимодействий, что подтверждает эффект тушения.

Таблица 1

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

Состав люминофора	Яркость, %
$Gd_3Al_5O_{12}$	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
$K-80(Y_3Al_5O_{12}:Ce)$	100

Показано, что при получении гранатных люминофоров необходимо учитывать содержание компонентов, входящих в состав люминофора. Установлено, что оптимальным является состав, в котором сверхстехиометрическое содержание алюминия составляет 5 %. Небольшой избыток алюминия по отношению к гадолинию необходим для более полного протекания реакции:



при прокаливании шихты. Данные РФА свидетельствуют, что фаза $Gd_4Al_2O_9$ является сопутствующей фазе $Gd_3Al_5O_{12}$. Минимальное количество фазы $Gd_4Al_2O_9$ наблюдается при небольшом избыточном содержании алюминия. При недостатке и большем избытке алюминия регистрируются фазы Gd_2O_3 и $\alpha-Al_2O_3$, соответственно. Следовательно, при избыточном содержании алюминия 5 % 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 $Al^{3+}_{\text{додек}}$).

Для расширения диапазона цветовых температур белых СИД исследованы люминесцентные характеристики гранатов $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}:Ce$, $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$, $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_yO_{12}:Ce$ и $Gd_4Al_{5-x}Sc_xO_{12}:Ce$ в зависимости от состава шихты.

Показано, что при замещении иттрия на гадолиний происходит смещение полос излучения и возбуждения ионов церия в гранатах в длинноволновую область спектра (табл. 2). Данная закономерность объясняется увеличением воздействия кристаллического поля на внешние оболочки ионов Ce^{3+} . Увеличение силы кристаллического поля приводит к увеличению расщепления $5d$ - состояний иона Ce^{3+} . При этом уширение полос люминесценции соответствует переходу электронов из состояния $5d$ на два уровня $4f$. Вхождение ионов Gd приводит к изменению расположения $5^{\wedge}$ -состояний ионов Ce^{3+} в запрещённой зоне граната. 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 этого энергетический зазор между $4f$ - и $5d$ - состояниями иона церия уменьшается, о чём свидетельствует увеличение расстояния между максимумами основных полос возбуждения.

Теоретический расчёт значений параметров (табл.2) показывает, что внедрение гадолиния в подрешётку ИАГ приводит к увеличению параметра решетки, вследствие большего радиуса гадолиния, что вызывает напряжённость решётки. Неравенство $a_{\text{теор}} < a_{\text{практ}}$ свидетельствует о наличии антиструктурных дефектов типа R^{3+}_{Al} в данном случае Y^{3+}_{Al} и Gd^{3+}_{Al} . В редкоземельных алюмогранатах содержится до 0,08 $[R^{3+}_{Al}]$ на формульную единицу. Так как концентрация антиструктурных дефектов растёт с уменьшением ионного радиуса то, следовательно, концентрация $[R^{3+}_{Al}]$ будет выше в иттриевых гранатах, чем в гадолиниевых.

Таблица 2

Кристаллографические и люминесцентные свойства $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}:Ce$

Формула граната	Теор. расщ. знач. параметра решётки a , Å	Экспер. получен. значение параметра решетки a , Å	Положение полос люминесценции, нм	
			$\lambda_{\text{макс}}(1)$, $\lambda_{\text{макс}}(2)$, возбуждения	$\lambda_{\text{макс}}$ излучения
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	12,00	12,013	347, 460	540
$Y_{2,4}Gd_{0,6}Al_5O_{12}:Ce$	12,016	12,060	345, 460	565
$Y_{1,2}Gd_{1,8}Al_5O_{12}:Ce$	12,058	12,102	335, 465	575
$Gd_3Al_5O_{12}:Ce$	12,099	12,113	330, 470	580

В гранатах состава $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ наблюдается сдвиг полос люминесценции в коротковолновую область спектра. Это указывает на уменьшение эффекта расщепления $5d$ состояний иона церия кристаллическим полем. Об этом же свидетельствует и сближение основных максимумов в спектрах возбуждения. Уменьшение полуширины полос в спектрах люминесценции 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.

