

## Люминесцентные свойства керамик $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ в зависимости от соотношения Al/Ga

Б.П. Гриценко\*, А.А. Карнаухова, И.А. Сайдазимов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

\*gbp@tpu.ru

**Аннотация.** В работе исследуется влияние соотношения Al/Ga на спектральные и кинетические свойства люминесценции керамики  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  полученной с помощью радиационного синтеза. Изучены спектры и кинетики катодоллюминесценции при возбуждении импульсным электронным пучком. Измерялись интегральные спектры люминесценции образцов, а также использовалась методика оптической спектрометрии с временным разрешением 7 нс. Показано, что введение галлия приводит к смещению спектра в коротковолновую область за счет появления новой полосы излучения при 2.49 эВ и снижения интенсивности люминесценции в длинноволновой области спектра, а также к снижению вклада относительно медленных процессов в затухание люминесценции.

**Ключевые слова:** YAGG: Ce, катодоллюминесценция.

### 1. Введение

YAG с активаторами широко используется в качестве люминофора для светодиодов, который синтезируется из оксидов металлов. Синтез тугоплавкой керамики YAG:Ce является сложным процессом, в процессе синтеза используются дополнительные вещества, способствующие образованию керамики. Это затрудняет определение зависимостей свойств получаемого материала от состава исходного сырья, режимов процесса синтеза. Сложность синтеза многокомпонентных оксидных люминофоров определяется большой разницей температур плавления исходных веществ.

Например, для получения люминофора на основе иттрий-алюминиевого граната (YAGG) требуются оксиды  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  с температурами плавления 2410, 2044, 1740 и 2400 °С, соответственно. В работе Лисицына В.М. [1] предложен метод синтеза люминесцентной керамики в поле мощного потока высокоэнергетических электронов.

Образцы для данной работы были синтезированы путем прямого воздействия на сырье электронного пучка с энергией 1.4 МэВ и плотностью мощности 20 кВт/см<sup>2</sup>, в режиме сканирования электронного пучка. Каждый участок поверхности синтезируемых веществ подвергался воздействию пучка излучения в течение примерно 1 с. Общее время воздействия подаваемого электронного пучка на тигель составляло 10 с. Для синтеза использовался ускоритель ELV-6 в Институте ядерной физики Сибирского отделения РАН [1].

Синтез оксидной керамики по принципиально новой технологии вызывает необходимость всесторонней проверки продуктов синтеза. Требуется всестороннее изучение свойств этой керамики, влияние различных факторов на результат синтеза, установление влияния состава синтезируемых материалов на люминесцентные свойства керамики.

Целью данной работы является исследование влияния соотношения Al и Ga в люминесцентной керамики  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ , синтезированной под действием потока высокоэнергетичных электронов, на ее люминесцентные свойства.

### 2. Материалы и техника эксперимента

В работе изучались образцы керамики  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5%, полученной методом радиационного синтеза [1], из смеси порошков оксида иттрия, алюминия и галлия. Соотношение содержания алюминия и галлия в образцах менялось от  $x = 5$  до 0.

Катодоллюминесценция (КЛ) образцов возбуждалась электронным пучком длительностью  $t_{1/2} = 10$  нс, средней энергией электронов в импульсе 250 кэВ и плотностью

энергии  $0.05 \text{ Дж/см}^2$ . Измерения КЛ образцов проводились двумя способами. Во-первых, с помощью спектрометра AvaSpec-2048 регистрировались интегральные спектры КЛ во временном интервале 10 мс от начала импульса электронного облучения. Во-вторых, измерения спектрально-кинетических характеристик люминесценции проводились на импульсном оптическом спектрометре с помощью монохроматора МДР-3, фотоумножителя ФЭУ-97 и осциллографа INSTEK GDS-2204 с временным разрешением 7 нс.

### 3. Результаты эксперимента

#### 3.1. Интегральные спектры КЛ

Нами были измерены интегральные спектры КЛ образцов керамики  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  0.5% с содержанием галлия  $x = 0 \div 5$ . Следует отметить, что при увеличении процентного содержания оксида галлия интенсивность люминесценции снижалась. Для  $x = 5$  она была настолько мала, что не вошла в набор спектральных кривых на Рис. 1, где показаны интегральные спектры КЛ образцов керамики  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  0.5% с различным содержанием галлия, нормированные на единицу.

