

09
Исследование структурных особенностей кристаллофосфора $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$ при его формировании коллоидно-химическим методом

© С.Е. Кичанов¹, Е.В. Фролова², Г.П. Шевченко², Д.П. Козленко¹, А.В. Белушкин¹, Е.В. Лукин¹, Г.Е. Малашкевич³, С.К. Рахманов², В.П. Глазков⁴, Б.Н. Савенко¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

³ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Белоруссии, Минск, Белоруссия

⁴ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: ekich@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 13 сентября 2012 г.)

Методом нейтронной дифракции при комнатной температуре исследованы особенности кристаллической структуры кристаллофосфоров $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$ ($Lu_2O_3:Ce$), полученных коллоидно-химическим методом, и изучено влияние способа введения Lu_2O_3 в систему на структуру и люминесцентные свойства образцов. Исследование показало, что в спектрах образцов, полученных в наиболее неравновесных условиях, наблюдаются стоксов сдвиг и высокая интенсивность фотолюминесценции. Это обусловлено разупорядоченностью их кристаллической структуры из-за формирования устойчивых ассоциатов-дефектов.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ–ОИЯИ № X12Д-005, гранта РФФИ № 12-02-31819-мол-а, госконтрактов № 02.740.11.0542 и 16.518.11.7029 в рамках Федеральных целевых программ „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.“ и „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“.

1. Введение

Поиск новых оптически активных материалов, способных эффективно излучать энергию в заданной области спектра при возбуждении светом с минимальными потерями, и объяснение их физических свойств являются одной из актуальных задач современной физики конденсированного состояния и материаловедения [1]. Наиболее перспективным и широко изученным материалом для лазерной и фотолюминесцентной техники являются кристаллофосфоры на основе алюмоиттриевых гранатов — $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) [2]. Такие соединения, активированные ионами редкоземельных элементов, широко применяются в лазерной оптике и электронике [3], а кристаллофосфоры на основе YAG, активированные ионами Ce^{3+} , имеют широкие перспективы для производства светоизлучающих диодов белого свечения [3,4]. Однако для создания двухкомпонентного источника белого света требуется получение компонента-кристаллофосфора с соответствующим максимумом в желто-красной области спектра, а кристаллофосфоры на основе алюмоиттриевого граната излучают в более коротковолновой области спектра ($\lambda_{max} \sim 540\text{--}550\text{ nm}$) [5]. Смещения максимума люминесценции кристаллофосфора можно добиться различными физическими и химическими методами (обработкой жесткими излучениями, за счет размерного эффекта, путем дополнительного допирования и

т.д. [6,7]). Наиболее перспективным способом управления спектральными свойствами кристаллофосфоров является варьирование условий их химического синтеза. Ранее авторами настоящей работы было обнаружено, что введение высокодисперсного Lu_2O_3 , активированного ионами Ce^{3+} , в качестве дополнительного компонента при коллоидно-химическом синтезе YAG: Ce^{3+} позволяет сместить максимум полосы его люминесценции в красную область спектра до $\lambda_{max} \sim 590\text{ nm}$ [8]. Следует отметить, что коллоидно-химические методы синтеза сложноокисидных систем, в частности неорганический вариант золь-гель метода, позволяют тонко управлять оптическими свойствами получаемых материалов за счет формирования метастабильных фаз с высокой концентрацией дефектов, а также изменения кристаллического окружения иона-активатора [9]. В настоящей работе методом нейтронной дифракции проведено детальное исследование влияния особенностей кристаллической структуры алюмоиттриевых гранатов $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, связанных с различными условиями химического синтеза и способом введения дополнительного компонента — Lu_2O_3 , на их люминесцентные свойства.

2. Описание эксперимента

Образцы кристаллофосфоров $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$ и $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3:Ce^{3+}$ были получены из неорга-

Характеристики исследуемых образцов YAG:Ce и YAG:Ce/Lu₂O₃ (Lu₂O₃:Ce)

Номер образца	Состав образца	Условия синтеза	Результаты РФА
1	Исходный YAG:Ce ³⁺ (5 at.% Ce ³⁺)	Золь прекурсора YAG:Ce ³⁺ , полученный совместным осаждением гидроксидов (СОГ) из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ (исходный золь)	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂
2	YAG:Ce ³⁺ /30% Lu ₂ O ₃	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ , Lu ³⁺	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂
3	YAG:Ce ³⁺ /10% Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ (5 at.% Ce ³⁺)	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ , Lu ³⁺	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂
5	YAG:Ce ³⁺ + 10% Lu ₂ O ₃	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ + золь Lu ₂ O ₃	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂
6	YAG:Ce ³⁺ + 30% Lu ₂ O ₃	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ + золь Lu ₂ O ₃	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂
7	YAG:Ce ³⁺ + 10% Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ (5 at.% Ce ³⁺)	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ + золь Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂
8	YAG:Ce ³⁺ + 30% Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ (5 at.% Ce ³⁺)	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ + золь Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂
11	YAG:Ce ³⁺ + 10% Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ (5 at.% Ce ³⁺)	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ + суспензия Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ (суспензия: вода + порошок Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ , прокаленный при 300°C)	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂ + мелкокристаллический c-Lu ₂ O ₃
12	YAG:Ce ³⁺ + 10% Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ (5 at.% Ce ³⁺)	Золь СОГ из нитратов Y ³⁺ , Al ³⁺ , Ce ³⁺ + суспензия Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ (суспензия: вода + порошок Lu ₂ O ₃ :Ce ³⁺ , прокаленный при 900°C)	c-Y ₃ Al ₅ O ₁₂ + c-Lu ₂ O ₃