Показано, что причина изменения силы кристаллического поля, очевидно, связана с уменьшением степени ковалентности связей у элементов галлиевого граната по сравнению с алюминиевым гранатом из-за большей электроотрицательности галлия, по сравнению с алюминием. Меньшая интенсивность люминесценции церия в галлиевом гранате по сравнению с алюминиевым, вероятно, связана с увеличением поглощения энергии возбуждения основной решёткой вследствие большей дефектности.

Неравенство $a_{\text{экс}} < a_{\text{теор}}$ в гранатах $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ 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. Снижение $a_{\text{экс}}$ в галлий-содержащих 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.

Исходя из кристаллографических соображений сделано предположение, что введение кремния и магния взамен алюминия в ИАГ:Се должно приводить к увеличению силы кристаллического поля на ионы церия.

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 приводит 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 силикатных фаз. Люминофоры состава $Y_3(Al_{1-y-x}Mg_xSi_x)_2O_{12}$ готовили следующим образом: смешивали нитраты алюминия, магния, иттрия, церия, добавляли в смесь нитратов требуемое количество оксида кремния. Далее полученную смесь осаждали раствором аммиака при $pH=10-11$. После фильтрования и сушки проводили двустадийное прокаливание при максимальной температуре $1350^\circ C$ и $1470^\circ C$.

На основании данных РФА установлено, что более приемлемой для магний-кремний содержащих гранатов является температура прокаливания $1470^\circ C$.

Введение ионов магния и кремния в ИАГ:Се (рис. 1 и 2) приводит к смещению максимумов в спектрах излучения и возбуждения в длинноволновую область.

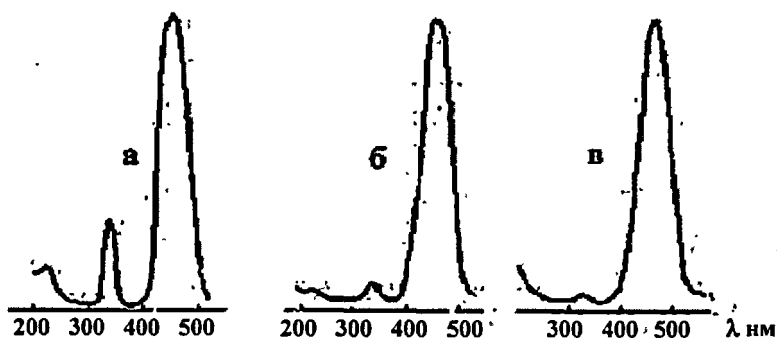


Рис. 1. Спектры возбуждения: а) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$; б) $Y_3Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}:Ce$; в) $Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$

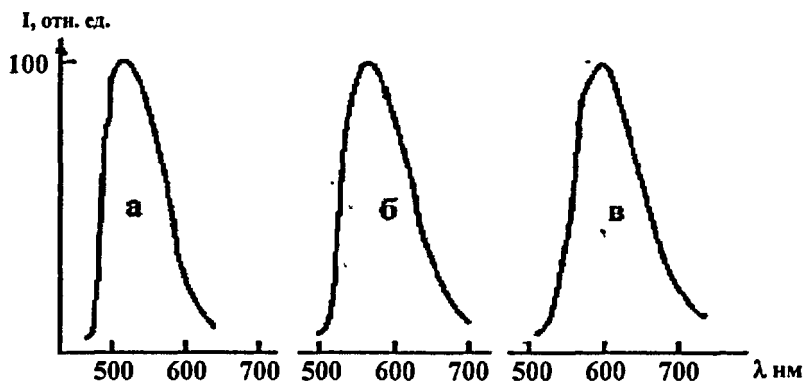


Рис. 2. Спектры излучения: а) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$; б) $Y_3Al_{4.5}Mg_{0.25}Si_{0.25}O_{12}:Ce$; в) $Y_3Al_3MgSiO_{12}:Ce$

В спектрах возбуждения (рис.1) максимум наиболее интенсивной полосы возбуждения смещается в длинноволновую область, а максимум более коротковолновой полосы возбуждения, наоборот, смещается в более коротковолновую область. При этом расстояние между максимумами полос возбуждения увеличивается. Полуширина полос излучения и возбуждения закономерно уменьшается.

