

УДК 621.762.244:678.046.82

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ

Ю. В. БОКШИЦ<sup>1)</sup>, М. В. КОРЖИК<sup>2)</sup>, Е. В. ТРЕТЬЯК<sup>1)</sup>, Г. П. ШЕВЧЕНКО<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2)</sup>НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

Синтезированы новые стехиометрические и нестехиометрические соединения различного состава со структурой граната, активированные церием, с использованием коллоидно-химического подхода к их синтезу. Показана возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами таких соединений как за счет гомо- и гетеровалентного замещения катионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в решетке граната, так и путем введения замещающих катионов в виде гидрозолей их оксидов. Разработанные люминофоры  $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$  и  $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$  могут оказаться перспективными для использования в энергосберегающих источниках излучения с улучшенными цветовыми характеристиками.

**Ключевые слова:** светоизлучающие диоды; соосаждение; гранаты; замещение; люминесценция.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17Д-012).

## OBTAINING BY COPRECIPITATION METHOD COMPLEX OXIDE COMPOUNDS WITH THE GARNET STRUCTURE WITH STOICHIOMETRIC AND NON-STOICHIOMETRIC COMPOSITION FOR THE LEDS EMITTING WHITE COLOR

Y. V. BOKSHYTS<sup>a</sup>, M. V. KORJIK<sup>b</sup>, Y. V. TRATSIK<sup>a</sup>, G. P. SHEVCHENKO<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,  
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

<sup>b</sup>Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,  
Bobruiskaya street, 11, 220030, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: slon.zhenya@gmail.com

New compounds with garnet structure, activated by cerium, with stoichiometric and non-stoichiometric composition were synthesized by using of colloid-chemical approach. The possibility of using homo- and heterovalent substitution of  $Y^{3+}$

### Образец цитирования:

Бокшиц Ю. В., Коржик М. В., Третьяк Е. В., Шевченко Г. П. Получение методом соосаждения сложнооксидных соединений со структурой граната стехиометрического и нестехиометрического состава для светодиодов белого цвета свечения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 74–81.

### For citation:

Bokshyts Y. V., Korjik M. V., Tratsiak Y. V., Shevchenko G. P. Obtaining by coprecipitation method complex oxide compounds with the garnet structure with stoichiometric and non-stoichiometric composition for the LEDs emitting white color. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 74–81 (in Russ.).

### Авторы:

**Юлия Валентиновна Бокшиц** – кандидат химических наук; научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Михаил Васильевич Коржик** – доктор физико-математических наук; заведующий лабораторией экспериментальной физики высоких энергий.

**Евгений Владимирович Третьяк** – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Гвидона Петровна Шевченко** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.

### Authors:

**Yuliya Bokshyts**, PhD (chemistry); researcher at the laboratory of nanochemistry.

**Mikhail Korjik**, doctor of science (physics and mathematics); head of the laboratory of experimental high energy physics.

*mikhail.korjik@cern.ch*

**Yauhen Tratsiak**, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.

*slon.zhenya@gmail.com*

**Gvidona Shevchenko**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of nanochemistry.

*gvidonashevchenko@gmail.com*

and  $Al^{3+}$  in garnet structure and introduction of the substituent cations in a form of hydrosols of their oxides for tuning of spectral-luminescence properties of the garnets was shown. Developed  $Y_{1.5}La_{1.5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$  and  $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$  phosphors may be perspective for using in a power efficient light sources with improved color characteristics.

**Key words:** light-emitting diode; coprecipitation; garnets; substitution; luminescence.

**Acknowledgements.** The work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant number X17D-012).

## Введение

В настоящее время сочетание InGaN-светодиода с алюмоиттриевым гранатом (YAG:Ce), активированным ионами  $Ce^{3+}$ , для генерации свечения белого цвета является наиболее популярным. YAG:Ce-люминофор характеризуется широкой полосой люминесценции с максимумом при  $\sim 550$  нм и узкой полосой возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}$ ) при 450 нм, что в сочетании с синим светодиодом делает его идеальным для использования в источниках освещения белого цвета [1–8]. Однако до сих пор актуальной остается задача увеличения индекса цветопередачи и цветовой температуры таких источников, которая может быть решена за счет смещения результирующего спектра в красную область путем гомо- или гетеровалентного замещения катионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в структуре граната [9–13].