Примечание. РФА — рентгенофазовый анализ.

нических прекурсоров коллоидно-химическим методом, который заключается в совместном гидролизе соответствующих солей с последующим диспергированием осадка в гидрозоле. Совместный гидролиз 0.1 М водных растворов нитратов Y³⁺, Al³⁺ и Ce³⁺, взятых в стехиометрическом соотношении и из расчета содержания Ce³⁺ 5 at.%, проводился в растворе аммиака. Полученные осадки отмывались методами декантации и центрифугирования с последующим переводом в коллоидное состояние кратковременным ультразвуковым диспергированием на приборе УЗДН-2Т при 22 kHz. Дополнительные оксиды Lu₂O₃ и Lu₂O₃:Ce³⁺ вводились в систему совместным гидролизом, смешиванием золь-прекурсоров Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ и оксида лютеция, а также добавлением тонкой суспензии Lu₂O₃ к исходному золю Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺. В таблице представлены условия синтеза и составы исследуемых нанокompозитных систем. Гелирование образцов проводилось при 60°C. Термообработка полученных ксерогелей проводилась поэтапно в несколько стадий: 1) на воздухе при 950°C; 2) в токе Ag + H₂ при 1000°C, 3) на воздухе при 1200°C. Исследуемые образцы после термообработки на этапах 1, 2 далее называются неотожженными, а образцы с дополнительной термообработкой на воздухе (этап 3) — отожженными.

Спектры фотолюминесценции измерялись при комнатной температуре на спектрофлуориметре СДЛ-2 в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Белоруссии. Длина волны возбуждения люминесценции в эксперименте составляла $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$. Полученные спектры корректировались на спектральную чувствительность системы регистрации и распределение спектральной плотности возбуждающего излучения.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на дифрактометре ДИСК [10], установленном на канале № 6 исследовательского реактора ИР-8 в РНЦ „Курчатовский институт“. В эксперименте использовалась длина волны $\lambda = 1.668 \text{ \AA}$. Образцы объемом $V \sim 75 \text{ mm}^3$ помещались в цилиндрические ванадиевые контейнеры. Длительность одного эксперимента составляла 30 min.

Дополнительные эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 [11] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2М (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна). Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью программы Fullprof [12].

Предварительная аттестация методом рентгеновской дифракции показала, что на рентгенограммах образцов, термообработанных на воздухе при 950°C, и исходного образца № 1, образцов № 2 и 3, полученных совместным осаждением гидроксидов, и образцов № 5–8, полученных смешиванием золь, присутствуют дифракционные отражения только фазы Y₃Al₅O₁₂ со структурой граната кубической симметрии (см. таблицу). На рентгенограммах образцов № 11 и 12, термообработанных в тех же условиях, но полученных смешиванием суспензий (см. таблицу), наблюдаются дифракционные отражения фаз c-Y₃Al₅O₁₂ и c-Lu₂O₃.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптическая спектроскопия. На рис. 1 представлены спектры люминесценции при $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$ образца YAG:Ce³⁺ и образцов YAG:Ce³⁺/Lu₂O₃ (Lu₂O₃:Ce³⁺), различающихся способом введения и количеством Lu₂O₃.

Спектры всех термообработанных на воздухе при 950°C , затем в токе $Ag + H_2$ при 1000°C образцов (рис. 1, *a*) характеризуются уширенной в красную область спектра полосой с максимумом при $575\text{--}585\text{ nm}$,

