

09

УФ-люминесценция промышленных люминофоров YAG:Ce

© А.В. Вишняков, Е.А. Вишнякова, Y. Chang,
И.В. Иванов, Т.Ю. Киселева

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: prof_vav@mail.ru

Международный учебно-научный лазерный центр

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Fultor Enterprises Co. Ltd, Dalian, China

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

Поступило в Редакцию 5 декабря 2013 г.

Установлено, что при возбуждении на длине волны 290 nm в спектрах излучения синтезированных люминофоров YAG:Ce наряду с желто-зеленой полосой присутствуют две интенсивные полосы в УФ-области при ~ 320 и ~ 360 nm. Разделение полос обусловлено поглощением части излучения ионом Ce^{3+} . Получены и охарактеризованы неперепоглощенные спектры УФ-люминесценции.

Желто-зеленая люминесценция иттрий-алюминиевых гранатов, допированных церием, наблюдаемая при возбуждении синим (460 nm) и ближним ультрафиолетовым (УФ) светом (340 nm), была предметом многочисленных исследований, выполненных в последние 20 лет [1,2]. Люминесценцию этого типа связывают с переходами из возбужденного $5d$ -состояния в основное $4f$ -состояние ионов церия в кристалле $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x^{3+})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

При возбуждении тех же объектов рентгеновским или синхротронным излучением, а также монохроматическим УФ-излучением с длиной волны 170–270 nm авторы ряда работ [3–8] вместе со свечением в видимой области наблюдали также УФ-свечение невысокой интенсивности в области 290–400 nm. Данное излучение было обнаружено при исследовании монокристаллов, выращенных при кристаллизации расплава граната, а также у образцов оптической керамики.

Эти объекты считаются потенциально интересными для практического применения в качестве сцинтиляционных материалов в системах детектирования излучений высоких энергий при создании сканеров для компьютерной томографии, медицинской радиологии и систем контроля пассажирского багажа.

В выполненной нами работе была исследована УФ-люминесценция, наблюдаемая у промышленных порошкообразных люминофоров YAG:Ce, характеристики которых соответствовали лучшим коммерческим люминофорам LED. Как оказалось, интенсивность УФ-люминесценции у приготовленных образцов была сопоставима с обычной желтой люминесценцией или превосходила ее.

Люминофоры были синтезированы при термической обработке смеси оксидов Y_2O_3 , CeO_2 с гидроксидом алюминия. Прокалку смесей проводили в присутствии минерализаторов, способствующих увеличению скорости массопереноса за счет присутствия жидкой фазы на поверхности реагирующих твердых веществ, приводящих к увеличению скорости образования целевого продукта. В качестве плавней использовали смеси хлорида и фторида бария (до 7–10% от массы оксидов).

Контроль светотехнических параметров образцов проводили на аттестованной установке EVERFINE-HAAS при отражении синего излучения 455–460 nm от плотного слоя синезированных порошков люминофоров с желто-оранжевым свечением.

Определения фазового состава образцов проводились на дифрактометре Empyrean Panalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгг–Брентано (θ – 2θ -сканирования). Анализ дифрактограмм осуществлялся с помощью программы HighScore и кристаллографической базы данных PDF4.

Измерения спектров люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра проводили при комнатной температуре на Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Измерения проводились с использованием двух методик: в геометрии отражения для порошкообразных образцов и в геометрии пропускания для сильно разбавленных суспензий порошка люминофора в глицериновом растворе.

При выбранных условиях синтеза цветовые координаты приготовленного иттрий-алюминиевого граната, допированного церием при концентрациях ~ 3 at.%, по совокупности световых параметров не отличались от лучших коммерческих люминофоров, а яркость люминесценции соответствовала стандарту „902“ компании Nemoto [9] или превосходила его.

