

## Оригинальная статья / Original article

УДК 620.17:531.728

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-59-75>

## Влияние концентрации $\text{Ce}^{3+}$ и размеров кристаллических частиц YAG на фотолюминесценцию

Е. А. Новиков<sup>1✉</sup>, А. П. Кузьменко<sup>1</sup>, В. В. Родионов<sup>1</sup>, В. М. Емельянов<sup>1</sup>,  
Д. П. Аникин<sup>2</sup>, Ю. А. Неручев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Юго-Западный государственный университет  
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

<sup>2</sup> ООО «Русид»  
территория Северная промзона, участок 95, г. Армавир 352900, Краснодарский край, Российская Федерация

<sup>3</sup> Курский государственный университет  
ул. Радищева, д. 33, г. Курск 305000, Российская Федерация

✉ e-mail: novikov.2403@mail.ru

### Резюме

**Цель исследования.** Определить влияние на фотолюминесценцию люминофоров из иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия  $\text{Ce}^{3+}$ , размеров его кристаллических частиц и концентрации ионов церия в них.

**Методы.** Проведены структурные электронно- и конфокально-микроскопические, флуоресцентные, микроспектральные с использованием в качестве источника возбуждения лазер  $\lambda_{\text{ex}} = 473$  нм, энергодисперсионные, рентгенодифракционные исследования, а также гониофотометрические измерения по радиальному распределению силы света, возбуждаемого матрицей светодиодов.

**Результаты.** Проведен детальный гранулометрический анализ размеров кристаллических частиц люминофоров для двух образцов разных производителей, построены кумулятивные распределения  $M(d)$  и установлены их квантили. По результатам измерения фотолюминесценции от отдельных кристаллических частиц в составах люминофоров на основе YAG: $\text{Ce}^{3+}$  в этих образцах обнаружен стоксов сдвиг: коротковолновый – для частиц с размерами менее 10 мкм и с малой концентрацией и длинноволновый – при размерах более 10 мкм с повышенной концентрацией свыше  $\sim 0,2\%$ . Полученные размерно-эмиссионные зависимости микроспектральные  $\lambda_{\text{em}}(d)$  и энергетические  $I_{\text{max}}(d)$  согласовывались с описанием, построенным на основании предложенного физического механизма их формирования переходами  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  и  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ .

**Заключение.** Обнаружен коротковолновый сдвиг максимумов интенсивности фотолюминесценции для кристаллических частиц менее 10 мкм, обусловленный значительным возрастанием влияния поверхностных напряжений за счет сокращения количества атомов. Для больших размеров частиц характерные максимумы интенсивности фотолюминесценции перестают зависеть от длины волны. Радиальное распределение силы света, определенное гониофотометрическим методом, позволило рассчитать значения светового потока 1350 лм и 1140 лм соответственно для светодиодных матриц, имеющих в составе по 8 светодиодов с исследуемыми люминофорами.

**Ключевые слова:** люминофоры; иттрий-алюминиевый гранат; допирование; светодиод; электронные переходы.

**Финансирование:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (г/з № 0851–2020–0035) и в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (Соглашение № 075-15-2021-1213).

© Новиков Е. А., Кузьменко А. П., Родионов В. В., Емельянов В. М., Аникин Д. П., Неручев Ю. А., 2024

**Конфликт интересов:** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Для цитирования:** Влияние концентрации  $Ce^{3+}$  и размеров кристаллических частиц YAG на фотолюминесценцию / Е. А. Новиков, А. П. Кузьменко, В. В. Родионов, В. М. Емельянов, Д. П. Аникин, Ю. А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 1. С. 59–75. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-59-75>

Поступила в редакцию 02.02.2024

Подписана в печать 29.02.2024

Опубликована 26.03.2024

## Effect of $Ce^{3+}$ Concentration and YAG Crystal Particles Size on Photoluminescence

Evgeny A. Novikov<sup>1</sup>✉, Alexander P. Kuzmenko<sup>1</sup>, Vladimir V. Rodionov<sup>1</sup>,  
Victor M. Emelyanov<sup>1</sup>, Dmitry P. Anikin<sup>2</sup>, Yurii A. Neruchev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Southwest State University  
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

<sup>2</sup> LLC "RUSID"  
Severnaya Promzona territory, sec. 95/5, Armavir 352900, Russian Federation

<sup>3</sup> Kursk State University  
33 Radishcheva Str., Kursk 305000, Russian Federation

✉ e-mail: novikov.2403@mail.ru

### Abstract

**Purpose of research.** Determine the effect on the photoluminescence of phosphors from yttrium-aluminum garnet activated by cerium ions  $Ce^{3+}$ , the size of its particles and the concentration of cerium ions in them.

**Methods.** Structural electron and confocal microscopic, fluorescent, microspectral studies using a laser  $\lambda_{ex} = 473$  nm as an excitation source, energy dispersive, X-ray diffraction studies, as well as goniophotometric measurements on the radial distribution of light intensity excited by the LED matrix were carried out.

**Results.** A detailed granulometric analysis of the particle sizes of phosphors was carried out for two samples from different manufacturers, cumulative distributions  $M(d)$  were constructed and their quantiles were established. Based on the results of measuring photoluminescence from individual particles in the compositions of phosphors based on YAG: $Ce^{3+}$ , a Stokes shift was detected in these samples: short-wavelength – for particles with sizes less than  $10 \mu m$  and with low concentration and long-wavelength – with sizes greater than  $10 \mu m$  with an increased concentration of over  $\sim 0.2\%$ . The obtained microspectral size-emission dependences  $\lambda_{em}(d)$  and energy  $I_{max}(d)$  were consistent with the description based on the proposed physical mechanism of their formation by the  $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$  and  $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$  transitions.

**Conclusion.** A short-wavelength shift of photoluminescence intensity maxima for particles smaller than  $10 \mu m$  was discovered, due to a significant increase in the influence of surface stresses due to a reduction in the number of atoms. For larger particle sizes, the characteristic photoluminescence intensity maxima cease to depend on the wavelength. The radial distribution of luminous intensity determined by the goniophotometric method made it possible to calculate the value of the luminous flux equal to 1350 lm and 1140 lm, respectively, for LED matrices containing 8 LEDs with the studied phosphors.

**Keywords:** phosphors; yttrium aluminum garnet; doping; LED; electronic transitions.

**Funding:** The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (G/Z №. 0851–2020–0035) and within the framework of the implementation of the strategic academic leadership program "Priority-2030" (Agreement №. 075-15-2021-1213).