При формировании соединений с высокой эффективностью люминесценции весьма важно контролировать процессы их структурной организации и дефектообразования, что наиболее возможно при использовании коллоидно-химических подходов к синтезу сложнзамещенных гранатов [14–16]. По сравнению с твердофазным методом соосаждения позволяет получать высокоомогенные прекурсоры на стадии синтеза и в значительной степени снизить температуру их термообработки при получении конечных продуктов.

Цель настоящей работы – исследование возможности управления спектрально-люминесцентными свойствами YAG:Ce, получаемого методом соосаждения, как за счет гомо- и гетеровалентного замещения катионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  согласно стехиометрии ( $Y_{1.5}La_{1.5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$ ,  $Y_2MgAlHf(AlO_4)_3:Ce$ ,  $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ ), так и путем введения замещающих катионов в виде гидрозолей их оксидов (YAG:Ce +  $M_xO_y$ ,  $M = Y, Lu, La, Hf$ ) с образованием нестехиометрических соединений со структурой граната.

## Материалы и методы эксперимента

В качестве исходных соединений использовали  $Al(NO_3)_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $HfCl_4$ ,  $Lu(NO_3)_3$ ,  $La(NO_3)_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $GeO_2$ ,  $NH_4HCO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$ . Все реактивы были марки «ч. д. а.».

В качестве осадителей использовали водные растворы аммиака ( $\rho = 0,983$  г/см<sup>3</sup>) и насыщенного при комнатной температуре гидрокарбоната аммония. Концентрация  $Ce^{3+}$  в образцах составляла 1 ат. % по замещаемому иону  $Y^{3+}$  в YAG:Ce.

**Композиты YAG:Ce +  $M_xO_y$ .** При синтезе композитных систем YAG:Ce + оксид применяли оксиды  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $La_2O_3$  и  $HfO_2:Y$  в виде соответствующих золей. Для приготовления оксидных золей водные растворы  $Y(NO_3)_3$ ,  $Lu(NO_3)_3$ ,  $La(NO_3)_3$  и  $HfCl_4$  в концентрации 1 моль/л (в последний добавляли раствор  $Y(NO_3)_3$  из расчета 5 ат. %  $Y^{3+}$  по замещаемому иону гафния) медленно по каплям при постоянном перемешивании добавляли к раствору аммиака до pH 9,0–9,5. Образующиеся осадки отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до начала самопроизвольной пептизации и затем обрабатывали ультразвуком в присутствии разбавленного раствора  $HNO_3$  до получения золя (pH 5,0–5,5). Концентрация  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $La_2O_3$  и  $HfO_2:Y$  в золях, определенная гравиметрическим методом, составляла 3,0; 3,3; 3,0 и 2,0 % соответственно.

Осаждение прекурсора YAG:Ce проводили следующим образом: водные растворы  $Y(NO_3)_3$  и  $Al(NO_3)_3$  в концентрации 1 моль/л, смешанные в необходимых стехиометрических количествах, после растворения навески  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  по каплям вводили в раствор осадителя – водный раствор аммиака. К полученному прекурзору добавляли золь гидратированного оксида из расчета 30 мас. % оксида в композите и перемешивали в течение 1–2 ч для гомогенного распределения компонентов. Полученный осадок выделяли центрифугированием, промывали, сушили на воздухе при 80 °C и подвергали двухстадийной термообработке: 2 ч – при 600 °C и 2 ч – при 1000 °C.

**Сложнзамещенные соединения со структурой граната.** Ионы  $Ge^{4+}$  и  $Hf^{4+}$  добавляли из расчета замещения 50 % ионов алюминия в октаэдрических позициях, а ионы  $La^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  – из расчета замещения 50,0 и 33,3 % ионов  $Y^{3+}$  в додекаэдрическом окружении соответственно. Пары би- и тетравалентных катионов ( $Mg^{2+} - Ge^{4+}$  и  $Mg^{2+} - Hf^{4+}$ ) вводились в равных стехиометрических количествах для баланса заряда формирующихся сложнзамещенных соединений.

К водным растворам  $Y(NO_3)_3$  и  $Al(NO_3)_3$  в концентрации 1 моль/л, взятым в стехиометрических количествах, после растворения навески  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  при перемешивании добавляли необходимое количество раствора  $La(NO_3)_3$  в концентрации 1 моль/л (при гомовалентном замещении). Для получения образцов с гетеровалентным замещением в смесь растворов нитратов иттрия, алюминия и церия вводили навеску  $Mg(NO_3)_2$  и раствор  $HfCl_4$  в концентрации 1 моль/л или  $GeO_2$  (0,4 вес. %). Полученные растворы по каплям добавляли к раствору осадителя – гидрокарбоната аммония. Выделенные центрифугированием белые осадки сушили на воздухе при  $80^\circ C$  и затем подвергали двухстадийной термообработке: 2 ч – при  $600^\circ C$  и 2 ч – при  $1500^\circ C$ .