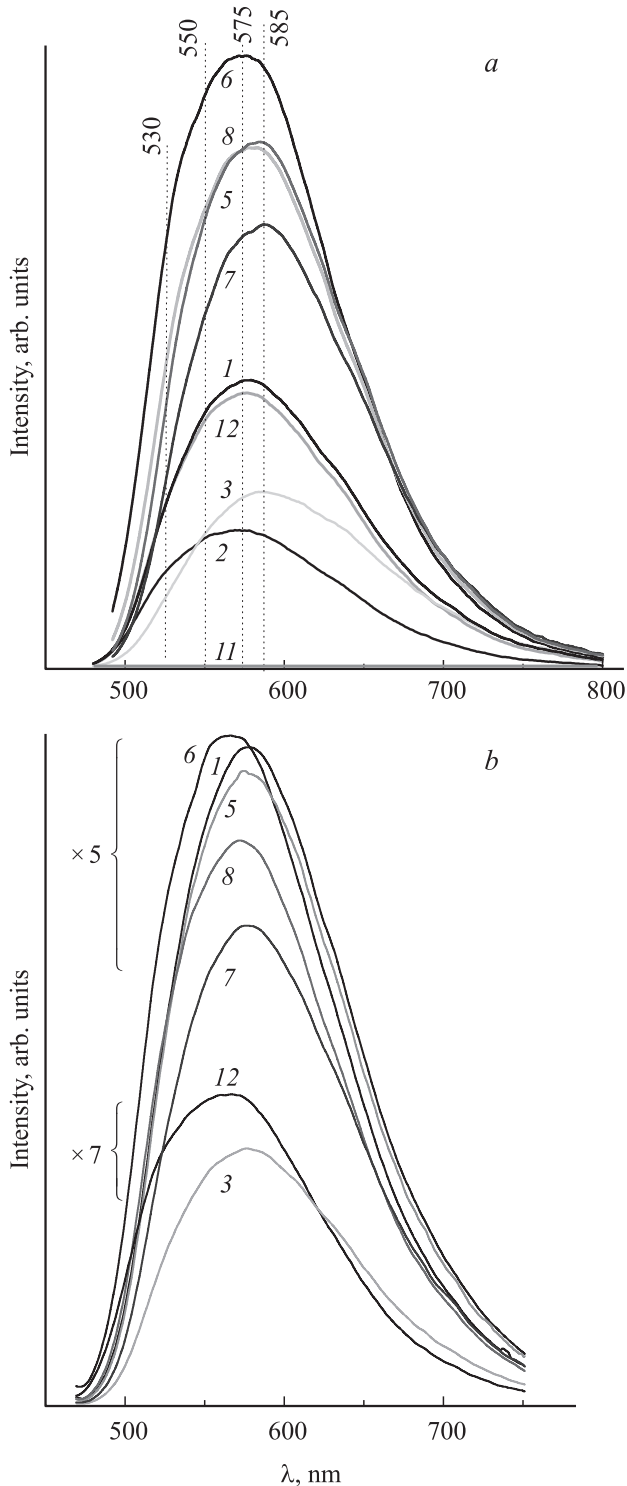


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов $YAG:Ce^{3+}/Lu_2O_3$ и исходного $YAG:Ce^{3+}$, термообработанных на воздухе при 950°C и затем в токе $Ag + H_2$ при 1000°C (*a*) и дополнительно на воздухе при 1200°C (*b*), $\lambda_{exc} = 440\text{ nm}$. Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице.

представляющей собой по форме суперпозицию по меньшей мере трех-четырех полос различной интенсивности. Это обусловлено расположением иона-активатора в системе в нескольких неэквивалентных кристаллографических позициях с различными значениями энергии излучательного уровня и, следовательно, существованием нескольких каналов излучательной релаксации [13].

Согласно литературным данным [6,7], фотолюминесценция ионов Ce^{3+} обусловлена межконфигурационным переходом $5d \rightarrow 4f$, причем этот переход осуществляется на два терма ${}^2F_{5/2,7/2}$, что и приводит к собственному уширению спектра люминесценции. В трехподрешеточной структуре YAG такому переходу соответствует полоса с максимумом при $530\text{--}560\text{ nm}$, причем положение максимума полосы фотолюминесценции существенным образом зависит как от морфологии образцов, так и от размеров кристаллитов [14,15]. Дополнительное длинноволновое смещение максимума результирующей полосы люминесценции до 575 nm для полученного коллоидно-химическим методом исходного образца $YAG:Ce^{3+}$ обусловлено, по-видимому, наличием в его структуре заметного количества кислородных вакансий и/или других дефектов [9].