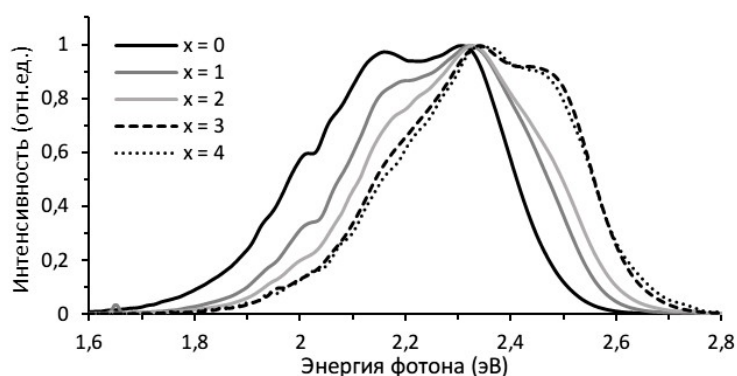


Рис. 1. Интегральные спектры катодоллюминесценции образцов керамики  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$  0.5%, зарегистрированные во временном окне 10 мс.

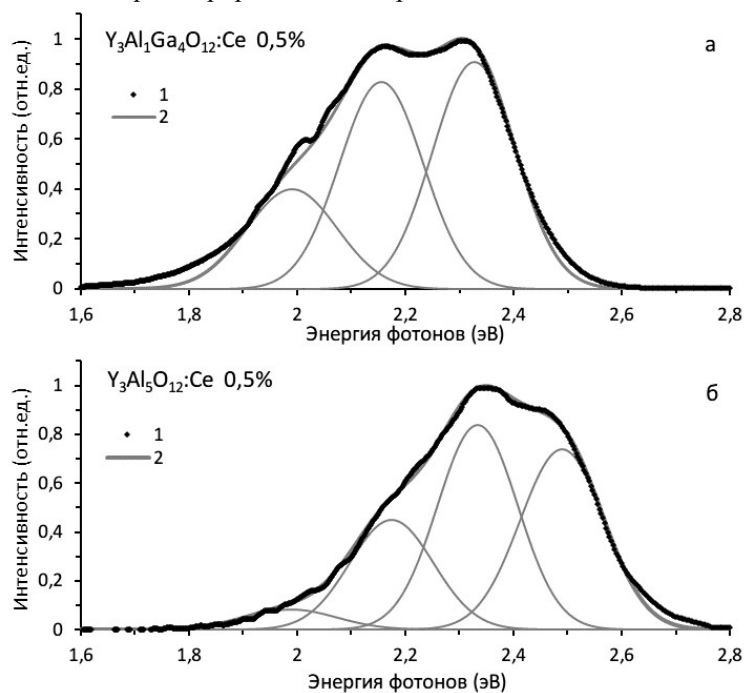


Рис. 2. Интегральные спектры катодоллюминесценции образцов керамики  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  0.5% (а) и  $\text{Y}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}$  0.5%. (б). 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимация суммой полос гауссовой формы.

Из данных Рис. 1 можно видеть, что при постепенном замещении алюминия галлием в образцах происходит смещение спектра в коротковолновую область. Подобная закономерность наблюдались авторами [2 и 3] при введении галлия в различные гранаты и авторами [4] для фосфоров  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ .

На Рис. 2 приведен анализ интегральных спектров КЛ образцов  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5 % без галлия ( $x = 0$ ) и с высоким содержанием галлия ( $x = 4$ ). Спектры имеют сложный состав и могут быть описаны суммой полос гауссовой формы с параметрами, приведенными в Таблице 1.

Таким образом, полученные нами результаты демонстрируют, что смещение спектра КЛ  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5 % происходит за счет появления четко выраженной полосы при 2.49 эВ, которая непосредственно связана с введением галлия, а также снижения интенсивности в низкоэнергетической части спектра.