Рентгенограммы полученных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре Emprugan (Албания) с использованием  $CuK_\alpha$  и на ДРОН-3 (Россия) с использованием  $CoK_\alpha$ -излучения. Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировали в режиме «на отражение» на спектрофлуориметре СДЛ-2 (Россия).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

**Композиты  $YAG:Ce + M_xO_y$ .** Рентгенограммы образцов композитов  $YAG:Ce +$  оксид представлены на рис. 1, из которого видно, что для всех образцов на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, характерные как для фазы  $YAG$  (кубическая сингония, пространственная группа  $Ia3d$ ), так и для примесных соединений, состав которых определяется природой оксида. Для образцов, содержащих в качестве добавки наночастицы оксидов  $Y_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  (см. рис. 1, рентгенограммы 2 и 3) и  $La_2O_3$  (см. рис. 1, рентгенограмму 4), наблюдаются интенсивные рефлексы фазы граната и слабоинтенсивные рефлексы, которые можно отнести к кристаллическим фазам оксидов иттрия (\*), лутеция (+) и фазе  $Y_4Al_2O_9$  (x) соответственно. Для образцов композитов  $YAG:Ce + HfO_2:Y$  (см. рис. 1, рентгенограмму 5) наблюдаются интенсивные и уширенные полосы, свойственные фазе  $Y_2Hf_7O_{17}$  (o). Рефлексы, характерные для фазы  $YAG$ , в этом образце выражены слабо и сильно уширены.

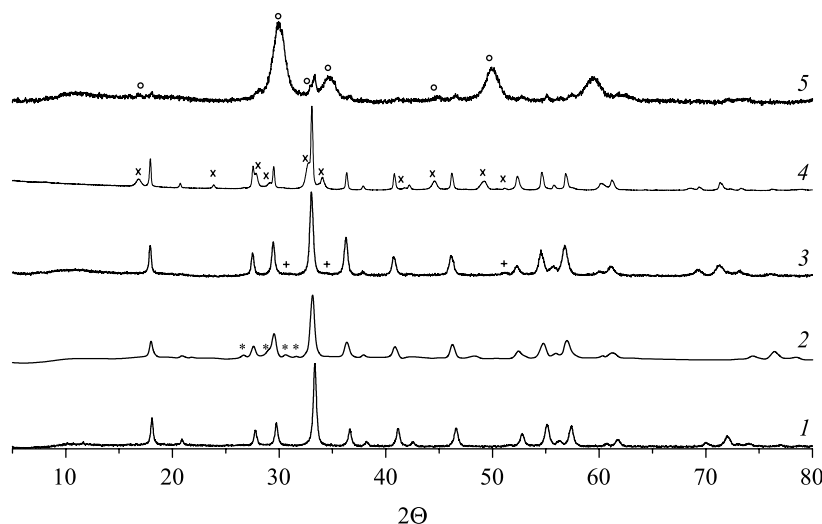


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $YAG:Ce + M_xO_y$ :  
1 –  $YAG:Ce$ ; 2 –  $YAG:Ce + Y_2O_3$ ; 3 –  $YAG:Ce + Lu_2O_3$ ;  
4 –  $YAG:Ce + La_2O_3$ ; 5 –  $YAG:Ce + HfO_2:Y$ .

Символами обозначены рефлексы для примесных фаз:  
 $Y_2O_3$  (+);  $Lu_2O_3$  (+);  $Y_4Al_2O_9$  (x);  $Y_2Hf_7O_{17}$  (o)

Fig. 1. XRD patterns for  $YAG:Ce + M_xO_y$  samples:  
1 –  $YAG:Ce$ ; 2 –  $YAG:Ce + Y_2O_3$ ; 3 –  $YAG:Ce + Lu_2O_3$ ;  
4 –  $YAG:Ce + La_2O_3$ ; 5 –  $YAG:Ce + HfO_2:Y$ .  
Admixture phases indicated by symbols:  
 $Y_2O_3$  (+);  $Lu_2O_3$  (+);  $Y_4Al_2O_9$  (x);  $Y_2Hf_7O_{17}$  (o)

Необходимо отметить, что для образцов композитов, содержащих в качестве добавки  $Y_2O_3$  и  $Lu_2O_3$ , на рентгенограммах наблюдается смещение рефлексов  $YAG$  в область меньших углов, что указывает на изменения в его структуре.

Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции полученных образцов, нормированные по их максимальному значению, представлены на рис. 2.

Для образцов композитов  $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$  в СВЛ (см. рис. 2, а) наблюдаются две полосы с максимумами при 340 и 460 нм, характерные для  $\text{YAG:Ce}$ , причем интенсивность коротковолновой полосы зависит от химической природы добавляемого оксида. Для образцов  $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$  и  $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$  СВЛ существенно изменяется: в первом случае присутствует только полоса при 460 нм, а для второго образца наблюдается сдвиг положения максимумов с 460 до 445 нм и с 340 до 350 нм по сравнению с образцом  $\text{YAG:Ce}$ .

На СЛ образцов  $\text{YAG:Ce} + \text{оксид}$  (см. рис. 2, б) наблюдается изменение положения максимума люминесценции в сравнении с  $\text{YAG:Ce}$  (550 нм), причем величина и направление смещения определяются химической природой оксида. Необходимо отметить, что полоса люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в структуре граната при комнатной температуре является неразрешенной и состоит из двух полос, соответствующих переходам из нижнего подуровня  $4f^05d^1$ -оболочки в состояния  ${}^2F_{5/2}$  и  ${}^2F_{7/2}$ . В системе  $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдается сдвиг спектра в коротковолновую область до 540 нм, в  $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$  – в красную область до 570 нм. Добавление  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  в  $\text{YAG:Ce}$  позволяет сместить результирующий максимум полосы его люминесценции до 590 и 595 нм соответственно, что делает эти композиты перспективными для использования в производстве гибридных светоизлучающих диодов белого цвета свечения, что подтверждается [17; 18].

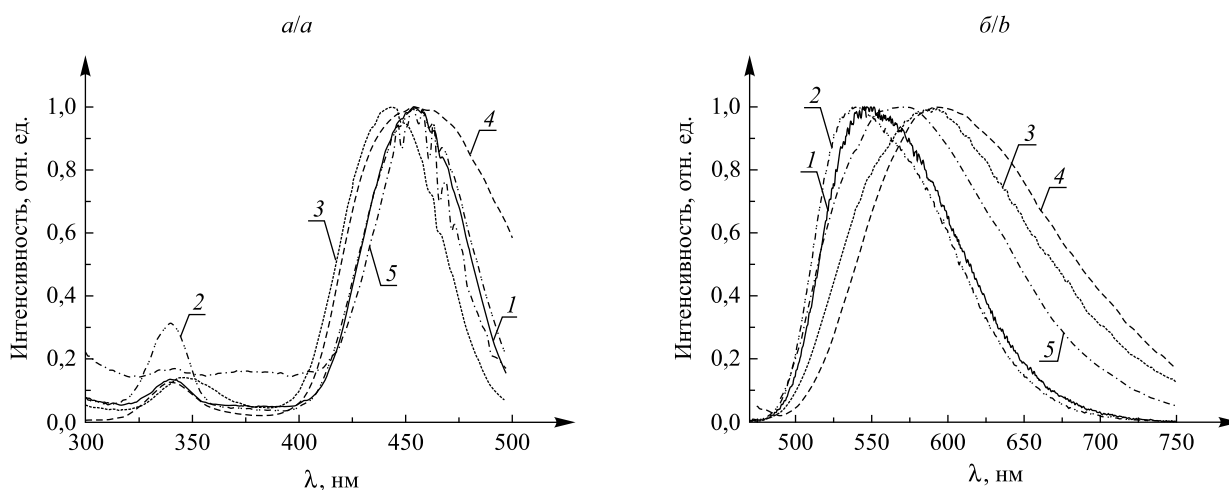


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) образцов  $\text{YAG:Ce} + \text{M}_x\text{O}_y$ :  
1 –  $\text{YAG:Ce}$ , 2 –  $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  
4 –  $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$ ;  
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$

Fig. 2. Excitation luminescence (a) and luminescence (b) spectra for  $\text{YAG:Ce} + \text{M}_x\text{O}_y$  samples:  
1 –  $\text{YAG:Ce}$ , 2 –  $\text{YAG:Ce} + \text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{YAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  
4 –  $\text{YAG:Ce} + \text{La}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\text{YAG:Ce} + \text{HfO}_2:\text{Y}$ ;  
 $\lambda_{\text{reg}} = 550 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$

