

*С. Е. Кичанов, Д. П. Козленко, А. В. Белушкин, Е. В. Третьяк,
Г. П. Шевченко, Г. Е. Малашкевич, Б. Н. Савенко*

Структурные аспекты формирования оптических свойств в композитных гранатовых люминофорах

Наиболее перспективным и всесторонне изученным материалом для лазерной и фотолюминесцентной техники являются кристаллические люминофоры на основе алюмоиттриевых $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) и алюмолютециевых $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) гранатов [1]. Алюмоиттриевые гранаты YAG, активированные ионами Ce^{3+} , весьма перспективны для производства светоизлучающих диодов белого цвета свечения [2]. В то же время материалы на основе алюмолютециевого граната LuAG, активированные ионами Ce^{3+} или Pr^{3+} , широко применяются в качестве оптических конвертеров в детекторах рентгеновского излучения и высокоэнергетических частиц в таких областях, как рентгеновская

компьютерная томография, позитронно-эмиссионная томография, физика высоких энергий [3].

В настоящее время актуальной задачей структурной химии и материаловедения является получение наноструктурированных оптических материалов с возможностью вариации их оптических свойств еще на этапе синтеза. Для решения данной задачи наиболее привлекательным является привлечение методов коллоидной химии [4], которые позволяют получать материалы, характеризующиеся высокой гомогенностью распределения оптически активных ионов, более легким их введением в кристаллическую матрицу и, главное, возможностью формирования сложных композитных

*S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, A. V. Belushkin, E. V. Tretyak,
G. P. Shevchenko, G. E. Malashkevich, B. N. Savenko*

Structural Aspects of the Formation of Optical Properties of Composite Garnet Phosphors

The most promising and widely studied materials for laser and photoluminescence equipment are crystalline phosphors based on yttrium aluminum $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and lutetium aluminum $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) garnets [1]. Yttrium aluminum garnets YAG doped with Ce^{3+} ions are very promising for the design and fabrication of white-light-emitting diodes [2]. And materials based on LuAG doped with Ce^{3+} or Pr^{3+} ions are widely used as optical converters in X-ray and high-energy particle detectors in such areas as X-ray computed tomography, positron emission tomography, and high energy physics [3].

At present, the urgent problem of structural chemistry and materials science is to produce nanostructured optical materials with the possibility of varying their optical properties at the stage of synthesis. In this regard, the applica-

tion of colloidal chemical methods [4] is most promising for solving this problem, making it possible to obtain materials characterized by high homogeneity of the distribution of optically active ions more easily introduced into the crystal matrix, and most importantly, the possibility of forming complex composite systems with a controllable redistribution of activator ions between the components [5].

Earlier it has been found that the introduction of Lu_2O_3 as an additional component into the system during the colloidal chemical synthesis of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ leads to a shift in the maximum of the luminescence band towards the red spectral region up to $\lambda_{max} \sim 590$ nm (Fig. 1) [6]. At the same time, a noticeable suppression of the luminescence intensity with increasing concentration of Lu_2O_3 is observed for systems $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$ [7].

систем с контролируемым перераспределением ионов-активаторов между компонентами [5].

Ранее было установлено [6], что введение Lu_2O_3 в качестве дополнительного компонента при коллоидно-химическом синтезе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ позволяет сместить максимум полосы его люминесценции в красную область спектра до $\lambda_{\text{max}} \sim 590$ нм (рис. 1). В то же время для систем $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ наблюдается заметное подавление интенсивности люминесценции при увеличении концентрации оксида Lu_2O_3 [7].

Для выяснения структурных механизмов формирования оптических свойств композитных систем $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ проведены детальные исследования методом нейтронной диф-

ракции кристаллической структуры этих соединений. Подчеркнем, что в случае исследования сложных оксидных соединений нейтронография является наиболее информативным структурным методом, позволяющим изучать атомную структуру кристаллов, содержащих легкие элементы, в частности, кислород, что во многих случаях затруднительно сделать с помощью рентгенографии. Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12 импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И. М. Франка ОИЯИ, Дубна).