**Conflict of interest:** The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

**For citation:** Novikov E. A., Kuzmenko A. P., Rodionov V. V., Emelyanov V. M., Anikin D. P., Neruchev Y. A. Effect of  $Ce^{3+}$  Concentration and YAG Crystal Particles Size on Photoluminescence. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024; 14(1): 59–75. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-59-75>

Received 02.02.2024

Accepted 29.02.2024

Published 26.03.2024

\*\*\*

## Введение

В сфере технологий искусственных источников света 2014 г. стал революционным [1], что знаменовало переход к высокоэффективному светодиодному освещению за счет практического применения эффективных синих LED на основе соединений нитрида галлия (GaN) в источниках белого света [2]. Твердотельные источники освещения строятся, к примеру, на комбинациях излучений синего светодиода с желтым свечением люминофоров, в качестве которых выступают преимущественно кристаллы со структурой иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>). Люминофоры в осветительных приборах условно разделяются по характеристикам на: спектральные (длина волны  $\lambda$ , полная ширина диапазона излучения на половине интенсивности от максимума FWHM, отвечающие за качество излучаемого источником света), и энергетические, связанные с эффективностью излучения, тушением люминесцентных центров и внутренним рассеянием [3]. В качестве пути повышения эффективности светодиодов наиболее широко используется варьирование размерами люминофоров [4], что объясняется соотношением между числом поверхностных и объемных атомов [5]. Для наноразмерных люминофоров это приводит к кратному росту, что в меньшей степени относится и к микрочастицам. Как теоретически показано в [6], повышение эффективности люминофора определяется снижением как дефектных центров гашения [7], так и концентрационного гашения [8]. Таким образом, влияние различных размеров люминофоров на основе YAG:Ce<sup>3+</sup> с распре-

лением по размерам от 1 до 30 мкм в белых светодиодах вполне обоснованно может выступать в качестве достижения более высоких их светотехнических характеристик [9], что ранее [10] было проанализировано на большом количестве светодиодных источников, построенных на люминофорах, отличающихся составом [11], методами синтеза [12] и интенсивностью флуоресценции [13]. В настоящей работе определен ряд ключевых светотехнических и наноструктурных характеристик, влияющих на эффективность эмиссии излучения в фотолюминесцентных порошках YAG:Ce<sup>3+</sup>.

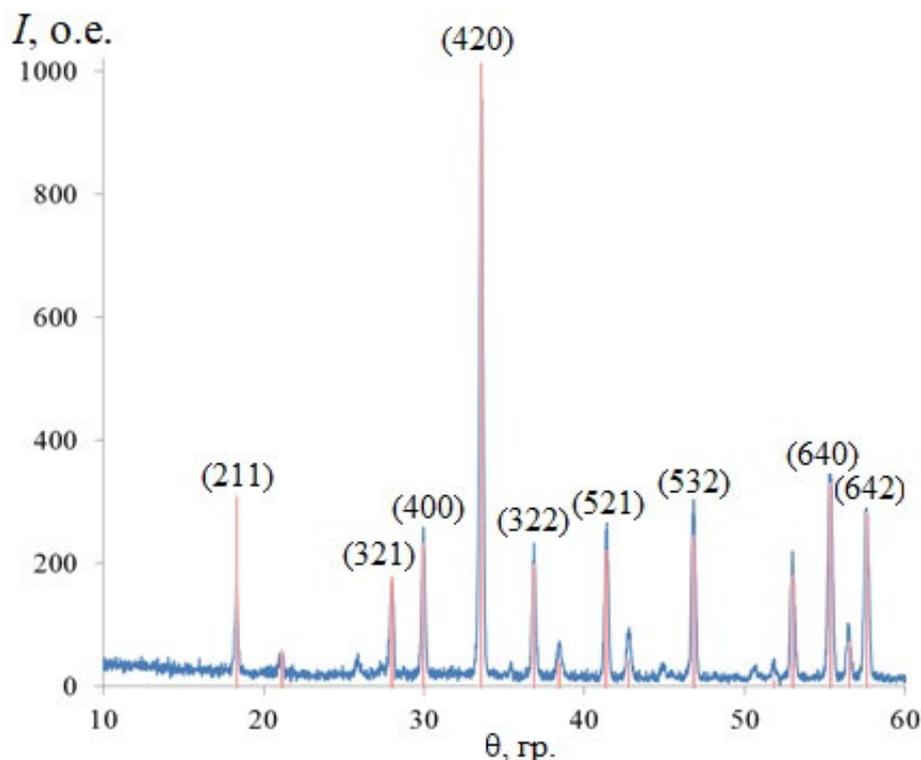
## Материалы и методы

Для исследования были отобраны образцы иттрий-алюминиевого граната, допированного 3-валентными ионами церия YAG:Ce<sup>3+</sup>, производимые в ООО «Монокристалл Пасты» (Россия, г. Ставрополь) – I и компанией «Intematix Corporation» (КНР, Сучжоу) – II, полученные после твердофазного синтеза. Структурная характеристика кристаллических частиц (КЧ) люминофоров в составе образцов, обозначенных I и II, осуществлялась с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (СЭМ, Jeol JSM-6610LV, 3 нм) и флуоресцентного микроскопа (ФМ, OmegaScore, 0,5 мкм). Элементный анализ был выполнен детектором для энергодисперсионного анализа (ЭДА, Oxford Instruments X-Max Silicon Drift Detector, 20 мм<sup>2</sup>, до 0,4%), встроенным в СЭМ. Фазовый состав образцов был изучен методом рентгеновской дифрактометрии (РФА, EMMА GBC Scientific Equipment Pty Ltd.). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) от единичных КЧ YAG:Ce<sup>3+</sup> были изучены на рамановском

микроспектрометре OmegaScore при облучении на длине волны 473 нм.

Данные РФА (рис. 1) свидетельствовали о монофазности состава обоих образцов и соответствии кристаллической структуры YAG. Результаты анализа дифрактограмм этих образцов люминофоров были представлены ранее в [9]. Отсут-

ствие других полиморфных включений типа перовскитных YAP и моноклинной YAM фаз, в отличие от работы [14], где они возникали в процессе синтеза, было крайне важно для дальнейшего анализа и способствовало интерпретации получаемых данных по ФЛ.



**Рис. 1.** Пример типичной дифрактограммы люминофора YAG:Ce<sup>3+</sup> (образец I) с полным соответствием базе данных (PDF card No. 33-0040 according to JCPDS-1996 catalog), которая наблюдалась и в образце II

**Fig. 1.** An example of a typical diffraction pattern of a YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor (sample I) with full compliance with the ICDD PDF database (PDF card No. 33-0040 according to JCPDS-1996 catalog), which was also observed in sample II

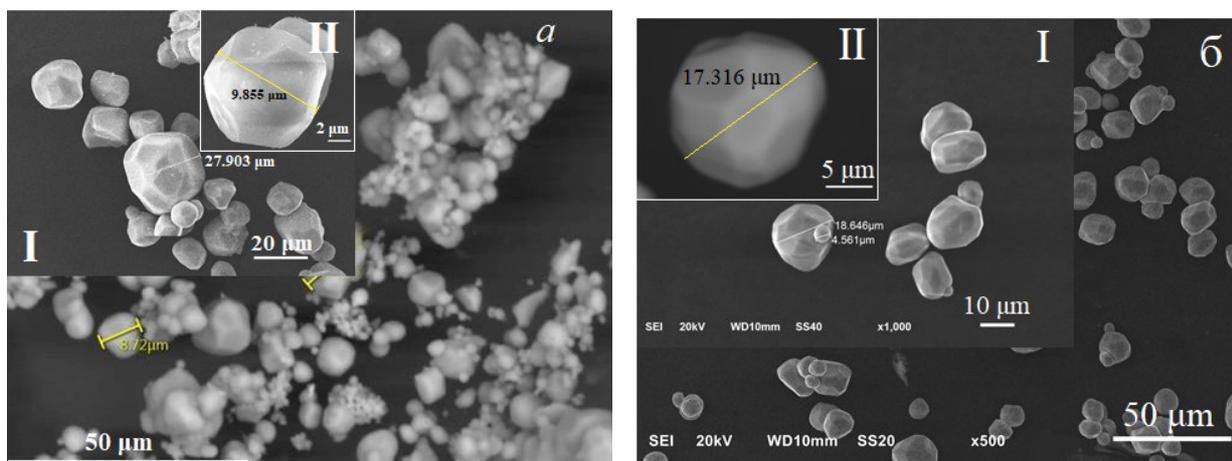
После предварительного напыления проводящего покрытия на люминофоры в режиме вторичных электронов получены СЭМ-изображения обоих образцов КЧ люминофоров YAG:Ce<sup>3+</sup> (рис. 2, а и б). На СЭМ-изображениях показаны вставки I и II, на которых с последовательным увеличением в 10<sup>3</sup> и 10<sup>4</sup> раз продемонстрированы морфологические особенности поверхности всех образцов КЧ в составе люминофоров. Наличие огранки у КЧ с размерами больше 4 мкм и 2 мкм в образцах