Влияние природы оксида-добавки на спектрально-люминесцентные свойства полученных композитов  $\text{YAG:Ce} + \text{оксид}$  можно связать с процессами, протекающими при термостимулируемом формировании таких композитов. Процессы диффузии как ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из граната в оксид, так и ионов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$  из соответствующих оксидов в гранат в конечном счете могут приводить к искажению кристаллического окружения оптически активного иона  $\text{Ce}^{3+}$  в структуре граната. В результате взаимодействия оксида с матрицей возможно также образование новых соединений, в которых ион-активатор может находиться как в оптически активном, так и неактивном состоянии. Кроме того, на границе раздела фаз может наблюдаться образование устойчивой дефектной области с большим количеством кислородных вакансий и антиструктурных дефектов  $[\text{M}_{\text{Al}}]$ , где  $\text{M} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ . При этом необходимо отметить, что результирующий эффект влияния оксидов будет определяться эффективностью вклада каждого процесса.

**Сложнозамещенные соединения со структурой граната.** Катионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  использовали для замещения ионов  $\text{Y}^{3+}$  в додекаэдрическом окружении, а ионы  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$  – для замещения ионов  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении. Ионные радиусы вводимых ионов в соответствующих кислородных окружениях, в сравнении с ионными радиусами  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения ионных радиусов катионов  
в различных кристаллических окружениях [19]

Table 1

Ionic radii values in different crystalline  
surroundings [19]

Ион (к. ч.)	$\text{Y}^{3+}(8)$	$\text{Al}^{3+}(6)$	$\text{La}^{3+}(8)$	$\text{Mg}^{2+}(8)$	$\text{Ge}^{4+}(6)$	$\text{Hf}^{4+}(6)$
Ионный радиус, Å	1,02	0,53	1,18	0,89	0,54	0,71

Примечание. к. ч. – Координационное число.

Рентгенограммы образцов сложнозамещенных гранатов приведены на рис. 3, а, из которого видно, что для всех образцов наблюдаются рефлексы, характерные для фазы граната (кубическая сингония, пространственная группа  $\text{Ia}3\text{d}$ ). Наибольшее количество примесных фаз, идентификацию которых усложняет взаимное перекрывание их рефлексов и которые можно отнести к  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{MgHfO}_3$ , присутствуют в образце  $\text{Y}_2\text{MgHfAl}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$  (см. рис. 3, а, рентгенограмму 3). В образце, содержащем ионы  $\text{La}^{3+}$ , наблюдаются слабоинтенсивные рефлексы, характерные для фазы  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ . Отсутствие примесей для образца  $\text{Y}_2\text{MgGeAl}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$  можно связать с близкими значениями радиусов соответствующих замещающих и замещаемых ионов.

Наличие или отсутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных примесным фазам, указывает на различную степень вхождения замещающих катионов в структуру граната, что отражается на его структурных параметрах. В табл. 2 для образцов, полученных гетеровалентным замещением (пары ионов  $\text{Mg}^{2+}-\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Mg}^{2+}-\text{Hf}^{4+}$ ), рассчитаны значения параметров элементарной ячейки (а), значения микронапряжений ( $\epsilon$ ) и размер области когерентного рассеяния (ОКР) (табл. 2).