В эксперименте получены нейтронные дифракционные спектры для композитных люминофоров $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ для

Рис. 1. *a*) Спектры люминесценции композитных люминофоров $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (слева) и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (справа) для различных концентраций вводимого Lu_2O_3 . *b*) Схематическое представление механизмов формирования оптических свойств в композитных гранатовых люминофорах. Для композитных люминофоров характерно формирование дополнительных компонентов, которые могут находиться как в оптически-активном состоянии, так и в безызлучательном состоянии

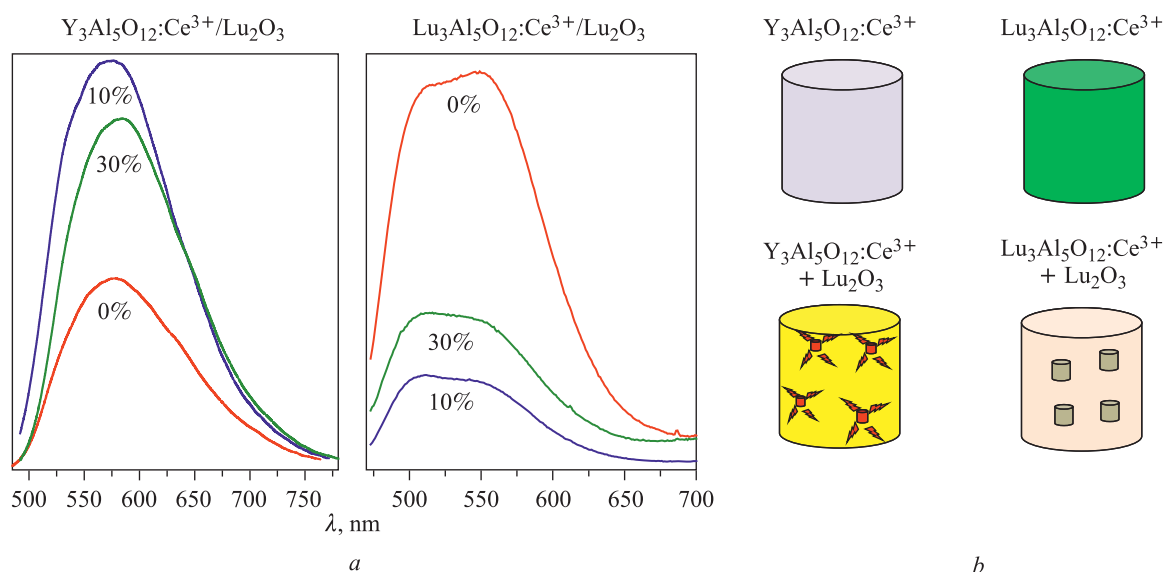


Fig. 1. *a*) Luminescence spectra of composite phosphors $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (left) and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (right) for different concentrations of introduced Lu_2O_3 . *b*) Schematic representation of the mechanisms of formation of optical properties in composite garnet phosphors. Composite phosphors are characterized by the formation of additional components which can be both in an optically active state or in a nonradiating state

Detailed neutron diffraction studies of the crystal structure of these compounds have been carried out to elucidate the structural mechanisms of the formation of optical properties of composite systems $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$. It should be emphasized that in case of complex oxide compounds, neutronography is the most informative structural method making it possible to study the atomic structure of crystals containing light elements such as oxygen, which in many cases is difficult to be done by radiography. The neutron diffraction experiments

were carried out on the DN-12 spectrometer of the IBR-2 high-flux pulsed reactor (FLNP, JINR, Dubna).

In the experiment, neutron diffraction spectra have been obtained for composite phosphors $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ for different concentrations of Lu_2O_3 . It has been found that additional peaks appear in the spectra of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$, which may correspond to the phase being formed during the synthesis $(\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ as a result of the interaction of the $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ and Lu_2O_3 components [6]. At the same

различных концентраций вводимого оксида Lu_2O_3 . Обнаружено, что в спектрах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ наблюдается появление дополнительных рефлексов, которые могут соответствовать формируемой в процессе синтеза фазе $(\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в результате взаимодействия компонентов системы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ и Lu_2O_3 [6]. В то же время для соединения $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ образования дополнительных фаз не обнаружено.

Известно, что кубическая структура гранатов характеризуется тремя типами неэквивалентного кислородного окружения: сложным додекаэдрическим вокруг атомов Y или Lu, октаэдрическим и тетраэдрическим для атомов алюминия. На рис. 2 представлены

зависимости относительных длин связи Al–O для тетраэдрического и октаэдрического кислородного окружения алюминия для соединений $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$. Видно, что при увеличении количества Lu_2O_3 , независимо от системы, наблюдается заметный рост длины связи Al–O в октаэдрическом кислородном окружении. Это можно объяснить формированием устойчивой дефектной структуры в оксидной подрешетке исследуемых люминофоров, полученных коллоидно-химическим методом [6, 7].