На рис.3, представлены кривые ТСЛ полученных гранатов.

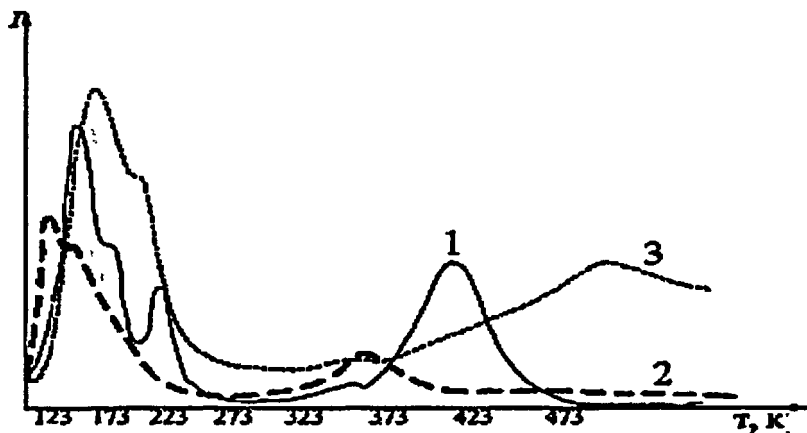


Рис. 3. Кривые ТСЛ 1) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$; 2) $Y_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}O_{12}:Ce$; 3) $Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$

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 показывают данные литературы, наиболее глубоким уровнем захвата в ИАГ как неактивированном, так и активированном церием, соответствуют пики ТСЛ с $T_M=300-400$ К. Таким образом наличие пика $T_M=543$ К на кривой ТСЛ связано с вхождением в подрешётку граната ионов магния и кремния.

Вследствие того, что и Mg^{2+} и Si^{4+} замещают ионы алюминия в тетра- и октаэдрах решётки граната, сделано предположение, что наиболее возможно появление вакансий иттрия (V_Y) в октаэдрических узлах граната. Так как тетраэдры граната заняты ионами Al^{3+} и Si^{4+} , а октаэдры занимают ионы Mg^{2+} , следовательно, за появление глубокого дырочного уровня в $Y_3AlMg_2Si_2O_{12}:Ce$ ответственны двузарядные вакансии иттрия в октаэдрах решётки граната, что и обуславливает несовпадение: $a_{эксп} < a_{теор}$.

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. Показано, что 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+} . Для объяснения наблюдаемых изменений рассматриваются две модели механизмов диссипации. 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 термализованных электронов на уровни основного состояния иона Ce^{3+} , вероятность таких переходов больше вероятности переходов на $5d$ -уровни (рис.4а).

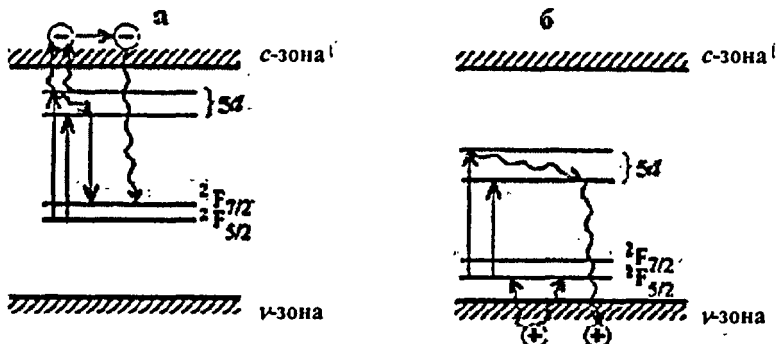


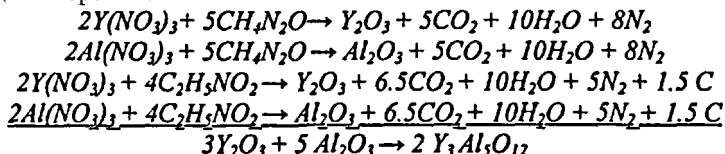
Рис. 4. Вероятные механизмы диссипации энергии возбуждения в $Y_3Al_{5-x-y}Mg_xSi_2O_{12}:Ce$

Вторая модель (рис.4б) 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. При этом 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.