Несмотря на сходный вид спектров фотолюминесценции исследуемых образцов, положение максимума полосы люминесценции и ее интенсивность зависят от состава образцов и условий их синтеза. Наибольшей интенсивностью люминесценции (рис. 1, *a*) характеризуются образцы, полученные смешиванием золь прекурсора YAG и оксида Lu_2O_3 (образцы № 5–8); при этом для них в спектрах люминесценции наблюдается сдвиг максимума до 585 nm (по сравнению со спектром исходного $YAG:Ce^{3+}$). Подобный сдвиг максимума люминесценции в красную область спектра обусловлен, по-видимому, перераспределением интенсивностей полос в результирующей полосе. Для образца № 6 с максимальной интенсивностью люминесценции наблюдается отсутствие сдвига положения максимума люминесценции по сравнению с исходным образцом $YAG:Ce^{3+}$, что может свидетельствовать о более однородном расположении иона-активатора в кристаллической решетке и наличии преимущественного канала излучательной релаксации. Различия между спектрами образцов с дополнительным оксидом лутеция и исходного образца $YAG:Ce^{3+}$ можно объяснить разным типом и/или степенью взаимодействия поверхности высокодисперсного $YAG:Ce^{3+}$ с аморфными (образцы № 2, 3, 5–8) или кристаллическими (образцы № 11 и 12) поверхностями частиц оксидов Lu_2O_3 и $Lu_2O_3:Ce^{3+}$ [16]. Дополнительная высокотемпературная обработка исследуемых образцов на воздухе (1200°C) привела к значительному снижению интенсивности спектров фотолюминесценции (до ~ 7 раз) и смещению положения максимума ее полосы в коротковолновую область (рис. 1, *b*). Такие изменения могут быть обусловлены частичным окислением Ce^{3+} до Ce^{4+} , а также термостимулированными структурными трансформациями в этих образцах. Необходимо отметить, что дополнительная термообработка в

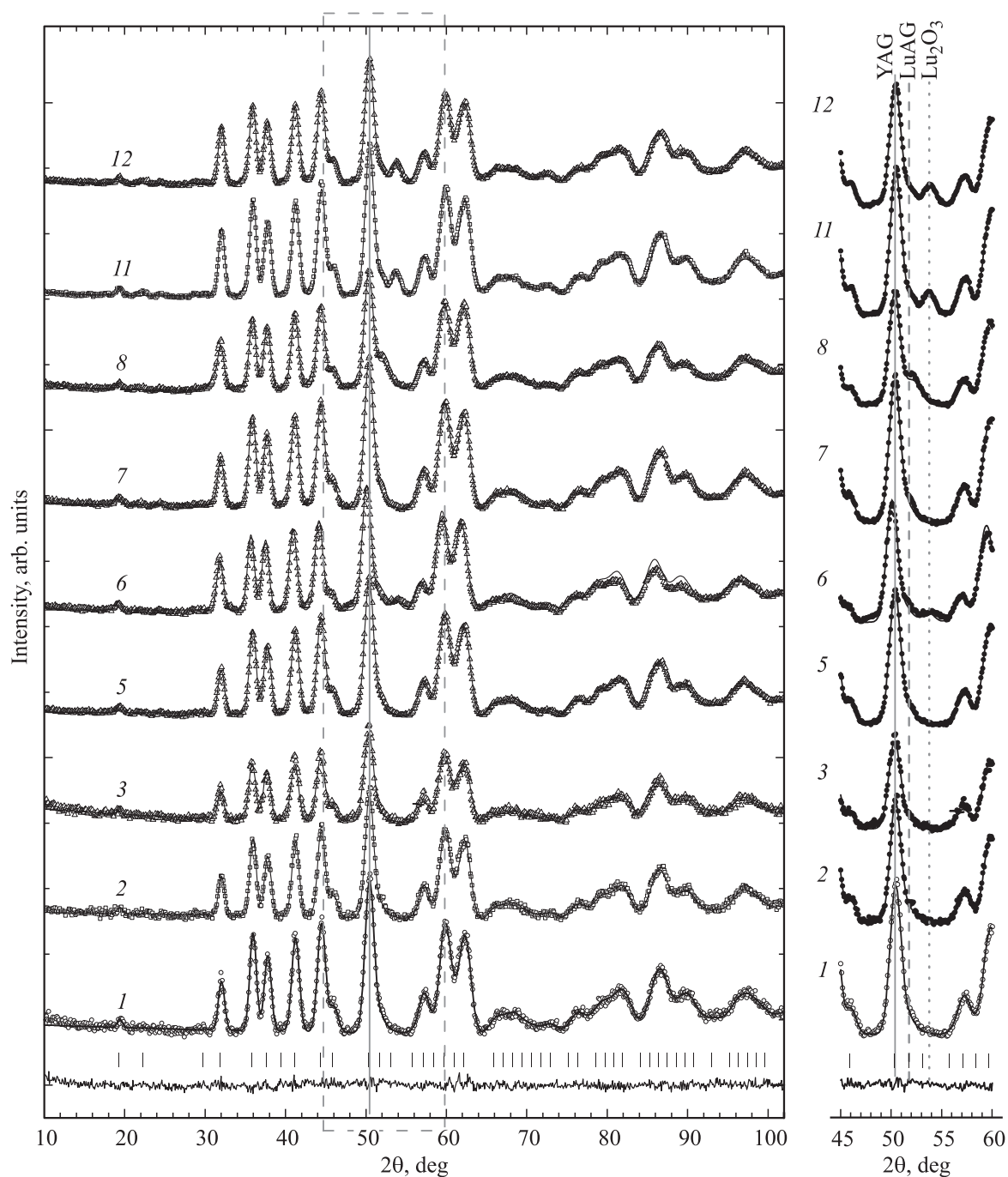


Рис. 2. Нейтронные дифракционные спектры образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, термообработанных на воздухе при 950°C и затем в токе $\text{Ar} + \text{H}_2$ при 1000°C (неотожженные образцы). Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице. Показаны экспериментальные точки и профили, рассчитанные по методу Ритвельда, а также разностная кривая (для образца № 1). Вертикальными штрихами внизу показаны рассчитанные положения дифракционных пиков. Справа представлен увеличенный участок спектров для диапазона углов рассеяния $45\text{--}60^\circ$.