**Таблица 1.** Параметры полос, использованные для аппроксимации интегральных за 10 мс спектров катодолуминесценции образцов  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5%.

		$x = 0$			
<b>E (эВ)</b>		1.99	2.15	2.33	—
<b>FWHM (эВ)</b>		0.17	0.18	0.18	—
		$x = 4$			
<b>E (эВ)</b>		1.99	2.17	2.33	2.49
<b>FWHM (эВ)</b>		0.17	0.18	0.18	0.19

### 3.2. Спектры КЛ, измеренные по амплитудным значениям импульса

Необходимо отметить, что измерения с помощью спектрометра AvaSpec-2048 дает интегральный спектр в диапазоне времени 10 мс. В этом случае регистрируется суммарная интенсивность быстро и медленно затухающих стадий релаксации свечения. С этой точки зрения интерес представляют данные по спектральному распределению интенсивности КЛ, снятые в максимуме импульса.

Результаты таких измерений, с использованием данных из Таблицы 2, приведены на Рис. 3. Можно видеть, что в данных спектрах КЛ наблюдается тот же набор основных полос, что и при интегральных измерениях интенсивности излучения, в области 2.15 и 2.35 эВ, а также полоса, связанная с введением галлия.

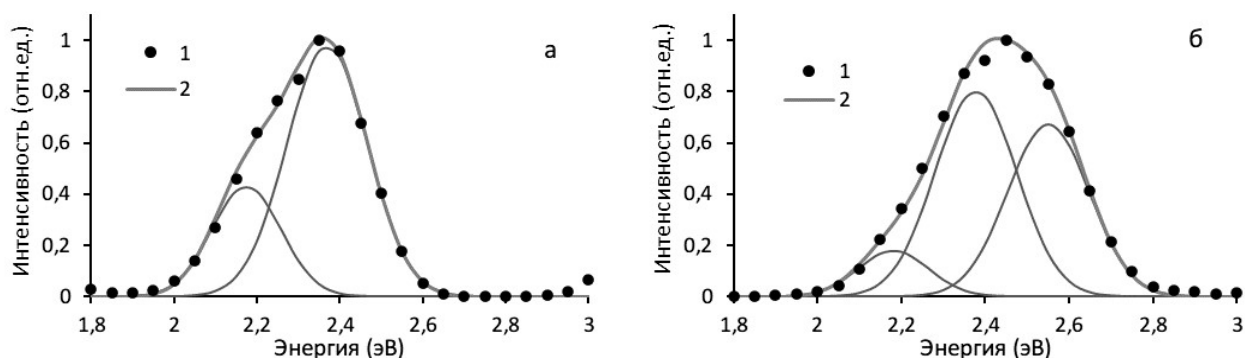


Рис. 3. Спектры катодолуминесценции  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  0.5% (а) и  $Y_3Al_1Ga_4O_{12}:Ce$  0.5% (б), зарегистрированные по амплитудным значениям импульса люминесценции. 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимация суммой полос гауссовой формы.

**Таблица 2.** Параметры полос, использованные для аппроксимации спектров катодолюминесценции образцов  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5%, измеренным по амплитудным значениям в импульсе.

	$x = 0$		
<b>E (эВ)</b>	2.17	2.37	—
<b>FWHM (эВ)</b>	0.2	0.23	—
	$x = 4$		
<b>E (эВ)</b>	2.18	2.38	2.55
<b>FWHM (эВ)</b>	0.2	0.23	0.23

### 3.3. Кинетика затухания КЛ

Релаксация излучения при 2.3 эВ (539 нм) происходит по неэлементарному закону. Как можно видеть из данных Рис. 4, в кинетике затухания КЛ  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5% в субмикросекундном диапазоне можно выделить две стадии: быструю с характеристическим временем  $\tau_1 = 50 \div 100$  нс и медленную с  $\tau_2 = 1$  мкс. Вклад медленного компонента в суммарную интенсивность люминесценции образцов  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5% при введении галлия снижается (с 3.5 % для образца с  $x = 0$  до 0.53 % для образца с  $x = 4$ ).