I и II позволяло заключить, что по форме большинство КЧ в образцах были кристаллическими со структурой YAG, как это следовало из рисунка 1. Наиболее четкое ее проявление было характерно для образца II.

По СЭМ-изображениям люминофоров YAG:Ce<sup>3+</sup> был проведен гранулометрический анализ (ГМА) (рис. 3). Полученные распределения КЧ по размерам были обработаны с помощью программного обеспечения ImageJ (National Institutes of

Health, США), находящегося в режиме открытого исходного кода. Здесь же на рисунке 3 на вставках I и II для наглядности

приведены измеренные данные распределений по размерам КЧ в обоих образцах люминофоров в виде гистограмм.



**Рис. 2.** Характерные электронно-микроскопические изображения кристаллических частиц люминофоров  $\text{YAG}:\text{Ce}^3$  в образцах: а – I; б – II

**Fig. 2.** Typical electron microscopic images of crystal particles of  $\text{YAG}:\text{Ce}^3$  phosphors in samples: а – I; б – II

Распределения по квантилям строились по результатам анализа СЭМ-изображений:

$$Q_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^k N_i \bar{d}_i^3} \sum_{i=1}^i N_i \bar{d}_i^3, \quad (1)$$

Введен эквивалентный диаметр  $\bar{d}_i = \frac{a+b}{2}$  как среднее продольного  $a$  и поперечного  $b$  размеров КЧ  $i$ -й фракции в плоскости СЭМ-изображений люминофоров. При построениях считалось, что электронный пучок был направлен строго перпендикулярно плоскости расположения КЧ и была исключена кривизна поверхности КЧ. Для упрощения расчетов по (1) размеры сторон  $a$  и  $b$  были приняты равными. В (1)  $N_i$  – число КЧ с размером  $\bar{d}_i$  было заключено в интервале от  $\frac{d_i + d_{i-1}}{2}$  до  $\frac{d_i + d_{i+1}}{2}$  с включением одной из границ. Сумма  $\sum_{i=1}^k N_i \bar{d}_i^3$ , рассчитывалась по

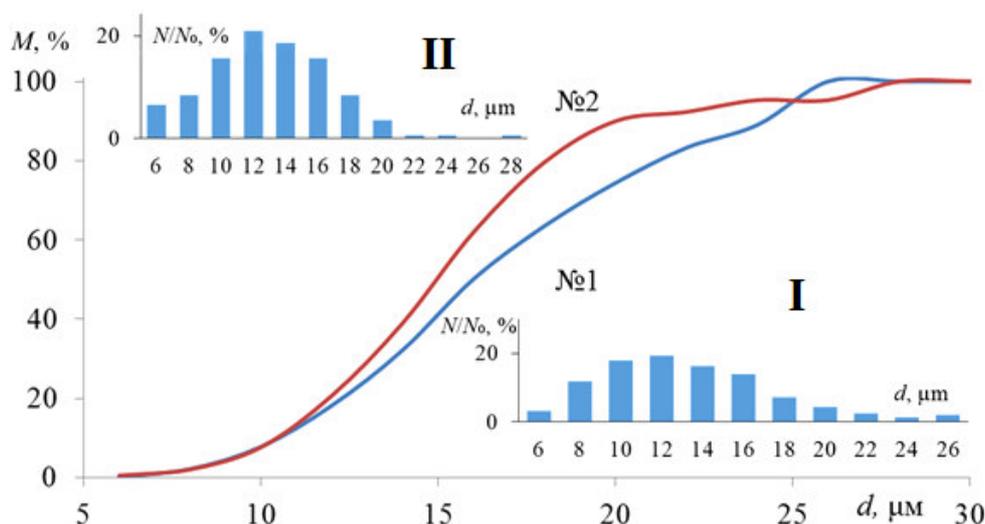
всем наблюдаемым на СЭМ-изображениях фракциям КЧ люминофоров при варьировании от  $i=1$  до максимального  $k$ . Величина этой суммы оказалась постоянной и была пропорциональна массе всей выборки.

Интегральный гранулометрический состав рассчитан в виде долевого распределения КЧ по фракциям крупности. В каждой из них имели место ограничения только по верхним предельным значениям. В результате каждая фракция состояла из КЧ, средний диаметр которых был меньше предельного размера. На этой основе для численной характеристики функции всего распределения КЧ по размерам введены квантили. Кумулятивное доленое содержание каждого размерного квантиля в процентах показано на рисунке 3, согласно которому можно видеть изменения минимальных и максимальных размеров КЧ люминофоров. В мономодальном распределении максимальное число КЧ в обоих образцах люминофоров  $N_{\max}$  имело близкий размер равный 12 мкм с близкой шириной на уровне FWHM, составившей

9 и 8 мкм для образцов I и II соответственно.

Долевой вклад по размерам составил  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  (согласно классификации по ГОСТ 8.896-2015), что соответствовало 10%, 50% или 90% от всех КЧ, как это

непосредственно видно из кумулятивного распределения КЧ по размерам  $M(d)$  (см. рис. 3). Определенные по  $M(d)$  значения квантилей распределений по размерам КЧ люминофоров в образцах I и II для  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{90}$  приведены ниже в таблице 2.



**Рис. 3.** Кумулятивное распределение размеров кристаллических частиц люминофоров в СЭМ-изображениях образцов I и II по данным гранулометрического анализа. На вставках I и II для каждого образца представлен ГМА в виде гистограмм

**Fig. 3.** Cumulative crystal particle size distribution of phosphors in SEM images of samples I and II according to granulometric analysis. Inserts I and II show GMA in the form of histograms for each sample

По  $M(d)$  в исследованных образцах КЧ люминофоров на основе  $YAG:Ce^{3+}$ , начиная с параметра распределения по размерам  $D_{10}$  и до  $D_{90}$ , отмечено заметное расхождение в кумулятивных значениях квантилей распределений ГМА и различие в коэффициентах их наклона. Так 80% КЧ люминофора в образце II имело размеры от 10 до 20 мкм, тогда как для образца I они лежали от 10 до 25 мкм. Отметим, что в образце I для  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  характерны наибольшие размеры КЧ люминофоров:  $N_{max} > 12$  мкм. В обоих образцах КЧ согласно  $M(d)$  имели ярко выраженную полидисперсность, уровень которой нарастал для больших размеров. Наименьшая ширина распределения  $\Delta D$ , рассчи-

танная относительно уровней квантилей в процентном пересчёте

$$\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}, \quad (2)$$

характерна для КЧ люминофоров в образце II 65%, тогда как у образца I – 85%. В сравнении  $M(d)$  для обоих образцов можно отметить заметное несовпадение лишь медианных распределений (см. рис. 3, вид  $M(d)$ ). В интервале размеров КЧ от 12 до 20 мкм выполнялось соотношение  $(dM(d)/dd)_{II} > (dM(d)/dd)_I$ . Минимальные и максимальные размеры КЧ в люминофорах образца I и II также несколько отличались и составили для  $d_{min}$  4 и 2 мкм, для  $d_{max}$  – 25 и 20 мкм соответственно.

