

УДК 666.265

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГРАНАТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ БЕЛОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ

© 2005 г. Н.Н. Сокульская^{1,2}, В.М. Ищенко^{1,2}, А.Ф. Голота^{1,2}

На основании взаимосвязи полиэдров в структуре граната обоснованы полученные экспериментальные данные по люминесценции гранатных систем. Показано, что при вхождении в решётку граната иона с большим радиусом, чем у алюминия, но меньшим, чем у атома в додекаэдрической позиции происходит уменьшение межатомного расстояния d_{80} , вследствие чего уменьшается воздействие кристаллического поля на ионы Ce^{3+} . Установлено, что наибольшее влияние на спектральные характеристики гранатов оказывает замещение элементов в тетраэдрической позиции граната (уменьшение расстояния d_{40}).

Использование соединений со структурой граната общей формулы $\{\text{A}_3\}[\text{B}_2](\text{C}_3)\text{O}_{12}$, где А-, В, С – ионы, занимающие соответственно додекаэдрические, октаэдрические и тетраэдрические позиции граната, чрезвычайно разнообразно, в частности, это материалы для лазерной оптики [1], люминесцентных дозиметров и детекторов [2] и т.д. Широкое применение находят соединения со структурой граната, активированные церием ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$), которые относительно недавно стали использовать в качестве светоизлучающих диодов (СИД) белого цвета свечения [3, 4], что позволяет создавать полицветные дисплеи. Традиционная структура СИД белого цвета свечения содержит InGaN-кристалл с высокой яркостью свечения, излучающий в области 430–475 нм и покрытый люминофором на основе иттрий-алюминиевого граната, в котором возбуждается жёлто-зелёное или жёлто-оранжевое свечение [5].

По механизму возбуждения СИД белого цвета свечения близки к люминесцентным лампам, в которых тлеющий разряд в парах ртути генерирует УФ-излучение, возбуждающее свечение в люминофоре. Однако, в отличие от газоразрядных ламп и электронно-лучевых трубок (ЭЛТ), где энергия возбуждения поглощается в основном матрицей люминофора, а затем передаётся активатору, в СИД белого цвета свечения энергия возбуждения поглощается непосредственно ионами активатора Ce^{3+} в области наиболее длинноволновой полосы поглощения.

Введение взамен иттрия ионов галлия, скандия, магния, кремния вместо алюминия и гадолиния позволяет варьировать спектры излучения в широком диапазоне от коротковолновой до длинноволновой области видимого спектра [5].

В качестве метода синтеза люминофоров для СИД белого цвета свечения в данной работе был выбран метод “горения” [6], позволяющий получить порошки с относительно малым размером частиц. Метод основан на экзотермической реакции взаимодействия нитратов металлов с органическим горючим. В качестве горючего использовали смесь карбамида ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) и аминокислотной кислоты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) в соотношении 1 : 1. Смесь нитратов металлов и горючего отжигали в печи при температуре 600 °С.

Полученные порошки представляли собой белую хрупкую пенообразную массу. Предварительно просеянные образцы прокаливали при температуре 1350 °С в течение 13 ч. Полученные таким образом люминофоры представляли собой мелкодисперсные желтые (с иттрием) или оранжевые (с гадолинием) порошки.

Различия в спектральных характеристиках образцов люминофоров (табл. 1) могут быть объяснены с позиций кристаллохимических особенностей структуры синтезированных гранатов. При их анализе учитывались результаты измерений параметра кристаллической решетки a , теоретические расчёты и результаты, полученные в [7, 8], где исследования проводили на монокристаллах гранатов, выращенных методом Чохральского.

Сопоставление данных по спектральным характеристикам в полученных системах гранатов

¹ Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону.

² Ставропольский государственный университет.