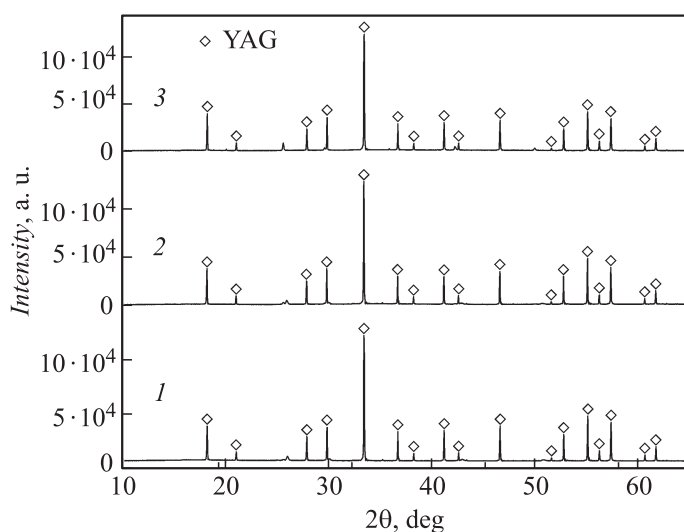


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов порошков люминофоров: 1 — $(Y_{0.997}Ce_{0.003}^{3+})_3Al_5O_{12}$; 2 — $(Y_{0.99}Ce_{0.01}^{3+})_3Al_5O_{12}$; 3 — $(Y_{0.97}Ce_{0.03}^{3+})_3Al_5O_{12}$.

Фазовый состав полученных продуктов, определенный методом рентгенодифракционного анализа, представлен на рис. 1. Установлено, что основным компонентом всех образцов является кубическая фаза $Y_3Al_5O_{12}$ [98-006-7102] (структурный тип граната (пространственная группа Ia3d)). Структурных максимумов, указывающих на присутствие промежуточных фаз синтеза, например, $YAlO_3$ или $Y_4Al_2O_9$, не обнаружено. Однако присутствие слабых дифракционных максимумов в области углов ($2\theta = 25-27^\circ$) свидетельствует о наличии во всех образцах небольшого количества примесной фазы. Ширина дифракционных максимумов примесных фаз свидетельствует об их сильной дисперсности по сравнению с основной фазой.

Спектры люминесценции УФ-диапазона (длина волны возбуждения 290 nm) для синтезированных образцов и стандарта 902 Nemoto показаны на рис. 2, а.

Для стандарта 902 спектр люминесценции (рис. 2, а, линия 4) имел низкую интенсивность. Подобная картина наблюдалась и ранее на моно-

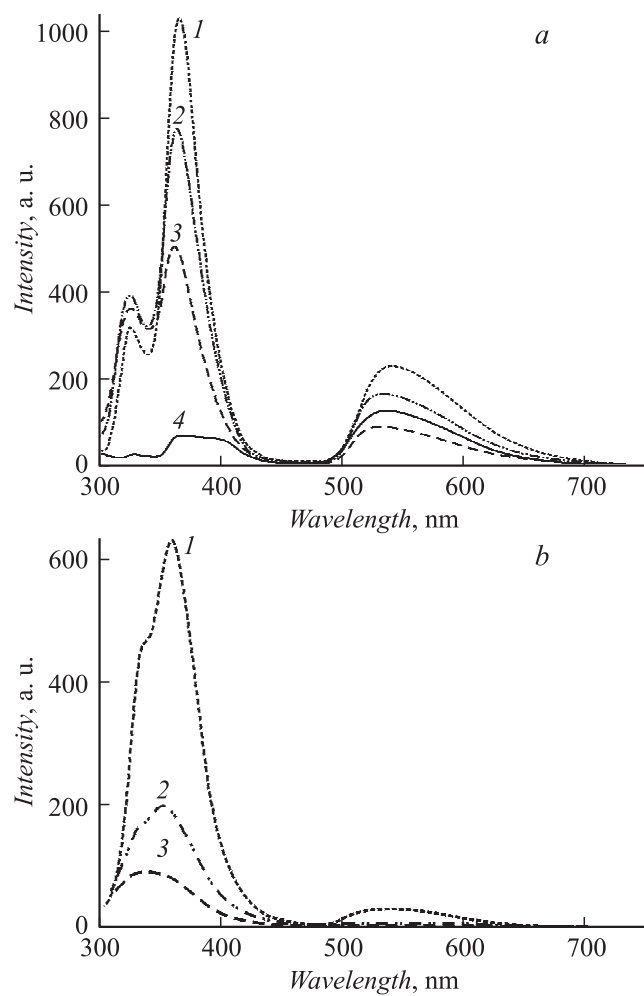


Рис. 2. Спектры люминесценции (длина волны возбуждения 290 nm) люминофоров: 1 — $(Y_{0.97}Ce_{0.03}^{3+})_3Al_5O_{12}$, 2 — $(Y_{0.99}Ce_{0.01}^{3+})_3Al_5O_{12}$, 3 — $(Y_{0.997}Ce_{0.003}^{3+})_3Al_5O_{12}$, 4 — стандарт 902 компании Nemoto в виде порошков (a) и суспензий (b).