В заключении сделан вывод о возможности регулирования цветовых оттенков суммарного белого излучения синего СИД и люминофора на основе иттрий-алюминиевого граната.

В четвёртой главе исследовали гранаты, полученные методом горения. В качестве горючего мы использовали органические соединения: карбамид CH_4N_2O (мочевина) и аминокислота $C_2H_5NO_2$ (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 :

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

Смесь является стехиометричной, когда $\Phi_c > 1$ и богатой горючим, когда $\Phi_c < 1$. Горение при недостатке горючего в исходной смеси приводит к неполному окислению продуктов реакции, уменьшает интенсивность излучения в полученных порошках. Более высокое отношение горючее/окислитель обеспечивает более полное горение, облегчая рост Y_2O_3 . Данные РФА свидетельствуют, что при применении в качестве горючего глицина, после реакции горения образуется рентгеноаморфный продукт. После высокотемпературной прокалилки люминофоры обладают хорошо сформированной фазой граната без примесей посторонних фаз. При использовании в качестве топлива карбамида, после реакции горения формируется фаза граната с малыми размерами ОКР, о чём свидетельствует малая интенсивность и размытость спектров рентгеновской дифракции. После высокотемпературной обработки полученные люминофоры однофазны по составу (фаза граната) и обладают высокой интенсивностью люминесценции.

Области когерентного рассеяния (ОКР) после реакции горения очень малы, т.е. структура кристаллов далека от совершенства. Размеры ОКР определяются температурой последующей термообработки. Размеры областей когерентного рассеивания составляют 30 и 50 нм для порошков, полученных с использованием глицина и карбамида, соответ-

ственно. После реакции горения ОКР имеют малые размеры, межблочные границы имеют несколько 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 разной температуре. Как видно из рис. 5 увеличение температуры прокаливания приводит к росту ОКР. 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 незначитель-

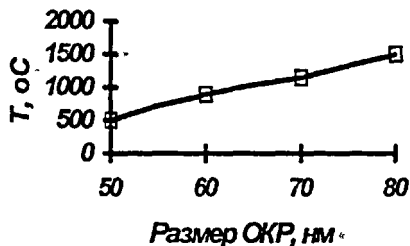


Рис. 5. Зависимость размеров ОКР образцов ИАГ:Се от температуры прокаливания

ным изменением среднего размера частиц и усилением фотолуминесценции, 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 °С) температурах.

Для анализа результатов зависимости интенсивности люминесценции от температуры прокали использовали допущение, 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, an - размер частицы, n - число ОКР в частице, δ -линейный размер межблочных границ.

При исследовании смеси глицина и карбамида в соотношении 1:1 показано, что возможно получение гранатов с размером частиц до 1.5-1.7 мкм и высокой интенсивностью люминесценции.

На рис.6 представлена зависимость изменения $|\lambda|$ (сдвиг полос излучения и возбуждения в системе $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ от содержания галлия.

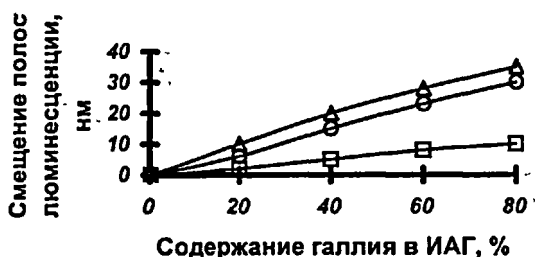


Рис. 6. Зависимость изменения $|\lambda|$ (сдвиг полос излучения и возбуждения) в системе $(Y_{0.986}Ce_{0.014})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ от содержания галлия: $\square$ - полоса возбуждения (1), $\circ$ - полоса возбуждения (2), Δ - полоса излучения

Как видно из рис. 6, ступенчатое замещение в ИАГ 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 $\lambda_{\text{мкс}} = 460$ нм для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в положение $\lambda_{\text{мкс}} = 430$ нм для $Y_3AlGa_2O_{12}:Ce$ с уменьшением также полуширины этой полосы. При этом изменение $|\lambda|$ составляет 30 нм. Максимум второй, более коротковолновой полосы прямого возбуждения церия смещается, наоборот, в длинноволновую область из положения $\lambda_{\text{мкс}} = 340$ нм для ИАГ в положение $\lambda_{\text{мкс}} = 350$ нм для люминофора состава $Y_3AlGa_4O_{12}:Ce$ изменение $|\lambda|$ меньше, чем в первом случае и составляет 10 нм. Вследствие чего расстояние между максимумами полос возбуждения уменьшается.