восстановительной атмосфере с целью восстановления ионов активатора не привела к увеличению интенсивности фотолюминесценции.

3.2. Нейтронная дифракция. С целью выяснения структурных механизмов формирования люминесцентных свойств проводилось исследование образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ методом нейтронной дифракции. Вы-

бор этого метода обусловлен более высокой чувствительностью нейтронов к положениям кислорода в кристаллической структуре по сравнению с рентгеновской дифракцией.

Нейтронные дифракционные спектры образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и исходного $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, термообработанных на воздухе при 950°C и затем в токе $\text{Ar} + \text{H}_2$ при

1000°C, представлены на рис. 2. Обработка экспериментальных данных осуществлялась в рамках структурной модели с кубической симметрией пространственной группы $Ia\bar{3}d$ [17]. В этой структуре атомы Y/Ce находятся в позициях $24(c)$ $(1/8, 0, 1/4)$, атомы алюминия в позициях $A11$ — $16(a)$ $(0, 0, 0)$, $A12$ — $24(d)$ $(3/8, 0, 1/4)$, а атомы кислорода в позициях $96(h)$ (x, y, z) . Особенностью кубической структуры алюмоиттриевых гранатов является наличие трех кристаллографических позиций с неэквивалентным кислородным окружением: искаженной додекаэдрической для атомов Y/Ce, октаэдрической и тетраэдрической для атомов алюминия $A11$ и $A12$. Додекаэдрическое кислородное окружение представляет собой сильно искаженный куб вокруг атомов Y/Ce. Дополнительные две связи O_{oct} и O_{tet} характеризуют октаэдрическое и тетраэдрическое окружение атомов $A11$ и $A12$ соответственно.

На нейтронных дифракционных спектрах (рис. 2), соответствующих образцам № 6, 11 и 12, присутствует дополнительный дифракционный максимум при угле рассеяния $2\theta \sim 53.8^\circ$, который относится к наиболее интенсивному отражению дополнительной фазы Lu_2O_3 с кубической структурой (пространственная группа $I2_13$). В спектрах образцов № 7 и 8 наблюдается слабоинтенсивное плечо со стороны больших углов дифракционного максимума при $2\theta \sim 50.5^\circ$, которое может соответствовать наиболее интенсивному рефлексу формируемых на поверхности кристаллитов дополнительных фаз $(Y_{3-x}Lu_x)Al_5O_{12}$ и/или $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) в результате взаимодействия компонентов системы YAG и Lu_2O_3 [18].

Дополнительная высокотемпературная обработка исследуемых соединений на воздухе при 1200°C (отожженные образцы) приводит к незначительным изменениям в нейтронных дифракционных спектрах. На спектре, соответствующем образцу № 6, пропадает наблюдаемый для неотожженного образца дополнительный дифракционный рефлекс при угле $2\theta \sim 53.8^\circ$ (рис. 2). Такие изменения в спектре могут отражать термостимулируемую трансформацию фазы оксида лутеция в фазу алюмолютециевого граната на поверхности раздела системы YAG: Ce^{3+}/Lu_2O_3 с учетом высокой степени дефектности и дисперсности исходных фаз. В спектре отожденного образца № 8 наблюдается возрастание интенсивности дифракционного рефлекса при $2\theta \sim 52.5^\circ$. Необходимо отметить, что в спектрах образцов № 5 и 7 появляется малозаметное плечо при $2\theta \sim 52.5^\circ$, соответствующее формированию фазы LuAG. Исходя из особенностей коллоидно-химического метода синтеза, который позволяет получать системы в высокодисперсном состоянии и, следовательно, с высокой поверхностной энергией, а также с учетом введения в систему 30 wt.% оксида лутеция можно предположить, что изменения в нейтронных спектрах отожденных образцов № 6 и 8 обусловлены, согласно правилу Таммана [19], формированием дополнительной высокодисперсной фазы на поверхности кристаллитов исходного алюмоиттриевого граната. Различия химического состава образцов № 6 и 8 (см. таблицу) обуславливают и различие формируемых