кристаллах, оптической керамике и нанопорошках YAG Ce [6–8]. В противоположность этому у всех синтезированных образцов интенсивность спектров УФ-люминесценции заметно превосходила регистрируемое излучение в видимой области.

В УФ-спектрах излучения синтезированных нами образцов наблюдаются две интенсивные полосы при ~ 320 и ~ 360 nm (рис. 2, *a*), разделенных промежутком, обусловленным полосой поглощения церия (340 nm), что хорошо согласуется с литературными данными по монокристаллическим образцам [6,8]. С учетом высокой интенсивности свечения в УФ-области синтезированных образцов не было причин полагать, что оно связано с точечными дефектами кристаллической решетки, как это было сделано в исследованиях для слабоинтенсивных линий УФ-люминесценции [6–8]. В нашем случае скорее можно было предположить примесную природу наблюдаемой УФ-люминесценции.

Чтобы минимизировать эффект перепоглощения, были исследованы спектры люминесценции в сильно разбавленных по люминофору глицириновых суспензиях.

На рис. 2, *b* показаны спектры люминесценции для суспензированных порошков $(Y_{1-x}Ce_x^{3+})_3Al_5O_{12}$ (концентрация люминофора 0.25 mass.%). Как видно, в отсутствие перепоглощения спектральная кривая люминесценции представляет собой широкую полосу с максимумом ~ 350 nm, при этом доля люминесценции в видимой области резко снижается, так что интегральная интенсивность УФ-люминесценции ΣI_{UV} превосходит аналогичную величину видимого диапазона ΣI_{VIS} в ~ 10 – 20 раз. Для сравнения отметим, что при возбуждении на длине волны 290 nm в случае синтезированных люминофоров ΣI_{UV} превосходит ΣI_{VIS} в ~ 2 – 4 раза. Можно предположить, что обнаруженная нами взаимосвязь между интенсивностью люминесценции в видимой области и перепоглощением части УФ-излучения обусловлена передачей иону Ce^{3+} энергии с последующим высвечиванием светосуммы в видимой области.

На данном этапе выводы о происхождении высокоинтенсивной УФ-люминесценции требуют более детальных исследований и могут быть сформулированы на основе информации о взаимосвязи между интенсивностью УФ-излучения и такими факторами, как температура отжига, парциального давления кислорода при термической обработке, концентрации примесей и т. д.

Авторы признательны Холдингу компаний ИНКОТЕКС, Компании Fultor Ent. Ltd, Научному центру коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также физическому факультету МГУ им. М.В. Ломоносова за поддержку данной работы в рамках программы развития МГУ.

Список литературы

- [1] *Yen W.M., Shionoya S., Yamamoto H.* // Phosphor Handbook. 2nd ed.; CRC Press/Taylor and Francis: Boca Raton, FL, 2007.
- [2] *Ronda C.* Luminescence: From Theory to applications. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
- [3] *Masenelli B., Mollet O., Boisron O.* et al. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 165 703.
- [4] *Mihókova E., Nikl M., Mareš, Beitlerová A., Vedda A., Nejezchleb K., Blažek K., D'Ambrosio C.* // J. Lumin. 2007. V. 126. P. 77.
- [5] *de Queiroz T.B., Ferrari C.R., Ulbrich D., Doyle R., de Camargo A.S.S.* // Opt. Mater. 2010. V. 32. P. 1480.
- [6] *Нижанковский С.В., Данько А.Я., Зеленская О.В., Тарасов В.А., Зоренко Ю.В., Пузилов В.М., Гринь Л.А., Трушковский А.Г., Савчин В.П.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 20. С. 77.
- [7] *Pankratov V., Grigorjeva L., Millers D., Chudoba T.* // Rad. Measur. 2007. V. 42. P. 679.
- [8] *Zorenko Yu., Voznyak T., Gorbenko V., Zych E., Nizankovski S., Dan'ko A., Puzikov V.* // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 17.
- [9] Japanese Industrial Standard, Standard Illuminants and Source for Colorimetry, JIS Z 8720, 2003.