Различие в изменениях длин связи тетрагонально- и орторомбического кислородного окружения вызывает анизотропный характер изменения кислородного

додекаэдра вокруг Y или Lu, что приводит к искажениям кристаллографического окружения оптически-активного иона Ce^{3+} и, соответственно, к перераспределению интенсивности люминесценции между двумя каналами релаксации: ${}^5D_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и ${}^5D_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ [8]. Это и вызывает смещение цвета люминесценции композитных люминофоров

by the formation of a stable defect structure in the oxide sublattice of the studied phosphors obtained by the colloidal chemical method [6, 7].

The difference in the changes of the bond lengths of the tetragonal and orthorhombic oxygen environment results in the anisotropic character of the change of the oxygen dodecahedron around Y or Lu, which leads to the distortions of the crystallographic environment of the optically active ion Ce^{3+} and, consequently, to the redistribution of the luminescence intensity between two channels of relaxation ${}^5D_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ and ${}^5D_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ [8]. This causes a shift in the luminescence color of composite phosphors $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ with the introduction of Lu_2O_3 .

The difference in the effects of the introduction of Lu_2O_3 for phosphors $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ on the formation of their optical properties can be explained (apart from the processes associated with energy dissipation on the crystal lattice defects) by the processes of diffusion of cerium ions from the $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ matrix

Рис. 2. Относительное изменение длины связи Al–O в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении в структуре $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (слева) и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (справа) в зависимости от концентрации Lu_2O_3

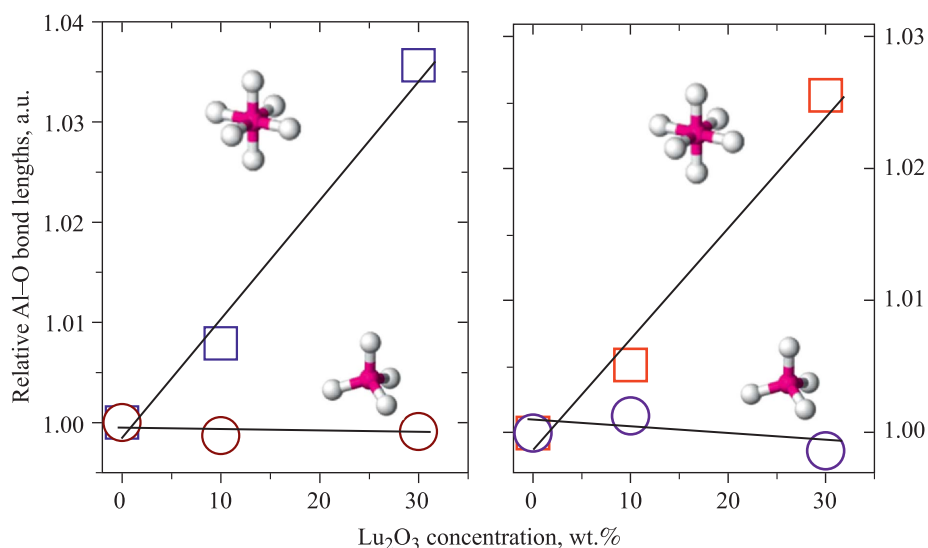


Fig. 2. Relative change in the Al–O bond length in the octahedral and tetrahedral oxygen environment in the structure of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (left) and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ (right) versus the concentration of Lu_2O_3

time, for the compound $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ the formation of additional phases has not been revealed.

It is known that the cubic structure of garnets is characterized by three types of non-equivalent oxygen environment: complex dodecahedral environment around Y or Lu atoms, octahedral and tetrahedral environment for aluminum atoms. Figure 2 shows the dependences of the relative Al–O bond lengths for the tetrahedral and octahedral oxygen environment of aluminum for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ compounds. It can be seen that with increasing amount of Lu_2O_3 , regardless of the system, a significant growth in the Al–O bond length is observed in the octahedral oxygen environment. This can be explained

Список литературы

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ при введении оксида Lu_2O_3 .

