

**ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ И ПОЛОЖЕНИЯ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИАГ:
СЕ ЛЮМИНОФОРОВ ОТ ИХ ПРЕДЫСТОРИИ****Алпысова Гульнур Кенжебековна**gulnur-0909@mail.ru

Докторант ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Карипбаев Ж.Т.

Белые светодиоды (светодиоды, излучающие свет во всём видимом диапазоне, БСД) впервые появились в 1996 году, имели световую отдачу 5 Лм/Вт. За последние 20 лет был достигнут большой прогресс в их совершенствовании. Световая отдача современных БСД приближается к 150 Лм/Вт. Современные БСД значительно превосходят по своим характеристикам другие источники света: лампы накаливания, люминесцентные, газоразрядные. Основными функциональными элементами БСД являются чип и люминофор, преобразующий УФ или синее излучение чипа в люминесценцию. Эффективность преобразования подводимой светодиодом электроэнергии в световую определяется чипом и люминофором, цветовые характеристики – люминофором, старение – в основном люминофором. Этим обусловлен большой интерес к изучению люминофоров, разработке новых люминофоров и технологий синтеза люминофоров. В настоящее время, с точки зрения эффективности и стабильности самыми распространёнными и перспективными для БСД являются люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ, YAG), активированного ионами Ce^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$).

Люминофоры на основе ИАГ:Се являются перспективными для использования в СД. В комбинации с излучением чипа на основе InGaN в СД эти люминофоры обеспечивают генерацию «белого» света с высокими количественными характеристиками (световая отдача) и удовлетворительными качественными (индекс цветопередачи). Качество света определяется в таком СД в основном шириной и положением спектра излучения люминофора. К настоящему времени выполнен большой объем исследований, направленный на решение проблем повышения излучательных характеристик люминофоров. Установлено, что модификация состава ИАГ:Се люминофора с введением Gd^{3+} приводит к смещению полосы люминесценции в красную область, Ga^{3+} - в синюю [1, 2]. Однако, положение полосы люминесценции, величина смещения полосы при модификации, полуширина полос в люминофорах разной предыстории различны. Настоящая работа посвящена выяснению возможной природы различия спектральных характеристик люминесценции ИАГ:Се люминофоров разной предыстории.

В таблице 1 приведена информация о характеристиках спектров люминесценции и возбуждения двух серий промышленных люминофоров, синтезированных в НПО «Платан» РФ и «Fultor Enterprises Co. Ltd» КНР. Обе серии являются ИАГ:Се люминофорами, различающегося содержанием Ce^{3+} (от 0,4 до 1,9) и наличием модифицирующих ионов Gd^{3+} (СДЛ 2700, YAG01, YAG06). Обе серии изготовлены методами твердофазного синтеза. Все люминофоры имеют энергетический выход преобразования энергии излучения чипа с $\lambda \sim 460$ нм в пределах 0,368-0,438. Сопоставление представленных результатов позволяет сделать заключение о том, что обе серии явно различаются полуширинами полос люминесценции и возбуждения. В пределах каждой серии различия полуширин незначительны.

В основном спектры люминесценции YAG:Се серии люминофоров подобны измеренным в люминофорах СДЛ серии. Обнаружено два небольших различия в спектрах люминесценции возбуждении люминофоров серий СДЛ и YAG. Полуширина полос люминесценции YAG люминофоров несколько меньше, чем у СДЛ. Это означает, что качество света СД с люминофорами СДЛ выше, индекс цветопередачи больше. У YAG люминофоров полоса спектра возбуждения в области 460 нм шире, чем у СДЛ.

Таблица 1

Характеристики спектров излучения и возбуждения

Наименование люминофора, год выпуска	Характеристики полос люминесценции при возбуждении				Характеристики полос возбуждения в	
	$\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ нм}$		В области 460 нм	
	Δ	λ	Δ	$\lambda_{\text{max, н}}$	$\Delta E,$	$\lambda_{\text{max, н}}$
СДЛ270	0,	5	0	580±2	0,448	460±
СДЛ270	0,	5	0	580±2	0,450	460±
СДЛ350	0,	5	0	558±2	0,390	458±
СДЛ350	0,	5	0	558±2	0,384	458±
СДЛ400	0,	5	0	540±2	0,353	456±
СДЛ400	0,	5	0	545±2	0,362	456±
YAG-01	0,	5	0	561±2	0,489	464±
YAG-02	0,	5	0	537±2	0,463	465±
YAG-04	0,	5	0	545±2	0,487	464±
YAG-05	0,	5	0	545±2	0,488	464±
YAG-06	0,	5	0	557±2	0,488	465±