## Результаты и обсуждение

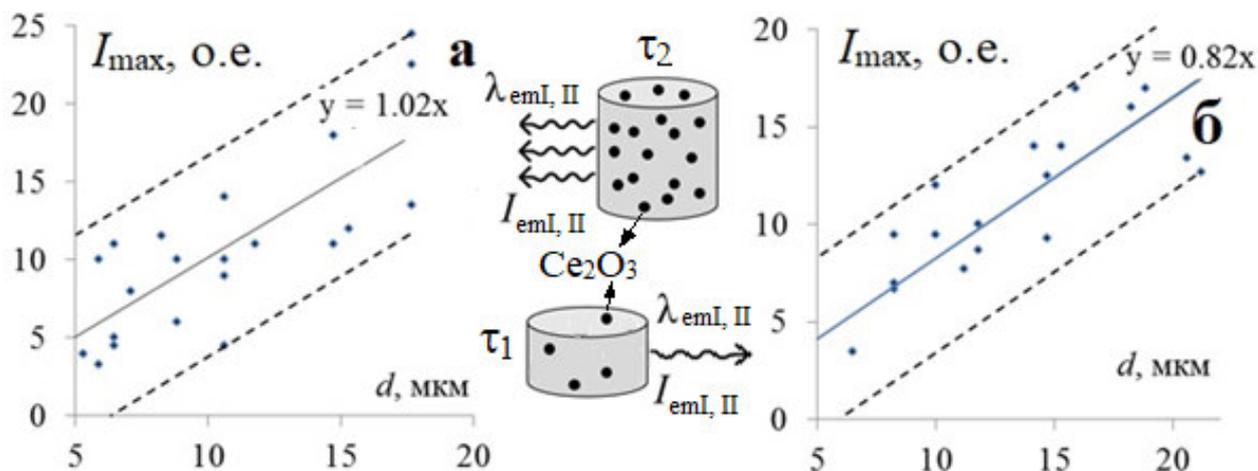
Были проведены микроспектральные измерения интенсивности излучения ФЛ  $I_{em}$  от отдельных КЧ люминофоров в составе каждого из образцов I и II, выполненные на флуоресцентном микроскопе (ФМ) на базе КМ OmegaScore. Возбуждение осуществлялось с одинаковой интенсивностью возбуждения  $I_{ex}$  на длине волны  $\lambda_{ex} = 473$  нм. КМ имел пространственное разрешение, ограниченное только дифракционным пределом  $\lambda/2$ . Таким образом, при всех измерениях максимальной интенсивности  $I_{max}$  ФЛ диаметр пятна возбуждения  $I_{ex}$  не превышал 1 микрон, был значительно меньше даже минимально наблюдаемых размеров КЧ (см. рис. 2, 3), что и соответствовало аппаратной погрешности  $\Delta d = d_{ex} \leq 1$  мкм. Фактически выполнение условия  $d_{ex} < d_{min}$  исключало влияние размеров КЧ на измерение величины  $I_{max}$  ФЛ. По результатам измерений ФЛ изучалось влияние на спек-

тральные  $\lambda_{em}$  и энергетические характеристики  $I_{max}$  размеров и концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  КЧ люминофоров YAG: $\text{Ce}^{3+}$  в обоих образцах.

Исследован массив из рядов различных КЧ в образцах I и II в количестве не менее 20 штук. Зависимости интенсивности  $I_{em}$  ФЛ от размеров для КЧ всех размеров от  $d_{min}$  до  $d_{max}$  носили весьма вероятностный характер (рис. 4), как это теоретически предсказывалось в [6] и [7], и опытно наблюдалось в работах [13]. В пределах аппаратной погрешности, которая была наибольшей для КЧ люминофоров с минимальными размерами  $\Delta d/d_{min} \sim 0,25$ , были измерены  $I_{max}$  и проведена аппроксимация  $I_{max}(d)$  линейной зависимостью, как показано на рисунке 4:

$$I_{max} = kd. \quad (3)$$

Значения коэффициентов пропорциональности в (3) составили  $k_1 = 1,02$  и  $k_2 = 0,82$  для образцов I и II соответственно.



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности фотолюминесценции от размера кристаллических частиц в люминофорах образцов I (а), II (б). Здесь же проиллюстрированы изменения фотолюминесценции в кристаллических частицах с размерами  $d_{min}$  и  $d_{max}$ : показаны время релаксации  $\tau_1(d)$  и  $\tau_{II}(d)$  и уменьшение фотолюминесценции  $I_{max}(d)$   $I_{maxI} < I_{maxII}$

**Fig. 4.** Dependence of photoluminescence intensity on crystal particle size in phosphors of samples I (a), II (б). Changes in photoluminescence in crystal particles with sizes  $d_{min}$  and  $d_{max}$  are also illustrated here the relaxation time  $d_{min}$  and  $d_{max}$  and the decrease in photoluminescence intensity  $I_{max}(d)$   $I_{maxI} < I_{maxII}$  are shown also

При анализе применимости предлагаемого подхода примем во внимание, что при соотношении сторон КЧ ( $a$  и  $b$ ), близкой к единице, глубину проникновения излучения  $I_{ex}$  можно считать сопоставимой с размерами КЧ люминофора. Очевидно, что пучок излучения  $I_{ex}$  с диаметром порядка 1 мкм, проходя в обоих образцах сквозь каждую исследуемую КЧ люминофора с размерами от  $d_{min}$  до  $d_{max}$ , возбуждал  $I_{em}$  ФЛ во всей области, имеющей цилиндрическую форму (как это показано на вставках к рис. 4). Максимальная интенсивность ФЛ  $I_{max}$  (согласно (3)) оказывалась пропорциональной произведению количества активных центров из ионов церия  $Se^3$   $n$ , количество которых, очевидно, пропорционально размерам КЧ люминофоров, вероятности их излучения  $p$  и является определяющим вкладом в величину  $I_{emI}$  и  $I_{emII}$ .

