

УДК 535.37

НАНОДЕФЕКТЫ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИАГ

© 2019 г. А. Т. Тулегенова^{1,2, *}, В. М. Лисицын¹, Х. А. Абдуллин², Н. Р. Гусейнов²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа при Казахском
Национальном университете имени аль-Фараби, Алма-Ата, Казахстан

*E-mail: tulegenova.aida@gmail.com

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Представлена модель энергетической структуры микрокристалла ИАГ-люминофора с нанодфектами. Нанодфект представляет собою комплекс, имеющий в своем составе весь набор элементов кристалла и собственных дефектов, входящих при синтезе для компенсации разницы зарядов и упругих напряжениях.

DOI: 10.1134/S0367676519030256

ВВЕДЕНИЕ

Для получения белого света с помощью светодиодов обычно используют чип на основе гетероструктуры, излучение которого приходится на ~460 нм и люминофор, излучающий в желтой области спектра. Излучение на ~460 нм с высокой эффективностью преобразуется люминофором на основе ИАГ в излучение в области 500–700 нм [1–3]. Комбинация излучений чипа и люминофора позволяет получить широкий спектр, необходимый для источника белого света, светодиода для осветительных целей. Люминофоры на основе ИАГ представляют собой многокомпонентные кристаллы с микронными размерами. Структура кристалла довольно сложная, синтез проводится при высоких температурах от 1500 до 1700°C. Исходными компонентами для синтеза являются оксиды Y, Al, Gd, Ce и др., имеющие сильно различающиеся, но всегда высокие температуры плавления. Синтез при высоких температурах многокомпонентных систем обычно приводит к нестехиометричности состава полученных кристаллов и образованию различных видов дефектов решетки, в том числе антидефектов [4, 5]. Поэтому для ИАГ-люминофоров характерен большой разброс излучательных характеристик.

В работе представлены результаты исследования люминесценции промышленных люминофоров на основе ИАГ:Ce с целью выявления наиболее общих свойств люминесценции в люминофорах с разной предысторией.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе представлены результаты исследования люминесценции промышленных люминофоров на основе ИАГ:Ce. Всего было исследовано более 25 люминофоров. Для исследования использовали люминофоры, синтезированные в НПО “Платан” (Москва, РФ), “Billion Light Co., Ltd” (Taipei County, Taiwan), “Fultor Enterprises Co. Ltd” (Dalian, China). Исследовалась морфология, кристалличность, элементный состав люминофоров. Измеряли спектральные (возбуждения и люминесценция), кинетические характеристики люминесценции, энергетическая эффективность преобразования излучения чипа люминофором.

Состав и морфологию люминофоров определяли с помощью СЭМ, включающего микросистему энергодисперсионного анализа. Структура была идентифицирована с использованием рентгеновской дифракции (XRD) на установке ДРОН7 в КазНУ им.аль-Фараби.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Во всех исследованных люминофорах люминесценция наблюдается в диапазоне от 500 до 700 нм, с максимумами в области 540–560 нм. На рис. 1 приведен характерный спектр люминесценции и возбуждения ИАГ-люминофора. Спектры возбуждения люминесценции всех ИАГ-люминофоров в области 340 и 460 нм подобны.

Люминофоры представляют собою мелкодисперсные порошки кристаллов микронных разме-

Таблица 1. Элементный состав исследованных образцов

Люминофор	Y	Al	O	Gd	Ce	η
СДЛ 2700-2016	9.55	5.06	53.22	20.98	11.21	0.393
СДЛ 2700-2015	8.62	4.21	56.98	20.86	9.32	0.331
СДЛ 3500-2015	25.13	4.54	49.00	4.09	17.24	0.359
СДЛ 3500-2016	26.07	4.28	55.32	4.41	9.92	0.345
СДЛ 4000-2016	35.51	4.73	59.77			0.394
СДЛ 4000-2015	36.57	5.16	58.27			0.373

ров. Характерные размеры микрокристаллов от 4 до 40 мкм. На рис. 2 приведены примеры морфологии характерных люминофоров.