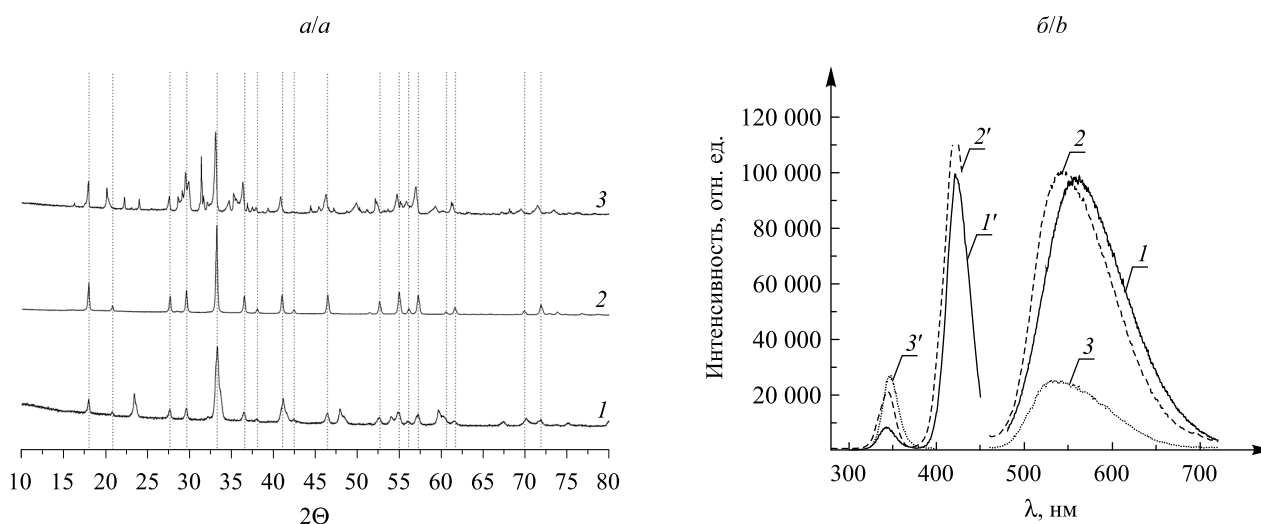


Рис. 3. Рентгенограммы (а), СВЛ и СЛ (б) образцов:  
1 –  $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ , 2 –  $\text{Y}_2\text{MgAlGe}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ , 3 –  $\text{Y}_2\text{MgAlHf}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ;  
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ нм}$  ('),  $\lambda_{\text{возб}} = 420 \text{ нм}$  (1), 415 нм (2), 350 нм (3)

Fig. 3. XRD patterns (a), luminescence excitation and luminescence spectra (b) for samples:  
1 –  $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ , 2 –  $\text{Y}_2\text{MgAlGe}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ , 3 –  $\text{Y}_2\text{MgAlHf}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ;  
 $\lambda_{\text{рег}} = 550 \text{ nm}$  ('),  $\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$  (1), 415 nm (2), 350 nm (3)

Таблица 2

Структурные параметры образцов  
сложнозамещенных гранатов

Table 2

Structural parameters for samples  
of complex substituted garnets

Образец	a, Å	$\epsilon, 10^{-5}$	ОКР, нм
$Y_2MgGeAl(AlO_4)_3:Ce$	12,0566(1)	1,3	49,9
$Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$	12,0269(10)	17,1	39,89

Примечание. Расчетное значение параметра элементарной ячейки YAG:Ce 12,01130(6) Å.

Незначительное изменение параметра решетки для образца  $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$  свидетельствует о минимальной степени вхождения замещающих ионов в структуру граната. Различие в значениях ОКР исследуемых образцов, по-видимому, обусловлено различным влиянием на фронт кристаллизации соединений, образуемых парами би- и тетравалентных ионов, в процессе термообработки прекурсора. Высокое значение микронапряжений для образца  $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$  обусловлено большим количеством примесных фаз и, как следствие, более высокой дефектностью формируемой структуры граната.

Спектрально-люминесцентные свойства полученных сложнозамещенных соединений представлены на рис. 3, б, из которого видно, что на СВЛ для  $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$  и  $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$  (кривые 1', 2') наблюдаются две полосы с максимумами при 345 и 420 нм, характерные для YAG:Ce, причем интенсивность коротковолновой полосы в случае гетеровалентного замещения увеличивается в 2,5 раза. Кроме того, важно также отметить смещение в синюю область на 20 нм длинноволновой полосы в СВЛ для этих гранатов по сравнению с YAG:Ce, что может оказаться перспективным при их использовании в качестве люминофоров в комбинации со светодиодами (405 и 450 нм) для энергосберегающих источников излучения. СВЛ образца  $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$  представлен интенсивной полосой в области 350 нм. Характер СВЛ сложнозамещенных образцов зависит от природы замещающих ионов. Так, для образца  $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 415$  нм наблюдается максимум люминесценции при 540 нм. Гетеровалентное замещение парами ионов  $Mg^{2+}-Hf^{4+}$  приводит к сдвигу результирующего максимума полосы люминесценции, свойственного YAG:Ce, в синюю область спектра до 530 нм при одновременном уменьшении его интенсивности в несколько раз ( $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм). Образец  $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$  характеризуется интенсивной люминесценцией с длинноволновым смещением максимума до 560 нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 420$  нм). Наблюдаемые смещения результирующего максимума полосы люминесценции, по-видимому, обусловлены изменением силы кристаллического поля вокруг ионов  $Ce^{3+}$  за счет изменения длин связей Y—O и Al—O, происходящих в результате частичного замещения  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в структуре граната другими катионами. Высокая интенсивность люминесценции образцов  $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$  и  $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$  может быть следствием их большей степени кристалличности и меньшей дефектности по сравнению с  $Y_2MgHfAl(AlO_4)_3:Ce$ , что подтверждается данными рентгенографического исследования.