Количество активных центров из ионов церия  $Se^{3+}$   $n$  в КЧ определено по ЭДА. Размеры КЧ люминофоров в образцах I и II для ЭДА подбирались близкими к их значениям при измерениях  $I_{em}(d)$  (см. рис. 4,  $a, b$ ). Данные ЭДА по атомному содержанию  $Se^{3+}(\%)$  во всех КЧ в обоих образцах люминофоров оказались достаточно близкими. Для учета их влияния на ФЛ в зависимости от объемов КЧ была введена величина  $C_{Se^{3+}}$  – содержание ионов  $Se^{3+}$ , пропорциональная  $n$ :

$$C_{Se^{3+}} = 24Se^{3+}(\%)/(4\pi d^3). \quad (4)$$

Полученные по (4) оценки  $C_{Se^{3+}}$  для минимальных и максимальных размеров КЧ люминофоров (см. рис. 3,  $d_{min} = 4$  и  $2$  мкм и  $d_{max} = 25$  и  $20$  мкм) составили: в образце I для  $d_{min} \sim 3,17 \cdot 10^{-2}$  и  $d_{max} \sim 1,16 \cdot 10^{-4} \%/мкм^3$ , отличаясь на 2 порядка; в образце II – для  $d_{min} \sim 2,1 \cdot 10^{-1}$  и  $d_{max} \sim 1,81 \cdot 10^{-4} \%/мкм^3$ , отличаясь на 3 порядка, т. е.  $C_{Se^{3+}}$  снижалась на 2 порядка в образце I и более резко – на 3 порядка – в образце II, что противоречило наблюдаемому изменению значений максимумов

ФЛ  $I_{max}(d)$ , согласно рисунку 4. Однако полученные зависимости (3) возбуждения пучком  $I_{ex}$  излучения  $I_{max}$  ФЛ в КЧ образцов люминофоров I и II носили вероятностный характер. Обозначим их вероятности  $p_1$  и  $p_2$ . С учетом этого расчетные оценки по (4) изменений  $C_{Se^{3+}} \sim n$  и их сопоставление с (3) позволяют записать

$$I_{max} = p \times n, \quad (5)$$

где  $n \sim A/d^3$  при  $A$  зависящем только от величины  $Se^{3+}(\%)$ , согласно (4). Коэффициенты  $k$  в (3) и вероятности  $p$  в (5) при значениях  $A$ , приближающихся к  $d^3$  (вплоть до полного заполнения ионами  $Se^{3+}$  всей КЧ), могут оказаться весьма близкими:

$$k_1 \sim p_1 \text{ и } k_2 \sim p_2. \quad (6)$$

Из уравнений (3) – (6) применительно к исследуемым образцам люминофоров вероятности возбуждения ФЛ с  $I_{max}(d)$  с учетом выполненных выше оценок удовлетворяли условию  $p_2 > p_1$ . Подчеркнем, что представленные на рисунке 4 данные получены при измерениях  $I_{max}$  в отдельных КЧ люминофора  $YAG:Ce^{3+}$ . Не исключено, что в условиях твердофазного синтеза могут формироваться КЧ как малых, так и больших размеров с существенно разным содержанием  $Se^{3+}$ , что может вполне объяснить наблюдаемый вероятностный ход  $I_{max}(d)$  согласно рисунку 4. Такой вывод хорошо согласуется с результатами [5] на керамических образцах  $Al_2O_3-Ce:YAG$ , полученных методом вакуумного спекания, где изменение  $I_{max}(d)$  от концентрации  $C_{Se^{3+}}$  носило также вероятностный характер и могло быть аппроксимировано параболической зависимостью, максимум которой наблюдался в диапазоне от 0,5 до 1,2%.

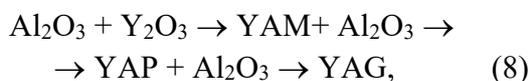
К сожалению, в наших условиях прецизионное измерение содержания  $Se^{3+}$  в КЧ  $YAG:Ce^{3+}$  методом ЭДА трудноосуществимо. Это следует из оценки наибольшей глубины проникновения  $H$  электронов в люминофорные КЧ, полученной в

модельном расчёте на основании приближения Канайя – Окаяма [15] по формуле

$$H = \frac{0,0276AE_0^{1,67}}{Ze^{0,889}\rho}. \quad (7)$$

Расчеты выполнялись по известным данным для YAG по молярной массе  $A$ , зарядовому числу  $Z_e$  и плотности  $\rho$ . Энергия электронного зонда  $E_0 = 20$  эВ. Согласно (7) максимальный пробег электронов в люминофоре не превышал 3,8 мкм, а максимум рентгеновского характеристического излучения приходился на область пространства глубиной до 1,5 мкм. Это означает, что даже минимальные размеры КЧ люминофоров ( $d_{\min} = 2$  или 4 мкм) значительно превышали рассчитанные значения  $H$  по (7). В этой ситуации вполне обоснован анализ влияния размеров КЧ люминофоров, основанный на расчетах  $C_{\text{Ce}^{3+}}$  (6). В нашем случае применимость этого подхода обоснована однофазностью по составу в соответствии с данными РФА (рис. 1), где, в отличие от [14], помимо YAG, присутствовали фазы YAM и YAP, а также кристаллическостью поверхностей КЧ YAG:Ce<sup>3+</sup> по данным СЭМ (см. рис. 2) и формой рефлексов РФА с малой шириной FWHM (см. рис. 1).

В реакциях при твердофазном синтезе для исключения отклонений от стехиометрических составов в YAG, YAM и YAP контролируется молярное содержание атомов кислорода, которое как до, так и после синтеза должно сохраняться на уровне 60%. По данным ЭДА однозначность синтеза той или иной фазы устанавливается на основании расчетов отношения молярного содержания алюминия к иттрию  $N_A/N_Y$ . В стехиометрическом составе по  $N_A/N_Y$  должны выполняться соотношения для: YAG – 1,67; YAM – 0,50; YAP – 1,00. По данным ЭДА, определенным с площади сканирования 600 мкм<sup>2</sup>, приведенным в таблице 1 для образцов I и II, значения этих отношений составили  $(N_A/N_Y)_I = 1,41$  и  $(N_A/N_Y)_{II} = 1,64$ , которые были весьма близкими к стехиометрическому. На этом основании можно констатировать, что твердофазный процесс синтеза в соответствии с его фазовой диаграммой [14], протекающий в виде цепочки химических реакций [4]:



завершился формированием именно иттрий-алюминиевого граната в составе люминофоров в образцах I и II.

**Таблица 1.** Содержание элементов в исследуемых образцах, %

**Table 1.** Content of elements in the studied samples, %

Образец	O	Al	Y	Ce
I	60,00	24,48	15,09	0,43
II	60,00	24,70	15,07	0,23

Пространственные распределения химических оксидных компонентов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) в условиях твердофазного синтеза исследуемых образцов люминофоров должны учитывать отношения количества КЧ  $N_{\text{Al}} - \text{Al}_2\text{O}_3$  к  $N_{\text{Y}} - \text{Y}_2\text{O}_3$  и к  $N_{\text{Ce}} - \text{Ce}_2\text{O}_3$ . Для  $N_{\text{Al}}/N_{\text{Y}} \sim (d_{\text{Y}}/d_{\text{Al}})^3$ , согласно [14], очевидно, должно выпол-

няться обратно пропорциональное соотношение с объемами этих же КЧ, что вполне приемлемо и для дополненного нами

$$N_{\text{Al}}/N_{\text{Ce}} \sim (d_{\text{Ce}}/d_{\text{Al}})^3. \quad (9)$$

В бимодальной системе КЧ с центральной сферической КЧ крупного размера из  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  было рассчитано