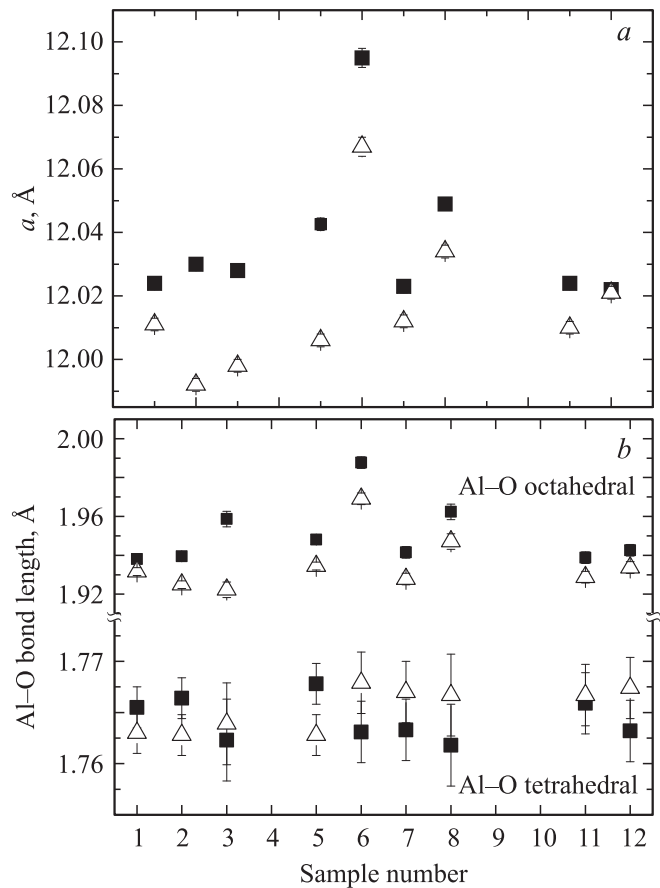


Рис. 3. *a*) Параметр элементарной ячейки a образцов YAG: Ce^{3+}/Lu_2O_3 и YAG: Ce^{3+} . *b*) Длины связи Al—O в октаэдрическом и тетраэдрическом координационном окружении для образцов YAG: Ce^{3+}/Lu_2O_3 и YAG: Ce^{3+} . Квадраты — неотожженные образцы, треугольники — отоженные.

фаз: Lu_2O_3 в случае образца № 6 и $Lu_3Al_5O_{12}$ в случае образца № 8.

На основе анализа дифракционных данных получены структурные параметры и межатомные длины связей Al—O в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении для неотожженных и отоженных образцов YAG: Ce^{3+}/Lu_2O_3 . На рис. 3, *a, b* представлена взаимосвязь параметра кубической элементарной ячейки и длин связей Al—O с особенностями химического синтеза и состава неотожженных и отоженных образцов YAG: Ce^{3+}/Lu_2O_3 . Согласно литературным данным, интенсивность фотолюминесценции кристаллофосфоров со структурой граната, активированных ионами церия, определяется главным образом кристаллографическим положением и энергетическим состоянием ионов церия в кристаллической структуре, определяемых структурным порядком/беспорядком, причем свойства таких кристаллофосфоров коррелируют с параметром элементарной ячейки [20]. Максимальное значение параметра элементарной ячейки соответствует образцу № 6, который характеризуется и максимальной интенсивностью люминесценции (см. подраздел 3.1). Это можно

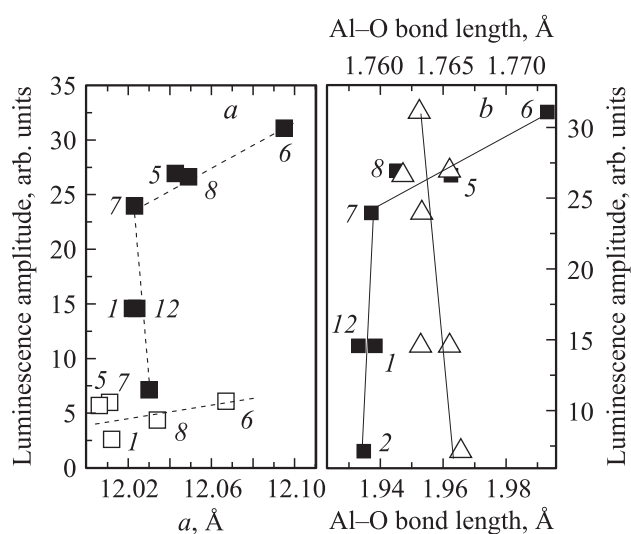


Рис. 4. *a)* Зависимость интенсивности люминесценции от параметра элементарной ячейки a неотожженных (темные символы) и отожженных (светлые символы) образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$. *b)* Зависимость интенсивности люминесценции от длин связи Al—O в тетраэдрическом (треугольники, нижняя шкала) и октаэдрическом (квадраты, верхняя шкала) кислородном окружении для неотожженных образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$. Числа около точек соответствуют номерам образцов в таблице.