Данные РФА показывают наличие во всех образцах чистой фазы граната без содержания посторонних фаз, причём значения параметров решёток, рассчитанные по данным РФА подчиняются правилу Вегарда.

При исследовании ТСЛ ($Y_{0.986}Ce_{0.014}Al_3Ga_2O_{12}$) обнаружены пики с максимумами при температуре 123 К, 323 К, 390, 590 К. Сравнение спектров ТСЛ $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ и $Y_3Al_5O_{12}$ показывает, что для галлий содержащего граната не характерно 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. Появление глубокого дырочного уровня связано с наличием катионных вакансий галлия в октапозиции при введении ионов галлия в матрицу.

Полученные данные показывают, 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 ИАГТ.

В пятой главе рассматривается влияние примесей РЗЭ (празеодим, самарий, диспрозий, тербий) на люминесценцию церия в ИАГ. Установлено, что самарий и празеодим оказывают тушащее влияние на люминесценцию церия в ИАГ. На рис. 7. представлена зависимость изменения интенсивности люминесценции церия от концентрации ионов самария, празеодима, тербия и диспрозия.

Ионы Dy^{+3} и Tb^{+3} оказывают сенсibiliзирующее действие на ионы церия в ИАГ. При их введении в решётку граната наблюдается увеличение интенсивности люминесценции церия. Процесс резонансной передачи энергии от ионов Dy^{+3} и Tb^{+3} представлен на рис. 8. Энергия с излучательных уровней Dy^{+3} и Tb^{+3} передается $^2D_{3/2}$ уровню иона Ce^{3+} . Присинтезе гранатов, активированных церием показана возможность использования ионов диспрозия и самария в качестве сенсibiliзаторов для увеличения интенсивности люминесценции.

В шестой главе проведен анализ полученных результатов с позиций кристаллохимических представлений. Сопоставление данных по спектральным характеристикам в полученных системах гранатов (табл.3) 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 сходные изменения в спектрах излучения и возбуждения, что объясняется уменьшением влияния кристаллического поля. При увеличении x увеличивается параметр ячейки a и уменьшается энергия кристаллической решётки. Сдвиг полос излучения и возбуждения в длинноволновую область наблюдается для систем $Y_3Gd_xAl_{5-x}O_{12}$ и $Y_3Al_{5-x-y}Si_xMg_yO_{12}$, при этом наблюдается изменение энергии кристаллической решётки: в $Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$ - уменьшение $E_{кр\text{ реш.}}$, а в $Y_3Al_{5-x-y}Si_xMg_yO_{12}$ - увеличение $E_{кр\text{ реш.}}$. Параметр решётки в обеих системах увеличивается.

Таблица 3

Характер изменений параметров в гранатах, происходящих при замещении элементов

Система	Смещение полос излу- чения и возбужде- ния $\lambda_{\text{мвкс}}$, нм	Изменение силы крист.поля Dq , см ⁻¹	Измене- ние па- раметра решётки a , Å	Изменение энергии крист.реш. $E_{кр\text{ реш.}}$, кДж/моль
$Gd_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$	$\lambda_{\text{мвкс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{кр\text{ реш.}} \downarrow$
$Y_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$	$\lambda_{\text{мвкс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{кр\text{ реш.}} \downarrow$
$Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$	$\lambda_{\text{мвкс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{кр\text{ реш.}} \downarrow$
$Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$	$\lambda_{\text{мвкс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{кр\text{ реш.}} \downarrow$
$Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$	$\lambda_{\text{мвкс}} \rightarrow$	$Dq \uparrow$	$a \uparrow$	$E_{кр\text{ реш.}} \downarrow$
$Y_3Al_{5-x-y}Si_xMg_yO_{12}$	$\lambda_{\text{мвкс}} \rightarrow$	$Dq \uparrow$	$a \uparrow$	$E_{кр\text{ реш.}} \uparrow$

Данные изменения можно объяснить, принимая во внимание кристаллохимические особенности соединений со структурой граната. Так как в структуре гранатов проявляется взаимное влияние полиэдров, поэтому 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.