Таблица 1. Характер изменений в гранатах, происходящих при замещении элементов

Система	Смещение полос излучения и возбуждения $\lambda_{\text{макс}}$, нм	Изменение силы крист. поля Dq , см ⁻¹	Изменение параметра решётки a , Å	Изменение энергии крист. реш. $E_{\text{кр.реш.}}$, кДж/моль
$\text{Gd}_3(\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x)\text{Al}_3\text{O}_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$\text{Y}_3(\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x)\text{Al}_3\text{O}_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \leftarrow$	$Dq \downarrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \rightarrow$	$Dq \uparrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \downarrow$
$\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{Mg}_y\text{O}_{12}$	$\lambda_{\text{макс}} \rightarrow$	$Dq \uparrow$	$a \uparrow$	$E_{\text{кр.реш.}} \uparrow$

(табл. 1) позволяет сделать вывод о том, что в ряду гранатов $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12} - \text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12} - \text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} - \text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ наблюдаются идентичные изменения в спектрах излучения и возбуждения, что может быть объяснено уменьшением влияния кристаллического поля на ионы активатора Ce^{3+} . Одновременно наблюдается увеличение параметра a решётки и уменьшение энергии самой кристаллической решётки.

Сдвиг полос излучения и возбуждения в длинноволновую область характерен для систем $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{Mg}_y\text{O}_{12}$. Несмотря на то, что параметр решётки a в обеих системах увеличивается, в случае $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ энергия кристаллической решётки ($E_{\text{кр.реш.}}$) уменьшается, а в случае $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{Mg}_y\text{O}_{12}$ — увеличивается. Наблюдаемые изменения могут быть объяснены индивидуальными кристаллохимическими особенностями соединений со структурой граната.

Так как физико-технические параметры гранатов достаточно чувствительны к изменению взаимного влияния полиэдров, возникающему при формировании их структуры, проанализируем, например, изменение межатомных расстояний.

В структуре граната додекаэдр имеет общие рёбра (связь О–О) с двумя тетраэдрами, четырьмя октаэдрами и четырьмя другими додекаэдрами. Исходя из того, что ионы активатора церия находятся в додекаэдрической позиции, а величина энергетического зазора $4f-5d$ прямо пропорциональна силе кристаллического поля, которая в свою очередь обратно пропорциональна расстоянию d_{80} , необходимо рассмотреть, какая из подрешёток граната будет оказывать большее влияние на додекаэдр.

На рисунке 1 приведена структура граната, где показаны межатомные расстояния: d_{40} , d_{60} , d_{80} — расстояния катион-анион в тетраэдре, октаэдре и додекаэдре соответственно, d_{48} — общее

ребро тетраэдра с додекаэдром, d_{68} — общее ребро октаэдра с додекаэдром, d_{41} — свободное ребро анион-анион в тетраэдре, d_{61} — свободное ребро анион-анион в октаэдре.

При замещении элемента в одной кристаллографической позиции происходят изменения во всех трёх катионных подрешётках граната. При этом наблюдаются следующие закономерности: при замещении иттрия гадолинием в системе $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с увеличением x увеличивается радиус додекаэдрической позиции r^{VIII}

$$r^{\text{VIII}} = \frac{(3-x) \cdot r_Y^{\text{VIII}} + x \cdot r_{\text{Gd}}^{\text{VIII}}}{3}$$

$$r_Y^{\text{VIII}} = 1.015 \text{ Å}, \quad r_{\text{Gd}}^{\text{VIII}} = 1.06 \text{ Å} [10]$$

и, следовательно, увеличиваются расстояния d_{80} , d_{60} , d_{40} (расчет межатомных расстояний проводили по формулам, предлагаемым в [7]).