Большой разброс спектральных характеристик люминесценции и возбуждения наблюдается при сопоставлении результатов исследований ИАГ:Се люминофоров в разных работах. Положение полос люминесценции в ИАГ: Се люминофорах без модификаторов может быть в пределах от 520 до 545 нм; полуширины полосы от 0,36 эВ до 0,51 эВ. Это позволяет сделать вывод о том, что различие спектральных характеристик связано не с элементным составом. Различие очевидно обусловлено разницей в технологических режимах синтеза. Различие технологии синтеза при формировании в кристаллов приводит к тому, что при синтезе в кристаллы вводятся дополнительные дефекты, кроме заданных элементным составом шихты, разного вида и концентрации: прежде всего вакансий, ионов в междоузлиях, антидефектов.

Микрокристаллы ИАГ:Се являются сильнодефектными системами. Концентрации активаторов, модификаторов превышают 10^{19} см^{-3} . Очевидно, для компенсации разницы в размерах ионов решетки ИАГ и примесей в кристаллы должно вводиться большое количество собственных дефектов. Их концентрация должна превышать 10^{19} см^{-3} . Известно, что концентрация антидефектов в ИАГ:Се люминофоре превышает 10^{20} см^{-3} [3].

Существование столь высоких концентраций дефектов в решетке: примесных, собственных подтверждается исследованиями морфологии, элементного состава, структуры люминофоров. При больших концентрациях дефектов должна наблюдаться их коагуляция в комплексы, включающие с свой состав элементы решетки, примеси, вакансии, междоузлия и антидефекты. Такие комплексы создаются в сильнодефектных сцинтилляционных материалах [4,5] и называются нанодфектами. Нанодфекты имеют в своем составе и центры свечения. Формирование нанодфектов: их структура, состав, соотношения элементов состава, в сильной степени зависит от условий, технологии синтеза.

Нанодфекты представляют собою сложные комплексные дефекты, которые содержат в себе элементы матрицы, центры свечения, точечные дефекты, вводимые вместе с активатором для компенсации разницы зарядов, упругих напряжений. Такие комплексы имеют отличную от точечных дефектов размерность – наноразмеры. Поэтому их можно называть нанодфектами по аналогии с принятыми для сцинтилляционных материалов на основе LiF, ZnWO₄ [6]. Представление о структуре нанодфекта ещё только формируется. Однако в состав нанодфекта должны входить как собственные, так и примесные точечные

дефекты. Предполагается, что в составе нанодефекта есть элементы матрицы: Y, Al, O, точечные дефекты: центр свечения – Ce, антидефекты, вакансии, ионы в междоузлиях.

Тогда различие в формах полос люминесценции и возбуждения люминофоров разной предыстории может быть объяснено тем, что в зависимости от технологии, технологических режимов синтеза в кристаллах люминофора формируются нанодефекты различной структуры и состава.

Список использованных источников

1. Shao Q. Y., Shao Q. Y., Li H. J., Dong Y., Jiang J. Q., Liang C., He J. H. // Alloy J.. Temperature-dependent photoluminescence studies on $Y_{2.93-x}Ln_xAl_5O_{12}:Ce_{0.07}$ (Ln=Gd, La) phosphors for white LEDs application . Journal of Alloys and Compounds. Volume 498, Issue 2, 2010, P. 199-202/

2. Dorenbos P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂ (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds. Journal of Luminescence – 2013. – Vol. 134. – P. 310–318.

3. Асатрян Г.Р., Крамущенко Д.Д., Успенская Ю.А., Баранов П.Г., Петросян А.Г. Семейство парамагнитных центров ионов Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате. Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 6. 1106-1111.

4. Lisitsyna L.A., Lisitsyn V. M.. Composition Nanodefects in Doped Lithium Fluoride Crystals. Physics of the Solid State, 2013, Vol. 55, No. 11, pp. 2297–2303.

5. Lisitsyn V. M., DValiev. T., Tupitsyna I. A. et. al., Effect of particle size and morphology on the properties of luminescence in ZnWO₄V. Journal of Luminescence – 2014.-Vol.153.-P.130–135

6. Лисицына Л.А. Олешко В.И., В.М. Лисицын, С.Н. Путинцева Кинетические параметры уранового свечения в кристалле LiF // Изв. ТПУ. – 2007. –Т. 311 – С. 69–74.