Вследствие 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 расстоянию d_{80} , необходимо рассмотреть какая из подрешёток граната будет оказывать большее влияние на додекаэдр.

При изменении среднего радиуса в одной позиции, происходит изменение межатомных расстояний во всех трёх полиэдрах. При замещении иттрия гадолинием в системе $Y_{3-x}Gd_xAl_3O_{12}$ с увеличением x увеличивается радиус додекаэдрической позиции r^{VIII} :

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

и, следовательно, увеличивается расстояния d_{80} , d_{60} , d_{40} .

В системах $\Theta_3(Al_{2-x}Sc_x)Al_3O_{12}$, где $\Theta=Y$ или Gd с увеличением x увеличивается радиус октаэдрической позиции r^{VI} :

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

При внедрении галлия в тетраэдры будет увеличиваться r^{IV} , так как $r^{IV}_{Ga} > r^{IV}_{Al}$. 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. Внедрение скандия и галлия вызывают уменьшение силы кристаллического поля, что находит выражение в сдвиге полос люминесценции в более коротковолновую область. При содержании 0-40 % скандий замещает алюминий только в октаэдрической позиции, при содержании скандия свыше 35-40 % может происходить вхождение скандия в додекаэдр. При этом маловероятно, но возможно вхождение скандия в тетраэдрические узлы алюминия. Замещение алюминия галлием идёт в двух позициях: с тетраэдрической и октаэдрической координацией по кислороду. Возможно вхождение небольшого количества ионов галлия в подрешётку иттрия или гадолиния. Следовательно, введение скандия и галлия в решётку граната должно приводить к аналогичным изменениям, что и подтверждается экспериментом. Введение галлия приводит к тому, что радиусы октаэдрической r^{VI} и тетраэдрической r^{IV} позиций увеличиваются. Если исходить из возможности замещения галлия и скандия в додекаэдрическом узле, то с уменьшением r^{VIII} , будет уменьшаться расстояние d_{80} . При введении в структуру граната галлия и скандия будут происходить аналогичные изменения: увеличение радиуса тетраэдра, увеличение радиуса октаэдра, уменьшение радиуса додекаэдра. Таким образом, 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} , а отсюда уменьшение влияния кристаллического поля на ионы Ce^{3+} и, следовательно, сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ (возбуждения/излучения) в коротковолновую область спектра.

Изменения, происходящие в системе $Y_{3-x}Gd_xAl_2O_{12}$ объясняются тем, что при вхождении гадолиния радиус додекаэдрической позиции увеличивается, как показано выше, но необходимо отметить, что радиус октаэдрической позиции также увеличится, вследствие вхождения ионов гадолиния в октаэдр. Вследствие этого наблюдается увеличение силы кристаллического поля, что проявляется в длинноволновом сдвиге полос люминесценции и увеличению расстояния между максимумами полос возбуждения.

Аналогичные изменения происходят и в системе $Y_3Al_{3-x-y}Si_xMg_yO_{12}$. Магний, имеющий больший ионный радиус встраивается в октаэдрические узлы граната, при этом как показано расчётами, аналогично Ga и Sc , увеличивается радиус октаэдрической позиции, при этом увеличиваются расстояния d_{60} и d_{80} , уменьшается $-d_{40}$. Но в отличие от Ga и Sc $r_{Si}^{IV} < r_{Al}^{IV}$. Поэтому расстояния d_{40} уменьшится, d_{60} - увеличится, d_{80} - увеличится. В связи с этим усиливается влияние кристаллического поля на внешние оболочки ионов Ce^{3+} . Таким образом, изменение в тетраэдрической позиции оказывает большее влияние, чем в октаэдрической.