количество КЧ лигандов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - Z$ , образующих на их поверхностях плотную упаковку. Для системы  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  оно составляло

$$Z = 1,1(1 - ((1 + 2d_{\text{Al}/d_{\text{Y}}})^{1/2}(1 + d_{\text{Al}/d_{\text{Y}}})^{-1})^{-1},$$

согласно [8]. Применительно к системе  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  число лигандов  $Z$  рассчитывалось по формуле

$$Z = 1,1(1 - ((1 + 2d_{\text{Al}/d_{\text{Ce}}})^{1/2}(1 + d_{\text{Al}/d_{\text{Ce}}})^{-1})^{-1}. \quad (10)$$

Согласно справочным данным, размеры гранулированных КЧ оксидов

составляли:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,8$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 - 40$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - 36$  нм. Оценочный расчет числа  $Z$  на поверхностях центров конденсации, согласно (10), дал: для  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - 970$ , а для  $\text{Y}_2\text{O}_3 - 1186$  соответственно. В предположении плотной упаковки лигандов на сферических поверхностях количества  $Z_{\text{Al/Y}}$  и  $Z_{\text{Al/Ce}}$  в каждом случае оказались достаточными для формирования монослойной оболочки на поверхностях  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  даже с некоторым избытком:  $n_{\text{Ce}}$  и  $n_{\text{Y}}$ , что схематично проиллюстрировано рисунком 5.

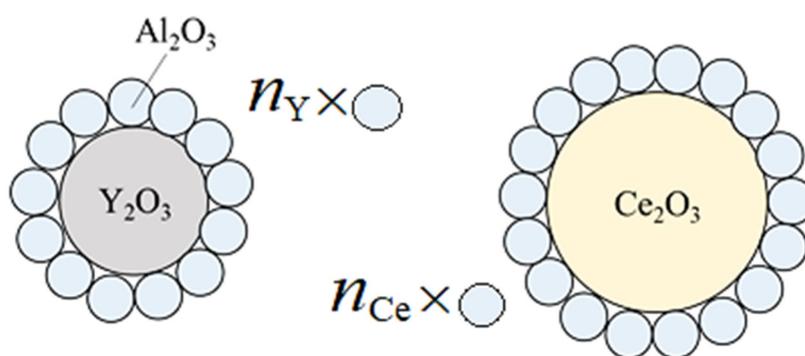


Рис. 5. Замещение ионов  $\text{Y}^{3+}$  ионами  $\text{Ce}^{3+}$  с избытками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $n_{\text{Ce}}$  и  $n_{\text{Y}}$

Fig. 5. Substitution of  $\text{Y}^{3+}$  ions with  $\text{Ce}^{3+}$  ions with excess:  $n_{\text{Ce2O3}}$  and  $n_{\text{Y2O3}}$

Количество оксида алюминия на каждой центральной сферической КЧ рассчитывалось:  $N_{\text{Al2O3}} = 4\pi(R_{\text{Ce2O3, Y2O3}})^2/\pi(R_{\text{Al2O3}})^2$ , которое составило в системе  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 661$ , в  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 816$ . С учетом этой оболочки были оценены размеры сформировавшихся КЧ указанных систем: для « $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ »  $\sim 40$  и « $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ »  $\sim 45$  нм. Фактически измеренные минимальные размеры КЧ люминофоров ( $d_{\text{min}} = 2$  или  $4$  мкм) свидетельствовали о механизме нанокластеризации, за счет которого количество системных элементов в нанокластерах могло варьироваться от 50 до 100. Наиболее часто встречающийся размер КЧ люминофоров  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ , по данным гранулометрического анализа (см. рис. 3), составлял  $12$  мкм. В этом случае расчетное количество образующих системных КЧ

$\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  составляло  $\sim 300$  или  $260$  штук. По данным ЭДА (см. табл. 1) расчетные соотношения между атомными долями O, Ce с Al и O, Y с Al существенно отличаются и при оценке по содержанию только Ce и Y соотносились как  $1:100$ . В итоге перераспределение долей системных КЧ  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  по этому соотношению оказалось для  $d_{\text{min}} \sim 1$ , а для  $d = 12$  мкм  $\sim 3$ . Очевидно, рост размеров КЧ люминофоров и числа центров  $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  должно сопровождаться увеличением интенсивности  $I_{\text{max}}(d)$ , как это следует из данных рисунка 4.

Влияния величины размеров и состава КЧ проанализировано на микроспектральном люминесцентном микроскопе, а также гониофотометрическим методом на установке для измерения силы света в диапазоне от 0 до 999,999 кд

(ГОСТ Р 54350-2011). По результатам рассчитывался световой поток светодиодов, изготовленных в производственных условиях. Использовались аутентичные печатные платы диаметром 4 см с вмонтированными белыми SMD-светодиодами  $3,0 \times 3,0$  мм, соединенные последовательно с нанесенными образцами люминофоров I и II. Питание каждого светодиода осуществлялось напряжением 6 В при силе тока 0,15 А. Пиковые значения силы света изменялись от 443 кд и 388 кд (см. табл. 2) на углах от  $(-\pi/2)$  до  $(\pi/2)$ . Радиальное распределение  $I(\theta)$  рассчитывалось по значениям светового потока при условии центрально-симметричного расположения источников света из уравнения

$$\Phi = 2\pi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (11)$$

Полные величины  $\Phi$  для матриц из 8 светодиодов с люминофорами образцов I и II составили 1350 лм и 1140 лм соответственно (табл. 2). Концентрация порошков I и II в прозрачном композите, покрывающем светодиоды, была одинаковой. В таких условиях на величину  $\Phi$  могли влиять: вероятность возбуждения излучения (3) и размеры КЧ (4). Величина разности световых потоков от образцов обоих типов  $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$  была в пределах  $\sim 15\%$ , т. е. лежала в пределах аппаратных погрешностей.

**Таблица 2.** Сводная таблица физических характеристик по данным ГМА, ЭДА и гониофотометрии

**Table 2.** Summary table of physical characteristics according to GMA, ЭДА and goniophotometry

Физические параметры	образцов люминофора	
	I	II
Значение квантелей распределения ГМА:		
$D_{10}$ , мкм	10,6	13,3
$D_{50}$ , мкм	16,0	14,9
$D_{90}$ , мкм	24,2	20,0
Ширина распределения ГМА $\Delta D$ , %	85	65
Содержания Се при ЭДА $N_{\text{Ce}}$ , мол. %	0,43	0,23
Максимальная сила света, кд	443	388
Световой поток, лм	1350	1140