### Заключение

Таким образом, получены новые соединения стехиометрического и нестехиометрического состава со структурой граната с использованием коллоидно-химического подхода к их синтезу. Установлена и показана возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами YAG:Ce путем изоморфного замещения катионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в кристаллической решетке граната, приводящего к изменению кристаллического окружения иона  $Ce^{3+}$ , который влияет на положение результирующей полосы люминесценции и ее интенсивность. Установленный факт смещения на 20 нм в синюю область полосы возбуждения люминесценции образцов  $Y_{1,5}La_{1,5}Al_2(AlO_4)_3:Ce$  и  $Y_2MgAlGe(AlO_4)_3:Ce$ , по сравнению с YAG:Ce, делает их перспективными для использования в энергосберегающих источниках освещения в сочетании с синими светодиодами, излучающими на 405 нм. Новизна и практическая значимость разработанных композитов YAG:Ce +  $Lu_2O_3$  и YAG:Ce +  $La_2O_3$  подтверждены патентами Республики Беларусь.

## Библиографические ссылки

1. White LED Based on YAG:Ce, Gd Phosphor and CdSe-ZnS Core/Shell Quantum Dots / C. Shen [et al.] // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2010. Vol. 22, № 12. P. 884–886.
2. YAG:Ce Phosphors for WLED via Nano-Pesudoboehmite Sol-Gel Route / N. Zhang [et al.] // *J. Rare Earths.* 2006. Vol. 24, № 3. P. 294–297.
3. Tamura T., Setomoto T., Taguchi T. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation // *J. Lumin.* 2000. Vol. 87–89. P. 1180–1182.
4. Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation / M. Nyman [et al.] // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, № 8. P. 1536–1542.
5. Photoluminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs / R. Marin [et al.] // *J. Nanoparticle Res.* 2012. Vol. 14, № 6. P. 1–13.
6. Study on co-precipitation synthesized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce yellow phosphor for white LED / S. Zhang [et al.] // *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28, issue 5. P. 713–716.
7. Jang H. S., Won Y.-H., Jeon D. Y. Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors // *Appl. Phys. B.* 2009. Vol. 95, № 4. P. 715–720.
8. Lin Y. S., Liu R. S., Cheng B.-M. Investigation of the Luminescent Properties of Tb<sup>3+</sup>-Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 6. P. J41–J45.
9. Fine-sized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with barium fluoride flux / S. H. Lee [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477, № 1/2. P. 776–779.
10. Yang H., Lee D.-K., Kim Y.-S. Spectral variations of nano-sized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce phosphors via codoping substitution and their white LED characteristics // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, № 2/3. P. 665–669.
11. Enhancement of red spectral emission intensity of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs / H. S. Jang [et al.] // *J. Lumin.* 2007. Vol. 126, № 2. P. 371–377.
12. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65, № 5. P. 845–850.
13. Color tuning of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce phosphor and their blend for white LEDs / M. Kottaisamy [et al.] // *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, № 7. P. 1657–1663.
14. Формирование сцинтилляционной прозрачной керамики «LuAG:Ce + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» из нанодисперсных порошков, синтезируемых коллоидно-химическим способом / Г. П. Шевченко [и др.] // Докл. НАН Беларуси. 2012. Т. 56, № 6. С. 56–62.
15. The structural and luminescent properties of Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal phosphors prepared by colloid chemical synthesis / S. E. Kichanov [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 613. С. 238–243.
16. Нейтронні та оптичні дослідження багатокомпонентних кристалічних люмінофорів Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / С. О. Самойленко [и др.] // Український фізичний журнал. 2014. Т. 59, № 9. С. 901–905.
17. Люминофор для световых источников : пат. 16315 Респ. Беларусь, МПК (2006.01) С 09 К 11/80, Н 05 В 33/14 / Г. Е. Малашкевич, Г. П. Шевченко, Е. В. Третьяк, Е. В. Фролова. Оpubл. 28.05.2012.
18. Люминофор для световых источников : пат. 12457 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09 К 11/77, Н 05 В 33/00 / Г. П. Шевченко, Г. Е. Малашкевич, М. В. Коржик. Оpubл. 30.10.2009.
19. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallographica.* 1969. Vol. B25. P. 925–946.