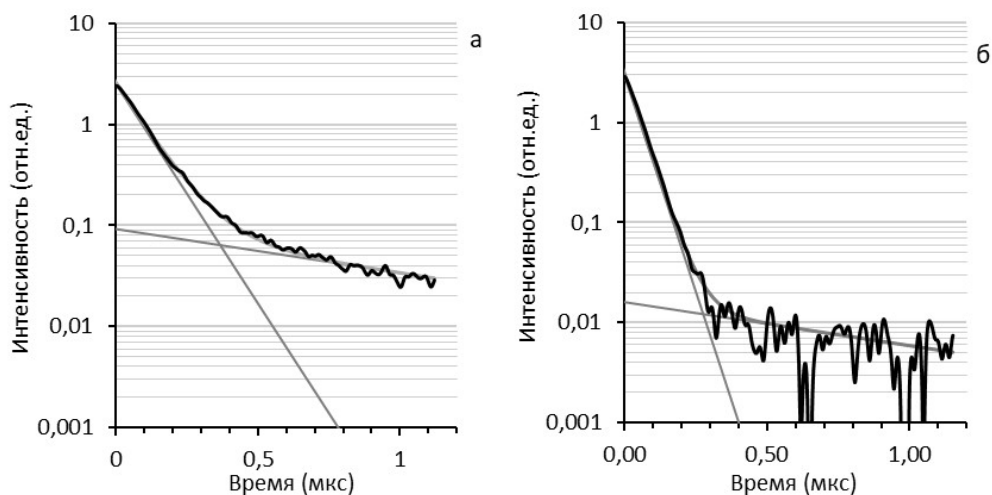


Рис. 4. Кривые затухания катодолюминесценции  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  0.5% при 2.27 эВ (а) и  $Y_3Al_1Ga_4O_{12}:Ce$  0.5% при 2.34 эВ (б)

## 4. Заключение

Результаты импульсных измерений люминесценции керамики  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$  0.5% с различным содержанием галлия показывают, что в спектрах КЛ исследованных образцов присутствуют полосы при 2.15 и 2.33 эВ, наблюдавшиеся ранее в спектрах образцов, полученных традиционным методом [4]. Происхождение этих полос связывается авторами [3] с переходами  $5d-4f$  в  $Ce^{3+}$  центре.

Введение галлия приводит к смещению спектра в коротковолновую область. Подобная закономерность наблюдалась авторами [4] для фосфоров  $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce$ . Полученные нами результаты демонстрируют, что замещение алюминия галлием приводит к появлению новой полосы излучения при 2.49 эВ, которая непосредственно связана с введением галлия.

Результаты спектральных измерений по амплитудным значениям импульса КЛ отличаются от полученных для интегральных за 10 мс спектров тем, что в них не наблюдается полоса при 1.99 эВ, которая, по-видимому, является более длинновременной, а спектр в целом смещается в коротковолновую область.

Следует отметить, что, по-видимому, спектр КЛ в действительности является более сложным, чем нам представлялось ранее, с этим и связано некоторое смещение положений полос при интегральных измерениях и измерениях в максимуме вспышки люминесценции.

### Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00108.

### 5. Список литературы

- [1] V.M. Lisitsyn, T.V. Grechkina, A.T. Tulegenova, Radiation synthesis and luminescent properties of  $Y_3Al_xGa_{5-x}O_{12} : Ce$  ceramics, *Physics of the Solid State*, vol. **65**, 218, 2023, doi: 10.21883/PSS.2023.02.55403.366
- [2] H. Hua et al., YAGG: Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. **8**, 389, 2019, doi: 10.1007/s40145-019-0321-9
- [3] N.M. Khaidukov et al., Mechanism for bifurcation of broadband luminescence spectra from  $Ce^{3+}$  ions at dodecahedral sites in garnets  $\{CaY_2\}[M_2](Al_2Si)O_{12}$  ( $M = Al, Ga, Sc$ ), *Dyes and Pigments*, vol. **148**, 189, 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.09.012
- [4] M. Ayvacikli et al., Structural and luminescence effects of Ga co-doping on Ce-doped yttrium aluminate based phosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **666**, 447, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.113