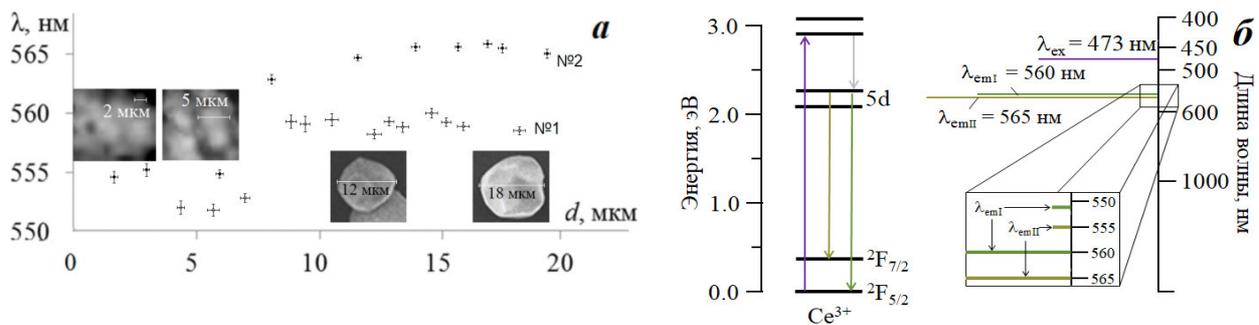
Результаты микроспектральных исследований влияния размеров единичных КЧ люминофоров  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  в образцах I и II на ФЛ  $\lambda_{\text{em}}(d)$ , полученные на флуоресцентном микроскопе на базе рамановского микроспектрометра OmegaScore ( $\lambda_{\text{ex}} = 473$  нм, спектральное разрешение  $0,8 \text{ см}^{-1}$ ), представлены на рисунке 6. Наблюдаемое на рисунке 4 заметное отличие в измерениях ФЛ по  $I_{\text{max}}(d)$  при одинаковых размерах КЧ  $d$  и количестве  $\text{Ce}^{3+}$  ионов, очевидно, обусловлено только температурой прокаливания после синтеза люминофоров. Оптимальная ее величина

должна была составлять  $1030^\circ\text{C}$ . Не исключено, что в процессе изготовления люминофоров для образца I она отличалась, что в соответствии с выводами [13] приводило к уменьшению  $I_{\text{max}}(d)$ .

В обоих образцах были обнаружены стоксовы сдвиги. Как видно из рисунка 6, ФЛ максимальный стоксовый сдвиг возникал в образце II с  $\lambda_{\text{emII}} = 565$  нм и составил 92 нм, а в образце I с  $\lambda_{\text{emI}} = 560$  нм он соответствовал сдвигу на 87 нм. На указанных длинах волн зависимость  $\lambda(d)$  не изменялась, приобретая характер насыще-

ния в интервале размеров КЧ люминофоров в соответствии с кумулятивным распределением  $M(d)$  для каждого образца (рис. 3): II – от 10 до 20 мкм, а I – от 10 до 25 мкм. Это означало, что ширина энергетической щели между основным и возбужденным состоянием в обоих образцах была постоянной, что соответствовало выводам [10]. Для КЧ меньшего размера вплоть до минимальных  $d_{\min}$  (4 мкм – образец I и 2 мкм – образец II) на зависимости  $\lambda_{em}(d)$  наблюдался стоксов сдвиг в сторону более коротких длин волн:  $\lambda_{em1} = 550$  и  $\lambda_{em2} = 555$  нм на величину 77 и 82 нм соответственно. Наблюдаемые величины стоксова смещения ( $\Delta S$ ) соответствовали их расчетным значениям, со-

гласно [16],  $\Delta S = 2Sh\nu$ , где  $S$  является параметром Huang-Rhys, характеризующим электрон-фононные взаимодействия, который для YAG равен 6. Для используемого нами  $\lambda_{ex} = 473$  нм  $\Delta S = 2468$  см<sup>-1</sup>, что практически соответствует стоксову сдвигу в область коротких длин волн. Это может быть обусловлено значительным возрастанием влияния поверхностных напряжений в люминофорных КЧ с меньшими размерами, когда сокращение количества атомов сопровождается усилением поля лигандов и сдвигом эмиссии чувствительных к полю центров в сторону меньших длин, что приводит к электрон-фононному взаимодействию с переходом электрона на ловушечный уровень вблизи 5d.



**Рис. 6.** Микроспектральные исследования влияния размеров единичных кристаллических частиц люминофоров YAG:Ce<sup>3+</sup> в образцах I и II: а – экспериментальные данные; б – качественный физический механизм формирования излучений; коротковолновый и длинноволновый сдвиги  $\lambda_{emI}$ ,  $\lambda_{emII}$ ; переходы излучательный 5d → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> и безызлучательный 5d → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>

**Fig. 6.** Microspectral studies of the influence of the sizes of single crystal particles of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphors in samples I and II: а – experimental data; б – qualitative physical mechanism of radiation formation: short-wave and long-wave shifts  $\lambda_{emI}$ ,  $\lambda_{emII}$ ; transitions radiative 5d → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> and non-radiative 5d → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>

Однако обнаруженные стоксовы сдвиги  $\Delta S$  для исследуемых более крупных КЧ люминофоров ( $d > 10$  мкм) оказались существенно выше, как это видно из рисунка 6. По наблюдаемым  $\lambda_{em1}$  и  $\lambda_{em2}$  и их энергиям для каждого из образцов расчет стоксовых сдвигов составил:  $\Delta S_I = S(\lambda_{ex}) - S(\lambda_{em}) = 2670$  см<sup>-1</sup> и  $\Delta S_{II} = S(\lambda_{ex}) - S(\lambda_{em2}) = 2760$  см<sup>-1</sup>. Столь существенный сдвиг  $\Delta S$  для YAG:Ce, со-

гласно [17] и [18], при комнатной температуре под возбуждением  $\lambda_{ex}$  после перехода <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → 5d объясняется возвратными излучательным 5d → <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> и безызлучательным 5d → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> переходами.

При этом примесные ионы Ce<sup>3+</sup> замещают собой ионы Y<sup>3+</sup> в структуре YAG (см. рис. 5) за счет энтропийной «движущей силы», согласно [19]. Увеличенная таким образом концентрация активатора

$Ce^{3+}$  становится причиной смещения максимума ФЛ в длинноволновую область за счет увеличения реабсорбции собственного излучения ионами  $Ce^{3+}$  [20], а также ее все более медленного затухания, связанного с участием в процессах релаксации точечных дефектов, например, кислородных вакансий, которые могут выступать в качестве ловушек для носителей заряда [21].

Как показано в работе [22], интенсивность ФЛ можно определить по формуле

$$I = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2) + A_3 \exp(-t / \tau_3), \quad (12)$$

которая отражает вклад в ФЛ трёх времен релаксации, связанных и равных: с дефектами решётки –  $\tau_1 = 7,12$  нс; реабсорбцией фотона с последующей безызлучательной релаксацией –  $\tau_2 = 36,78$  нс; прыжковым механизмом –  $\tau_3 = 106,85$  нс. В (12)  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  – константы. В соответствии с размерной зависимостью интенсивности  $I_{\max}(d)$  (см. рис. 4) и ЭДА по концентрации Y и Ce (см. табл. 1)  $\tau_1$  действует при  $d_{\min}$  и, соответственно, при малых концентрациях  $C_{Ce^{3+}}$ ,  $\tau_2$  – в области  $d > 10$  мкм и значениях  $0,2\% < C_{Ce^{3+}} \leq 0,43\%$ , а  $\tau_3$  в наших условиях не исследовалась, но должно было возникать при  $d > 25$  мкм и  $C_{Ce^{3+}} > 0,43\%$ . Последнее обстоятельство для  $\tau_3$  подтверждалось отсутствием эф-

фекта концентрационного тушения, наблюдаемого при рентгеновской накачке [22] и  $\lambda_{\text{ex}} = 460$  нм в YAG:Ce<sup>3+</sup> [5].