Различие в действии введения оксида Lu_2O_3 для люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ на формирование их оптических свойств объясняется, помимо процессов, связанных с рассеянием энергии на дефектах кристаллической решетки, еще и протеканием процессов диффузии ионов церия из матрицы $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ в Lu_2O_3 , что сопровождается уменьшением их концентрации в $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$. При введении Lu_2O_3 в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ также происходит перераспределение ионов Ce^{3+} в системе, однако оно происходит не между фазой $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ и Lu_2O_3 , а между образующимися дополнительными фазами $\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и/или $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, в которых ион Ce^{3+} хорошо люминесцирует (рис. 1). Таким образом, это и является одной из причин различного влияния Lu_2O_3 на спектрально-люминесцентные свойства $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ [6–8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства инвестиций и инноваций Московской области, грант № 14-42-03641_p_центр_a.

1. Chandler H. // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 49. P. 113–155.
2. Globus M., Grinyov B. Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. Kharkiv, 2005.
3. Lempicki A., Wojtowicz A.J., Brecher C. Inorganic Scintillators // Book Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications (Eds: S. R. Rotman); Kluwer Acad. Publ.: Norwell, MA, 1997. P. 235–301.
4. Rouxel J., Tournoux M., Brec R. Soft Chemistry Routes to New Materials // Proc. of the Intern. Symp. on Soft Chemistry Routes to New Materials. Trans. Tech. Publ., 1994.
5. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I. Structural Defects Formation in the Inorganic Sol-Gel Derived Oxides // Thesis book of Defect and Diffusion Forum. Annual Retrospective VII. Switzerland: Trans. Tech. Publ., 2005. V. 242–244. P. 143–158.
6. Kichanov S. E., Frolova E. V., Shevchenko G. P. et al. // Phys. of the Solid State. 2013. V. 55, No. 4. P. 813–820.
7. Kichanov S. E., Shevchenko G. P., Tretyak E. V., Kozlenko D. P., Malashkevich G. E., Belushkin A. V., Savenko B. N. // J. of Alloys and Compounds. 2014. V. 613. P. 238–243.
8. Самойленко С. А., Третьяк Е. В., Шевченко Г. П., Кичанов С. Е., Козленко Д. П., Малашкевич Г. Е., Ступак А. П., Савенко Б. Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 6. С. 958–965.

to Lu_2O_3 , which is accompanied by a decrease in their concentration in $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$. When introducing Lu_2O_3 into $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ there also occurs a redistribution of Ce^{3+} ions in the system, but it takes place not between the phase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ and Lu_2O_3 , but between additional phases being formed of $\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and/or $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, in which Ce^{3+} ion luminesces well (Fig. 1). Thus, it is one of the reasons for the different effects of Lu_2O_3 on the spectral-luminescent properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ [6–8].

This work was financially supported by RFBR and the Ministry of Investment and Innovation of the Moscow Region, grant number 14-42-03641_r_centr_a.

References

1. Chandler H. // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 49. P. 113–155.
2. Globus M., Grinyov B. Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. Kharkiv, 2005.
3. Lempicki A., Wojtowicz A.J., Brecher C. Inorganic Scintillators // Book Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and

Applications / Ed.: S. R. Rotman. Kluwer Acad. Publ.: Norwell, MA, 1997. P. 235–301.

4. Rouxel J., Tournoux M., Brec R. Soft Chemistry Routes to New Materials // Proc. of the Intern. Symp. on Soft Chemistry Routes to New Materials. Trans. Tech. Publ., 1994.
5. Frolova E. V., Ivanovskaya M. I. Structural Defects Formation in the Inorganic Sol-Gel Derived Oxides // Thesis Book of Defect and Diffusion Forum. Annual Retrospective VII. Switzerland: Trans. Tech. Publ., 2005. V. 242–244. P. 143–158.
6. Kichanov S. E., Frolova E. V., Shevchenko G. P. et al. // Phys. Solid State. 2013. V. 55, No. 4. P. 813–820.
7. Kichanov S. E., Shevchenko G. P., Tretyak E. V., Kozlenko D. P., Malashkevich G. E., Belushkin A. V., Savenko B. N. // J. of Alloys and Compounds. 2014. V. 613. P. 238–243.
8. Samoylenko S. A., Tretyak E. V., Shevchenko G. P., Kichanov S. E., Kozlenko D. P., Malashkevich G. E., Stupak A. P., Savenko B. N. // J. of Applied Spectroscopy. 2015. V. 81, No. 6, January. P. 1048–1055.