## References

1. Shen C., Li K., Hou Q., et al. White LED Based on YAG:Ce, Gd Phosphor and CdSe-ZnS Core/Shell Quantum Dots. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2010. Vol. 22, No. 12. P. 884–886.
2. Zhang N., Wang D., Li L., et al. YAG:Ce Phosphors for WLED via Nano-Pesudoboehmite Sol-Gel Route. *J. Rare Earths.* 2006. Vol. 24, No. 3. P. 294–297.
3. Tamura T., Setomoto T., Taguchi T. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation. *J. Lumin.* 2000. Vol. 87–89. P. 1180–1182.
4. Nyman M., SheaRohwer L. E., Martin J. E., et al. Nano-YAG:Ce Mechanisms of Growth and Epoxy-Encapsulation. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, No. 8. P. 1536–1542.
5. Marin R., Sponchia G., Riello P., et al. Photoluminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs. *J. Nanoparticle Res.* 2012. Vol. 14, No. 6. P. 1–13.
6. Zhang S., Zhuang W., He T., et al. Study on co-precipitation synthesized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce yellow phosphor for white LED. *J. Rare Earths.* 2010. Vol. 28, issue 5. P. 713–716.
7. Jang H. S., Won Y.-H., Jeon D. Y. Improvement of electroluminescent property of blue LED coated with highly luminescent yellow-emitting phosphors. *Appl. Phys. B.* 2009. Vol. 95, No. 4. P. 715–720.
8. Lin Y. S., Liu R. S., Cheng B.-M. Investigation of the Luminescent Properties of Tb<sup>3+</sup>-Substituted YAG:Ce, Gd Phosphors. *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, No. 6. P. J41–J45.
9. Lee S. H., Jung D. S., Han J. M., et al. Fine-sized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce phosphor powders prepared by spray pyrolysis from the spray solution with barium fluoride flux. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 477, No. 1/2. P. 776–779.
10. Yang H., Lee D.-K., Kim Y.-S. Spectral variations of nano-sized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce phosphors via codoping substitution and their white LED characteristics. *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, No. 2/3. P. 665–669.
11. Jang H. S., Im W. B., Lee D. C., et al. Enhancement of red spectral emission intensity of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs. *J. Lumin.* 2007. Vol. 126, No. 2. P. 371–377.
12. Pan Y., Wu M., Su Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods. *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. Vol. 65, No. 5. P. 845–850.

13. Kottaisamy M., Thiagarajan P., Mishra J., et al. Color tuning of  $Y_3Al_5O_{12} : Ce$  phosphor and their blend for white LEDs. *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, No. 7. P. 1657–1663.
14. Shevchenko G. P., Tret'yak E. V., Korzhik M. V., et al. Formirovanie stsintillyatsionnoi prozrachnoi keramiki «LuAG:Ce + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» iz nanodispersnykh poroshkov, sinteziruemykh kolloidno-khimicheskim sposobom. *Dokl. Nats. akad. nauk Belarusi.* 2012. Vol. 56, No. 6. P. 56–62 (in Russ.).
15. Kichanov S. E., Shevchenko G. P., Tret'yak E. V., et al. The structural and luminescent properties of  $Lu_3Al_5O_{12} : Ce^{3+} + Lu_2O_3$  crystal phosphors prepared by colloid chemical synthesis. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 613. C. 238–243.
16. Samoilenko S. O., Tret'yak E. V., Kichanov S. E., et al. Neitronni ta optichni doslidzhennya bagatokomponentnikh kristalichnikh lyuminoforiv  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}/Lu_2O_3$  ta  $Lu_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}/Lu_2O_3$ . *Ukr. fizichnii zhurnal.* 2014. Vol. 59, No. 9. P. 901–905 (in Ukrainian).
17. Lyuminofoor dlya svetovykh istochnikov : pat. 16315 of the Republic of Belarus, MPK (2006.01) C 09 K 11/80, H 05 B 33/14 / G. E. Malashkevich, G. P. Shevchenko, E. V. Tret'yak, E. V. Frolova. Publ. date 28.05.2012 (in Russ.).
18. Lyuminofoor dlya svetovykh istochnikov : pat. 12457 of the Republic of Belarus, MPK (2006) C 09 K 11/77, H 05 B 33/00 / G. P. Shevchenko, G. E. Malashkevich, M. V. Korzhik. Publ. date 30.10.2009 (in Russ.).
19. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographica.* 1969. Vol. B25. P. 925–946.

Статья поступила в редколлегию 26.01.2017.  
Received by editorial board 26.01.2017.