объяснить формированием устойчивой дефектной структуры в оксидной подрешетке алюмоиттриевого граната, полученного коллоидно-химическим методом [9,16]. Как показали наши исследования, для неотожженных образцов, характеризующихся интенсивной фотолюминесценцией (рис. 1), при варьировании условий синтеза длина связи Al—O в октаэдрическом окружении сильно изменяется, а в случае тетраэдрического кислородного окружения она практически одинакова для всех образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$. Высокотемпературная обработка образцов приводит к значительному уменьшению как параметров элементарной ячейки, так и величин длин связи Al—O в октаэдрическом окружении (рис. 3). Минимальными изменениями характеризуются образцы № 1, 11 и 12, а максимальные изменения соответствуют образцам, синтезированным методом смешивания золь (образцы № 5–8).

На рис. 4, *a, b* представлены зависимости интенсивности люминесценции от параметра элементарной ячейки, а также от длин связи Al—O в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении для неотожженных и отожженных образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$. Из этих данных следует, что максимальными интенсивностями фотолюминесценции характеризуются неотожженные образцы № 5–8, полученные смешением золь, которым соответствуют максимальные значения параметра элементарной ячейки и длин связи Al—O в октаэдрическом окружении. Такая картина свидетельствует о формировании устойчивой дефектной структуры в образцах, полученных в наиболее неравновесных условиях — смешиванием золь,

что обуславливает взаимодействие высокодисперсных фаз $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и Lu_2O_3 на поверхности их раздела, причем ярко выраженный нелинейный характер поведения параметра элементарной ячейки (рис. 4, *a*) или длины связи Al—O в октаэдрическом окружении (рис. 4, *b*) может указывать на различие механизмов формирования оптических свойств в исследуемых образцах. Можно предположить, что при формировании образцов № 1–3, 11, 12 основным фактором, определяющим интенсивность люминесценции, является равномерность распределения ионов-активаторов в кристаллической структуре с незначительным влиянием дефектов кислородной подрешетки. Для соединений № 5–8 определяющими факторами являются как наличие большого количества кислородных дефектов, так и взаимодействие на поверхности раздела фаз $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и Lu_2O_3 , проявляющееся, по-видимому, во вхождении Lu^{3+} в решетку $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Варьирование условий синтеза (см. таблицу) позволяет изменять количество таких дефектов, что определяет линейный характер зависимости интенсивности люминесценции от кристаллических параметров образцов № 5–8 (рис. 4, *a, b*). Дополнительная температурная обработка исследуемых образцов на воздухе должна обеспечить отжиг дефектов в кислородной подрешетке и, как следствие, уменьшение их количества. Как уже отмечалось в подразделе 3.1, отжиг образцов приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, что может свидетельствовать как о частичном окислении иона-активатора, так и о дополнительном упорядочении структуры образцов, что, возможно, создает условия для проявления эффекта концентрационного тушения люминесценции для данной концентрации Ce^{3+} .

Как отмечалось выше, решетка граната состоит из трех подрешеток катионов с общим анионным (кислородным) каркасом. Согласно литературным данным, ион Ce^{3+} , отвечающий за люминесцентные свойства образцов, занимает преимущественно додекаэдрическую позицию [21]. Необходимо также отметить, что наиболее вероятными типами дефектов в структуре граната являются кислородные вакансии и антиструктурные дефекты $[\text{R}_{\text{Al}}^{3+}]$, а также их ассоциаты [22–25]. Следовательно, любое искажение координационного полиэдра за счет замещения катионом с иным ионным радиусом, а также образование кислородных вакансий должно приводить к изменению люминесцентных свойств кристаллофосфора. Так, для образцов, полученных смешиванием золь, по-видимому, характерно кооперативное влияние различных дефектов на структуру и, как следствие, на люминесцентные свойства образцов. С учетом радиусов ионов в системе (Y^{3+} — 0.102 nm, Ce^{4+} — 0.097 nm, Ce^{3+} — 0.114 nm, Lu^{3+} — 0.08 nm, $\text{Al}_{\text{oct}}^{3+}$ — 0.06 nm) вероятно, что формирование большого числа кислородных вакансий облегчает вхождение Ce^{3+} не только в додекаэдрический, но и, возможно, в октаэдрический полиэдр, а также вхождение Lu^{3+} во вторую координационную сферу Ce^{3+} при поверхностном взаимодействии фаз. Отсутствие строгой линейной зависимости люминесцентных свойств от структурных параметров

образцов может свидетельствовать о статистическом или хаотичном замещении катионов в координационных полиэдрах. С учетом наибольшей величины ошибки эксперимента для длин связей Al–O в октаэдрических полиэдрах (рис. 3) можно предположить, что именно здесь локализованы кислородные вакансии, так как замещение Al_{tet} другим катионом, находящимся в системе, мало вероятно. Таким образом, для образцов, полученных смешиванием зольей, высокая интенсивность фотолюминесценции и сдвиг ее максимума в красную область обусловлены взаимодействием на поверхности раздела высокодисперсных и дефектных фаз $Y_3Al_5O_{12}$ и Lu_2O_3 с формированием ассоциатов-дефектов, видимому составу $[Lu_{Al}^{3+}]/[V_O]$.