В системах $\text{Э}_3(\text{Al}_{2-x}\text{Sc}_x)\text{Al}_3\text{O}_{12}$, где $\text{Э}=\text{Y}$ или Gd , с увеличением x увеличивается радиус октаэдри-

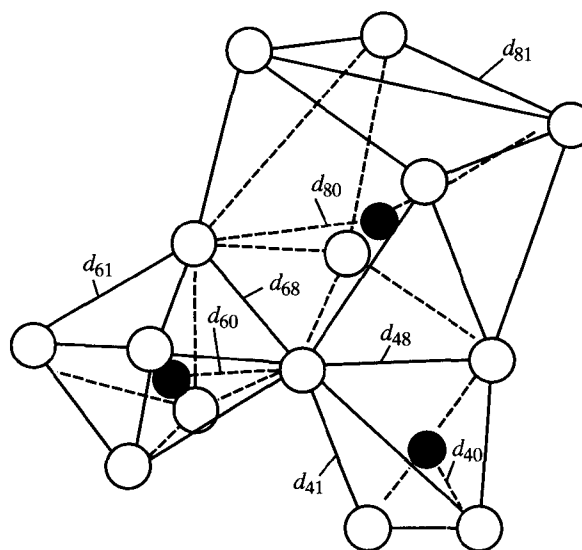


Рис. 1. Фрагмент кристаллической решётки граната [7]

ческой позиции r^{VI}

$$r^{\text{VI}} = \frac{(2-x) \cdot r_{\text{Al}}^{\text{VI}} + x \cdot r_{\text{Sc}}^{\text{VI}}}{2},$$

$$r_{\text{Sc}}^{\text{VI}} = 0.730 \text{ \AA}, \quad r_{\text{Al}}^{\text{VI}} = 0.530 \text{ \AA} [10]$$

и, следовательно, увеличиваются расстояния d_{80} и d_{60} , а d_{40} — уменьшается. Известно, что в гадолиниевых гранатах содержание скандия выше, чем в иттриевых гранатах из-за большего радиуса гадолиния по сравнению с иттрием, поэтому аналогичные изменения наблюдаются и при замещении алюминия на галлий в октаэдрической позиции. При внедрении галлия в тетраэдры будет увеличиваться r^{IV} , так как $r_{\text{Ga}}^{\text{VI}} > r_{\text{Al}}^{\text{VI}}$. При этом будут увеличиваться расстояния d_{80} , d_{60} , d_{40} . Из всего этого следует, что нельзя сделать вывод о причине изменений спектральных характеристик гранатов, принимая во внимание характер изменений, происходящих только при замещении в одной катионной позиции граната. Необходимо соотнесение применяемых в [7] неравенств со спектральными характеристиками гранатов.

Вхождение скандия и галлия вызывает уменьшение силы кристаллического поля, что находит выражение в сдвиге полос люминесценции в более коротковолновую область спектра. Скандий при его содержании до 40 ат.% замещает алюминий только в октаэдрической позиции, при содержании скандия свыше 35 ат.% может происходить вхождение скандия в додекаэдр. Маловероятно, но возможно вхождение скандия в тетраэдрические узлы алюминия, как это наблюдалось в [9]. Замещение алюминия галлием идёт в двух позициях: с тетраэдрической и октаэдрической координацией по кислороду. Теоретически возможно вхождение небольшого количества ионов галлия в подрешётку иттрия или гадолиния. Следовательно, можно предположить, что введение скандия и галлия в решётку граната должно приводить к аналогичным изменениям, что и наблюдается в наших экспериментах. Введение галлия приводит к тому, что радиусы октаэдрической r^{VI} и тетраэдрической r^{IV} позиций увеличиваются. Вследствие чего увеличиваются расстояния d_{80} , d_{60} , d_{40} . Если исходить из возможности замещения галлия и скандия в додекаэдрическом узле, то из-за уменьшения r^{VIII} будет уменьшаться расстояние d_{80} . Таким образом, при введении в структуру граната галлия и скандия будут происходить аналогичные изменения: увеличение радиуса тетраэдра, увеличение радиуса октаэдра, уменьшение радиуса додекаэдра.

Вследствие этого на основании неравенств [7] расстояние d_{80} будет уменьшаться, d_{60} и d_{40} — увеличиваться. Поэтому при вхождении в решётку граната иона с большим радиусом, чем у алюминия, но меньшим, чем у атома в додекаэдрической позиции происходит уменьшение межатомного расстояния d_{80} , из-за чего наблюдается уменьшение влияния кристаллического поля на ионы Ce^{3+} и, следовательно, сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ (возбуждения/излучения) в коротковолновую область спектра.