Экспериментальные данные позволяют утверждать, что в системе $Y_3Al_{3-x-y}Si_xMg_yO_{12}$ не происходит вхождения ионов Li/g в додекаэдрические узлы граната. Вероятно, это связано с электронным строением магния и тем, что в отличие от Y , Ga и Sc он имеет заряд $+2$. Электронейтральность кристалла в этом случае осуществляется совместным присутствием в подрешётке граната ионов Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} .

Выявлена связь между изменением кристаллографических параметров и люминесцентных характеристик гранатов, активированных церием при варьировании химического состава граната.

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 (твердофазный 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:Ce

5. Показано, что квантовый выход фотолюминесценции ИАГ:Ce 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.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Воробьёв В.А., Сокульская Н.Н., Цюрупа О.В., Голота А.Ф..

Исследование люминесценции церия в системе $Gd_3Al_5O_{12}-Gd_3Ga_5O_{12}$, Сборник научных трудов ЗАО НПФ «Люминофор». «Исследования, синтез и технология люминофоров». - Ставрополь. - 1999. - вып. 43. - С.66-73.

2. Сокульская Н.Н.. Исследование системы $Y_3Al_{5-x-y}Si_xMg_yO_{12}:Ce$ для СИД «белого» цвета». Тез. докл. Восьмой всерос. межвузовской науч.-технич. конф. студентов и аспирантов -Зеленоград. - 2001. - С.54.

3. Воробьёв В.А., Сокульская Н.Н., Заплешко Н.Н., Голота А.Ф. Получение иттрий-алюминиевого граната методом горения. Тез. докл. рос. науч.-практич. конф. «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы». - Томск. - 2001. - С. 13-14.

4. Воробьёв В.А., Сокульская Н.Н., Голота А.Ф., Заплешко Н.Н. Исследование люминесцентных свойств и размера частиц иттрий-алюминий-галлиевого граната (ИАГГ), полученного методом горения// Сборник научных трудов ЗАО НПФ «Люминофор». «Исследования, синтез и технология люминофоров». - Ставрополь. - 2001. - вып. 44. - С.166-172.

5. Сокульская Н.Н., Воробьёв В.А., Цюрупа О.В., Голота А.Ф. Фотолюминесценция в гранатах $Y_3Al_{3-x}Si_xMg_3O_{12}:Ce$ // Сборник научных трудов ЗАО НПФ «Люминофор». «Исследования, синтез и технология люминофоров».- Ставрополь.- вып.44.- 2001.-С. 172-176.

6. Воробьёв В.А., Сокульская Н.Н., Заплешко Н.Н., Цюрупа О.В., Голота А.Ф. Кинетика формирования люминесценции частиц ИАГ:Се субмикронных размеров. Тез. докл. второй всероссийской конф. «Химия поверхности и нанотехнология».- Санкт-Петербург.- 2002.-С.36-37.

7. Воробьёв В.А., Сокульская Н.Н., Голота А.Ф. Применение метода горения для получения ИАГ:Се субмикронных размеров. Тез. докл. Второго семинара СО РАН - УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика».- Екатеринбург.- 2002.- С. 69-70.

8. Воробьёв В.А., Сокульская Н.Н. Зависимость интенсивности излучения при возбуждении СИД с $\lambda = 470$ нм в системе $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_3O_{12}:Ce$ от состава. Тез. докл. междунар. науч. конф. «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии».- Кисловодск- 2002.- С. 187-189.

A handwritten signature in black ink, consisting of a circular loop followed by a series of connected, slightly curved strokes.

Изд. лицензия ИД № 05975 от 03.10.2001	Подписано в печать 29.12.2003
Формат 60х84 1/16	Усл.печ.л. 1,28
Бумага офсетная	Тираж 100 экз.
	Уч.-изд.л. 1,01
	Заказ 287

Отпечатано в Издательско-полиграфическом комплексе
Ставропольского государственного университета.
355009, Ставрополь, ул.Пушкина, 1.

№ . - 8 7 7

РНБ Русский фонд

2004-4

26414