4. Заключение

Результаты настоящей работы показывают, что с помощью коллоидно-химического метода синтеза возможно получение ультрадисперсных люминесцирующих материалов $YAG : Ce^{3+}/Lu_2O_3$, характеризующихся интенсивной полосой люминесценции в области длин волн 575–585 nm, смещенной в красную область спектра по сравнению с соответствующей областью вблизи 550 nm для алумоиттриевых гранатов, допированных только Ce^{3+} , и полученных твердофазным методом. Установлено, что добавление к высокодисперсному $YAG : Ce^{3+}$ аморфного Lu_2O_3 или $Lu_2O_3 : Ce^{3+}$ значительно увеличивает интегральную интенсивность люминесценции системы и сдвиг ее максимума, что обусловлено взаимодействием на поверхности раздела фаз $Y_3Al_5O_{12}/Lu_2O_3$ с формированием устойчивой дефектной структуры в кислородной подрешетке данных кристаллофосфоров.

Список литературы

- [1] H. Chandler. *Mater. Sci. Eng. R.* **49**, 113 (2005).
- [2] S.W. Allison, J.R. Buczyzna, R.A. Hansel, D.G. Walker, G.T. Gillies, *J. Appl. Phys.* **105**, 3, 036 105 (2009).
- [3] M. Globus, B. Grinyov. *Inorganic scintillators for modern and traditional applications. Kharkiv* (2005). 583 с.
- [4] T. Tamura, T. Setomoto, T. Taguchi, *J. Lumin.* **87–89**, 1180 (2000).
- [5] W.W. Holloway, J.R. Kestigan, W.I. Kestigan. *J. Optical Soc. Am.* **59**, 60 (1969).
- [6] M. Nazarov. *Moldavian J. Phys. Sci.* **4**, 3 (2005).
- [7] R. Hansel, S. Allison, G. Walker. *J. Mater. Sci.* **45**, 146 (2010).
- [8] Г.Е. Малашкевич, Г.П. Шевченко, М.В. Коржик. Люминофор для световых источников. Патент РБ на изобретение № 12457 (2009).
- [9] E.V. Frolova, M.I. Ivanovskaya. In: *Defect and diffusion forum. An Annual Retrospective VII. Thesis book. Trans. Tech. Publ., Switzerland* (2005). V. 242–244. P. 143.
- [10] V.P. Glazkov, I.V. Naumov, S.Sh. Shilshtein. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **264**, 367 (1988).
- [11] V.L. Aksenov, A.M. Balagurov, V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, I.V. Naumov, B.N. Savenko, D.V. Sheptyakov, V.A. Somenkov, A.P. Bulkin, V.A. Kudryashev, V.A. Trounov. *Physica B* **265**, 258 (1999).
- [12] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B*, **192**, 55 (1993).
- [13] G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko. *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 107 (1995).
- [14] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, H. Lingertat. *J. Lumin.* **75**, 3, 193 (1997).
- [15] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabana, L.S. Gomez, K. Marinkovic, *KONA Powder Particle J.* **27**, 84 (2009).
- [16] E.V. Frolova, M.I. Ivanovskaya, H.K. Hlushonak. *Opt. Mater.* **28**, 660 (2006).
- [17] S. Geller. *Z. Kristallogr.* **125**, 1 (1967).
- [18] T.S. Chernaya, T.F. Goreva, S.F. Khmetov, A.A. Oshmanov, L.A. Uradyan, V.I. Simonov. *Crystallogr. Rep.* **34**, 323 (1989).
- [19] А. Уэлс. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Мир, М. (1987).
- [20] V.F. Kitaeva, E.V. Zharikov, I.L. Chisty. *Phys. Status Solidi A* **92**, 2, 475 (1985).
- [21] Г.М. Кузьмичёва, Б.В. Мухин, Е.В. Жариков. *Перспективные материалы* **3**, 41 (1997).
- [22] М.Х. Ашуров, Ю.К. Воронько, В.В. Осико, А.А. Соболев. В сб.: *Спектроскопия кристаллов / Под ред. П.П. Феофилова. Наука, Л.* (1978). С. 71.
- [23] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев. *Тр. ФИАН* **98**, 41 (1977).
- [24] Н.С. Роозе, Н.А. Анисимов. *Опт. и спектр.* **38**, 3, 627 (1975).
- [25] О.В. Карбань, С.Н. Иванов, Е.И. Саламатов, С.Г. Быстров. *Неорган. материалы* **37**, 841 (2001).