Изменения, происходящие в системе $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$, можно объяснить тем, что при вхождении гадолиния радиус додекаэдрической позиции увеличивается, как показано выше. Необходимо отметить, что радиус октаэдрической позиции также увеличится из-за возможного вхождения ионов гадолиния в октаэдр. Поэтому расстояния d_{80} , d_{60} будут увеличиваться, а d_{40} — уменьшаться. В результате будет наблюдаться увеличение силы кристаллического поля, что проявляется в длинноволновом сдвиге полос люминесценции и увеличении расстояния между максимумами полос возбуждения.

Обнаружено, что подобные изменения наблюдаются и в системе $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{Mg}_y\text{O}_{12}$, что не совсем понятно. Можно проследить некоторую аналогию с галлием и скандием, которые замещают ионы алюминия: магний имеет больший ионный радиус, встраивается в октаэдрические узлы граната и при этом, как показывают расчёты, как и в случае Ga и Sc, происходит увеличение радиуса октаэдрической позиции. Это, в свою очередь, приводит к увеличению расстояний d_{60} и d_{80} и уменьшению — d_{40} . Но в отличие от Ga и Sc $r_{\text{Si}}^{\text{IV}} < r_{\text{Al}}^{\text{VI}}$. Поэтому расстояние d_{40} уменьшается, а d_{60} и d_{80} — увеличивается. Следствием этого является усиление влияния кристаллического поля на внешние оболочки ионов Ce^{3+} . В [7] отмечена связь между собой тетраэдров и додекаэдров, поэтому можно утверждать, что изменение в тетраэдрической позиции оказывает большее влияние, чем в октаэдрической.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что в системе $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x-y}\text{Si}_x\text{Mg}_y\text{O}_{12}$ не происходит вхождения ионов Mg в додекаэдрические узлы граната. Вероятно, это связано с электронным строением магния и тем, что он в отличие от Y, Ga и Sc имеет заряд +2. Электронейтральность в этом случае обусловлена одновременным присутствием в подрешётке граната ионов Al^{3+} , Si^{4+} , Mg^{2+} .

Таким образом, результаты расчетов кристаллохимических параметров гранатов позволяют

прогнозировать характер изменения спектральных характеристик при синтезе люминофоров гранатной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минков Б.И. Влияние ионизирующих излучений на оптические и лазерные свойства монокристаллов ИАГ : Nd. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 87 с.
2. Кеда О.А., Василенко М.В., Викторов Л.В., Обухов В.Т. Дозиметрические и сцинтилляционные свойства кристаллов со структурой граната // Журнал прикладной спектроскопии. 1984. Т. 41. № 5. С. 867–869.
3. White light LED's in the spotlight // Compound semiconductor. 1999. № 1–2. Р. 30–32.
4. Nakamura S. et al. The blue laser diode: GaN laser light emitters. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 330 p.
5. Зоренко Ю.В., Назар И.В., Лимаренко Л.Н. Люминесценция ионов Ce^{3+} в твердом растворе $Y_3Al_5O_{12}-Y_3Ga_5O_{12}$ // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. № 6. С. 925–928.
6. Shea L.E., McKittrick J., Lopez O.A. Synthesis of red-emitting small particle size luminescent oxides using an optimized combustion // J. Amer. Ceram. Soc., 1996. V. 79. № 12. P. 3257–3265.
7. Кузьмичёва Г.М., Мухин Б.В., Жариков Е.В. Кристаллохимический анализ структурных особенностей гранатов // Перспективные материалы. 1997. № 3. С. 41–53.
8. Кузьмичёва Г.М., Козликин С.Н. Кристаллохимический анализ образования твёрдых растворов на основе соединений со структурой граната // Журнал неорганической химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 576–580.
9. Валбис Я.А., Тале В.Г., Письменный В.А. Влияние изоэлектронных примесей и отклонения от стехиометрии на энергетический спектр центров захвата в иттрий-алюминиевых гранатах / Сб. науч. трудов “Электронные процессы в ионных кристаллах”. Рига: ЛГУ, 1985. С. 136–145.
10. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective Ionic Radii Oxides and Fluorides // Acta Crystallogr. 1969. V. 25. № 4. P. 925–946.