В микрокристалле MG 633 частицы имеют хорошо выраженную огранку, в СДЛ 2466 наблюдаются не сформировавшиеся в кристалл частицы и мелкие хлопья, в СДЛ 3500 встречаются частицы, имеющие вид скоплений частиц, которые не имеют вид, характерный для кристалла.

Элементный состав исследованных микрокристаллов люминофоров сильно различается. Различия в элементном составе наблюдаются даже в люминофорах разных партий, синтезированных в одних условиях. Во всех люминофорах доминирующими элементами являются Y, Al, O, Ce, Gd. В табл. 1 для примера приведен элементный состав люминофоров серии СДЛ 2700, 3500, 4000.

Были проведены рентгеноструктурные исследования люминофоров. На рис. 3 приведены примеры дифрактограмм ИАГ-люминофоров.

Из представленных дифракционных спектров видно, что в люминофорах наблюдается присутствие других фаз, отличных от характерной для ИАГ-кристалла. Такие фазы имеют собственную температуру формирования. YAM-фаза формируется до температуры 1000°C, фаза Y₃Al₅O₁₂ выше 1500°C. Наличие разных фаз свидетельствует о том, что структура ИАГ-люминофора сложна.

На дифрактограммах стрелками указаны дополнительные фазы: ● – YAM; * – Al₂O₃; Δ – YAG. Перечеркнутыми стрелками показаны отсутствующие пики, характерные для ИАГ-кристаллов. Результаты исследований показывают, что структура микрокристаллов сложна, отличается от идеальной.

Были проведены измерения энергетической эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию всех выбранных люминофоров. Примеры значений эффективности преобразования представлены в табл. 1. В наиболее эф-

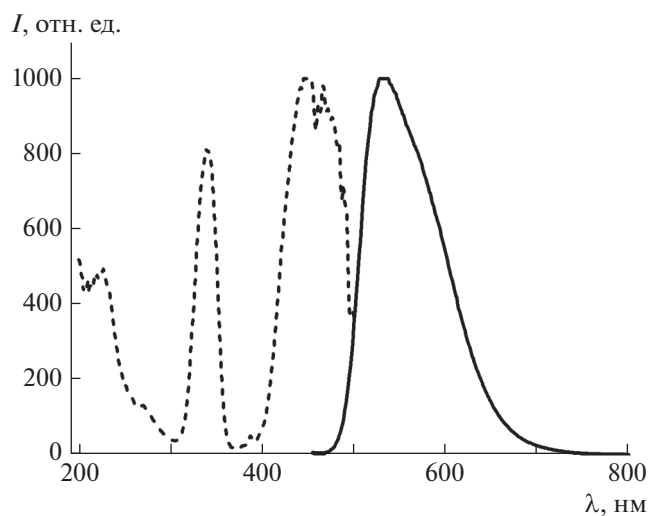


Рис. 1. Спектр люминесценции и возбуждения ИАГ-люминофора серии СДЛ 4100.

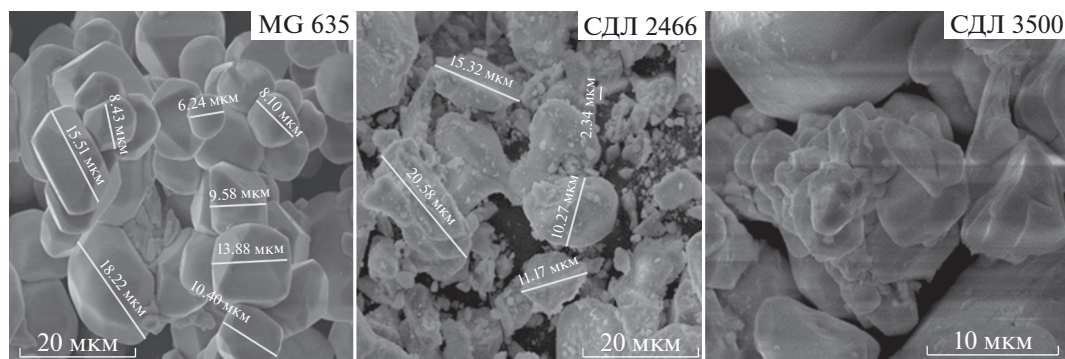


Рис. 2. Морфология на рисунке приведенных ИАГ-люминофоров.