CRYSTAL CHEMICAL ANALYSIS OF THE GARNET LUMINOPHORS FOR LIGHT-EMITTING DIODES OF WHITE COLOR LUMINESCENCE

N.N. Sokulskaya, V.M. Ischenko, A.F. Golota

Based on the polyhedrons' interconnection in the garnet structure, the acquired experimental data on garnet systems luminescence has been validated. It is shown that at ion entering the garnet lattice with bigger radius, than of aluminum, but smaller, than of the atom in the dodecahedral position, decrease of interatomic distance d_{80} takes place, as a result of which the impact of the crystal field on Ce^{3+} ions is decreased. It has been determined that the elements' replacement in the garnet tetrahedral position makes the largest impact on the garnets' spectral characteristics (decrease of d_{40} distance).

REFERENCES

1. Minkov B.I. 1985. *Vliyanie ioniziruyushchikh izlucheniye na opticheskie i lazernye svoystva monokristallov IAG:Nd*. [Effect of ionizing radiation on optical and laser properties of single crystals of IAG:Nd]. Moscow: 87 p. (In Russian).
2. Keda O.A., Vasilenko M.V., Viktorov L.V., Obukhov V.T. 1984. Dozimetricheskie i stsintillyatsionnye svoystva kristallov so strukturoy granata. [Dosimetry and scintillation properties of crystals with garnet structure]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 41(5): 867–869. (In Russian).
3. White light LED's in the spotlight. Compound semiconductor. 1999. (1–2): 30–32.
4. Nakamura S. et al. 1997. *The blue laser diode: GaN laser light emitters*. Berlin, Springer-Verlag: 330 p.
5. Zorenko Yu.V., Nazar I.V., Limarenko L.N. 1996. Lyuminestsentsiya ionov Ce^{3+} v tverdom rastvore $Y_3Al_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$ [The luminescence of Ce^{3+} ions in solid solution $Y_3Al_5O_{12}$ - $Y_3Ga_5O_{12}$]. *Optika i spektroskopiya*. 80(6): 925–928. (In Russian).
6. Shea L.E., McKittrick J., Lopez O.A. 1996. Syntesis of red-emitting small particle size luminescent oxides using an optimized combustion. *J. Amer.Ceram. Soc.* 79(12): 3257–3265.
7. Kuz'micheva G.M., Mukhin B.V., Zharikov E.V. 1997. Kristallokhimicheskiy analiz strukturnykh osobennostey granatov. [Crystal-chemical analysis of the structural characteristics of garnets]. *Perspektivnye materialy*. (3): 41–53. (In Russian).
8. Kuz'micheva G.M, Kozlikin S.N. 1989. Kristallokhimicheskiy analiz obrazovaniya tverdykh rastvorov na osnove soedineniy so strukturoy granata. [Crystal-chemical analysis of the formation of solid solutions based on compounds with garnet structure]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 34(3): 576–580. (In Russian).
9. Valbis Ya.A., Tale V.G., Pis'mennyy V.A. 1985. Vliyanie izoelektronnykh primesey i otkloneniya ot stekhiometrii na energeticheskiy spektr tsentrov zakhvata v itriy-alyuminiyevykh granatakh. [Influence of isoelectronic impurities and deviations from stoichiometry in the energy spectrum of the capture centers in the yttrium-aluminum garnet]. In: *Elektronnye protsessy v ionnykh kristallakh. Sb. nauch. trudov*. [Electronic processes in ionic crystals. Collection of scientific papers]. Riga: 136–145. (In Russian).
10. Shannon R.D., Prewitt C.T. 1969. Effective Ionic Radii Oxides and Fluorides. *Acta Crystallogr.* 25(4): 925–946.