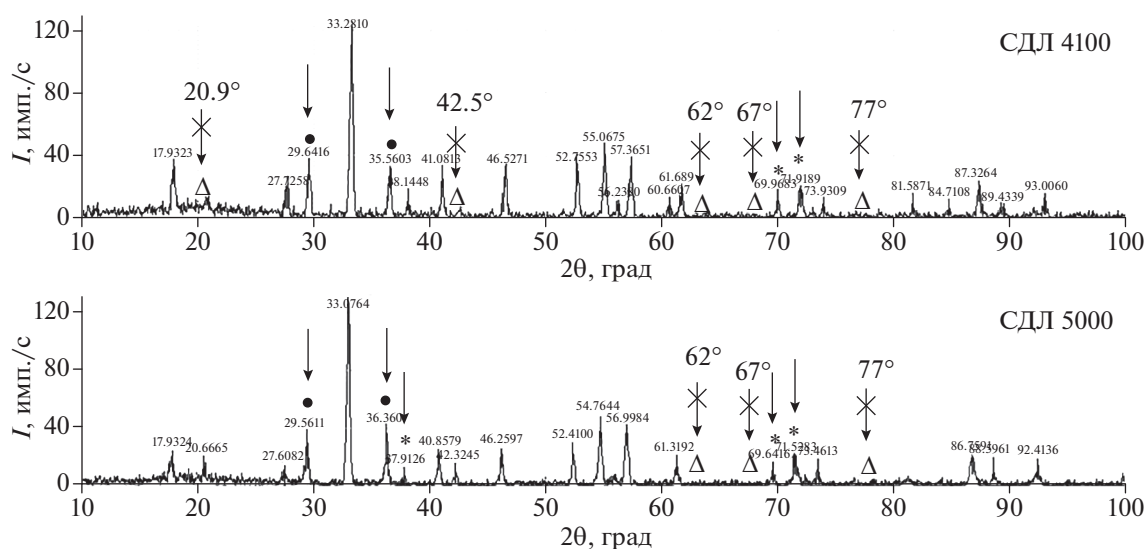


Рис. 3. Дифрактограммы образцов люминофоров с разными фазами.

фективных (из исследованных) люминофорах энергетическая эффективность преобразования люминесценции находится в пределах 0.35–0.45. Теоретический предел энергетической эффективности для люминофоров находится в пределах от 0.7 до 0.75 [6]. Отметим, что энергетическая эффективность преобразования различается не только в люминофорах разных производителей, но и люминофорах, изготовленных по одной технологии, с одинаковым исходным составом компонентов в одной организации, но разных партий выпуска. Например, в люминофорах СДЛ 2700, изготовленных в 2015 и 2016 гг., при одинаковых условиях энергетический выход различается почти на 15%.

Кинетика затухания люминесценции всех исследованных люминофоров многокомпонентная. Несмотря на различие в элементном составе характеристические времена затухания люминесценции люминофоров в области основных полос близки. В кинетике явно выделяются по крайней мере два компонента. Характеристические времена затухания люминесценции первого компонента для всех люминофоров находятся в пределах 60–66 нс, второго – 1–3 мкс.

ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что основная характеристика излучательных свойств люминофоров – эффективность преобразования излучения чипа в люминесценцию, зависит не только от исходного состава, морфологии и структурных свойств микроструктур, но и от технологических условий синтеза. Большую роль в определении люминес-

центных свойств играют и собственные дефекты структуры: вакансии, ионы в междоузлиях, антидефекты. Вероятно, дефекты решетки в микроструктурах – примесные (ионы активаторов, модификаторов) и собственные – объединяются в комплексы наноразмерной величины, образуют нанодфекты как и в сцинтилляционных кристаллах на основе LiF:W,Ti, Fe, кристаллах вольфраматов, молибдатов металлов [7, 8]. Нанодфекты формируются в процессе синтеза. Зависимость результата синтеза даже от небольших изменений технологических режимов объясняется тем, что для формирования нанодфектов необходимы не только исходные компоненты, но и собственные дефекты. Нанодфекты в ИАГ в своем составе содержат все химические элементы: Y, Al, O, активатор – Се, могут иметь Gd, другие примеси, а также антидефекты в количестве до 6%, вакансии и междоузлия, входящие для компенсации зарядовых и размерных различий.

Совокупность нанодфектов представляет собой отдельную новую фазу, которая имеет свою энергетическую и пространственную структуру. Предполагаемая схема энергетической структуры микроструктура ИАГ с нанодфектом представлена на рис. 4. Энергетическая структура кристалла ИАГ с нанодфектами может быть представлена как вложенная в матричную структуру фаза нанодфектов.

На рис. 4 E_{gm} и E_{gn} – зона запрещенных переходов в матрице и нанодфекте. $E_{e1,2..n}E_{l1,2..n}$ – возможные поглощательные и излучательные электронные переходы. Центр свечения – элемент нанодфекта, поэтому энергетические уровни центра свечения расположены в нанодфекте. Нанодфект является эффективной ловушкой для электрона и дырки.

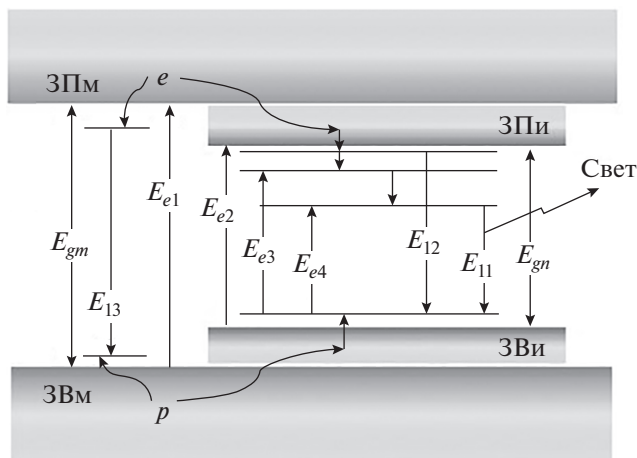


Рис. 4. Энергетическая структура кристалла ИАГ с нанодфектами.

Оптическое возбуждение люминофоров в области полос 340 и 460 нм (E_{e3} , E_{e4}) приводит к прямому возбуждению центров свечения, которое завершается излучением E_{l1} в области 540 нм. Возбуждение в более высокоэнергетической области

спектра (E_{e1} , E_{e2}) может приводить к появлению новых полос люминесценции в УФ-области спектра (E_{l2} , E_{l3}).

Отметим, что близость характеристических времен затухания люминесценции во всех исследованных люминофорах и их дискретность свидетельствуют о близости структуры нанодфектов во всех исследованных люминофорах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamura S. // Proc. SPIE. 1997. V. 3002. P. 26.
2. Xia Zh., Meijerink A. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 275.
3. Narukawa Y., Ichikawa M., Sanga D. et al. // J. Phys. D. 2010. V. 43. Art. no. 354002.
4. Pan Y., Wu M., Su Q. // Mat. Sci. Eng. B. 2004. V. 106. P. 251.
5. Асатрян Г.Р., Крамущенко Д.Д., Успенская Ю.А. и др. // Физика тв. тела. 2014. Т. 56. Вып. 6. С. 1106.
6. Lisitsyn V.M., Stepanov S.A., Ju Yangyang, Lukash V.S. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1698. Art. no. 050002.
7. Лисицына Л.А., Лисицын В.М. // Физика тв. тела. 2013. Т. 55. Вып. 11. С. 2183.
8. Lisitsyn V.M., Valiev D.T., Tupitsyna I.A. et al. // J. Lumin. 2014. V. 153. P. 130.