## Выводы

Для образцов люминофоров YAG:Ce<sup>3+</sup> двух разных производителей, синтезированных твердофазным методом, имеющих монофазный состав, по результатам прецизионного гранулометрического анализа, выполненного с использованием сканирующей электронной микроскопии, построены кумулятивные распределения  $M(d)$  с учетом квантилей по размерам КЧ люминофоров.

По результатам исследования влияния на фотолюминесценцию при возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 473$  нм размеров КЧ люминофоров YAG:Ce<sup>3+</sup>  $d$  и концентрации ионов церия в них –  $C_{Ce^{3+}}$  обнаружены стоксовы сдвиги в коротковолновую область при  $d \leq 10$  мкм и  $C_{Ce^{3+}} \leq 0,2\%$  и в длинноволновую область при  $d > 10$  мкм и  $0,2\% < C_{Ce^{3+}} \leq 0,43\%$ . При этом же возбуждении эмпирически наблюдаемый стоксов сдвиг в область коротких длин волн совпал с расчетным значением  $\Delta S$ .

Показано, что существенный стоксов сдвиг в длинноволновую область спектра связан с излучательным переходом в одном случае ( $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ) и безызлучательным – в другом ( $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ).

## Список литературы

1. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy / Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai // Journal of physics D: Applied physics. 2010. Vol. 43, no. 35. P. 354002.
2. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2010. Vol. 71, no. 1. P. 1–34.
3. Berends A. C., van de Haar M. A., Krames M. R. YAG: Ce<sup>3+</sup> phosphor: from micron-sized workhorse for general lighting to a bright future on the nanoscale // Chemical Reviews. 2020. Vol. 120, no. 24. P. 13461–13479.
4. Effects of particle size of raw materials on phase formation and optical properties of Ce<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphors / S. Akiyama, R. Moriyama, J. Tanaka, Y. Sato, M. Kakihana, H. Kato // Optical Materials. 2021. Vol. 121. P. 111549.
5. High-performance Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce: YAG ceramics for white LED and LD by the optimization of Ce<sup>3+</sup> concentration / D. Zhao, Y. Tang, X. Yi, Y. Tian, J. Chen, H. Lin, S. Zhou // Optical Materials. 2020. Vol. 108. P. 110448.

6. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.: Гостехиздат, 1951. 456 с.
7. Горячев Б. В., Могильницкий С. Б. Влияние оптических размеров дисперсной среды на выход ФЛ // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2005. Т. 308, № 5. С. 62–64.
8. Влияние концентрации церия на люминесцентные свойства  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  при ультрафиолетовом возбуждении / Е. Ф. Полисадова, Х. Тао, В. И. Олешко, Д. Т. Валиев, В. А. Ваганов, Д. Шонши, А. Г. Бураченко // Фундаментальные исследования. 2017. № 12-1. С. 103–109.
9. Кузьменко А. П., Аникин Д. П., Родионов В. В. Влияние структурных свойств люминофоров на повышение индекса цветопередачи белого светодиода // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 3. С. 93–108.
10. Lin Y. S., Liu R. S. Chemical substitution effects of  $Tb^{3+}$  in YAG:Ce phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination // Journal of luminescence. 2007. Vol. 122. P. 580–582.
11. Synthesis of nano-sized yttrium-aluminum garnet in a continuous-flow reactor in supercritical fluids / T. Chudoba, E. Lester, W. Łojkowski, M. Poliakoff, J. Li, E. Grzanka, A. Presz // Zeitschrift für Naturforschung B. 2008. Vol. 63, no. 6. P. 756–764.
12. Ueda J., Tanabe S. Review of luminescent properties of  $Ce^{3+}$ -doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure // Optical Materials: X. 2019. Vol. 1. P. 100018.
13. Effects of local structure of  $Ce^{3+}$  ions on luminescent properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  nanoparticles / X. He, X. Liu, R. Li, B. Yang, K. Yu, M. Zeng, R. Yu // Scientific reports. 2016. Vol. 6, no. 1. P. 22238.
14. Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction E. R. Kupp, S. Kochawattana, S. H. Lee, S. Misture, G. L. Messing // Journal of Materials Research. 2014. Vol. 29, no. 19. P. 2303–2311.
15. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Мир, 1978. 656 с.
16. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow  $Ce^{3+}$  luminescence in YAG: Ce // Chemistry of Materials. 2009. Vol. 21, no. 10. P. 2077–2084.
17.  $Ce^{3+}$ -based phosphors for blue LED excitation / A. A. Setlur, A. M. Srivastava, H. A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M. V. Shankar, S. E. Weaver // Third International Conference on Solid State Lighting. 2004. Vol. 5187. P. 142–149.
18. Liu X., Wang X., Wang Z. Selectively excited emission and  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  energy transfer in yttrium aluminum garnet // Physical Review B. 1989. Vol. 39, no. 15. P. 10633.
19. Cerium substitution in yttrium iron garnet: valence state, structure, and energetics / X. Guo, A. H. Tavakoli, S. Sutton, R. K. Kukkadapu, L. Qi, A. Lanzirrotti, M. Newville, M. Asta, A. Navrotsky // Chemistry of Materials. 2014. Vol. 26, no. 2. P. 1133–1143.
20. Лукьяшин К. Е., Ищенко А. В. Синтез и оптические свойства керамики YAG: Ce с высокой концентрацией церия // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 8. С. 1099–1107.
21. Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG: Ce ceramics / V. V. Osipov, A. V. Ishchenko, V. A. Shitov, R. N. Maksimov, K. E. Lukyashin, V. V. Platonov, A. N. Orlov, S. N. Osipov, V. V. Yagodin, L. V. Viktorov, B. V. Shulgin // Optical Materials. 2017. Vol. 71. P. 98–102.
22. Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG:  $Ce^{3+}$  phosphor by co-precipitation method / Q. U. E. Meidan, Q. U. E. Wenxiu, Z. Ting, S. Jinyou, K. O. N. G. Lingbing // Journal of Rare Earths. 2017. Vol. 35, no. 3. P. 217–222.

## References

1. Narukawa Y., Ichikawa M., Sanga D., Sano M., Mukai T. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2010, vol. 43. P. 354002.
2. Ye S., Xiao F., Pan Y. X., Ma Y. Y., Zhang Q. Y. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, vol. 71, no. 1, pp. 1–34.

3. Berends A. C., van de Haar M. A., Krames M. R. YAG:  $Ce^{3+}$  phosphor: from micron-sized workhorse for general lighting to a bright future on the nanoscale. *Chemical Reviews*, 2020, vol. 120, no. 24, pp. 13461–13479.
4. Akiyama S., Moriyama R., Tanaka J., Sato Y., Kakihana M., Kato H. Effects of particle size of raw materials on phase formation and optical properties of  $Ce^{3+}$ -doped  $Y_3Al_5O_{12}$  phosphors. *Optical Materials*, vol. 2021, no. 121, pp. 111549.
5. Zhao D., Tang Y., Yi X., Tian Y., Chen J., Lin H., Zhou S. High-performance  $Al_2O_3$ -Ce: YAG ceramics for white LED and LD by the optimization of  $Ce^{3+}$  concentration. *Optical Materials*, 2020, vol. 108, pp. 110448.
6. Levshin V. L. Fotolyuminescenciya zhidkih i tverdyh veshchestv [Photoluminescence of liquid and solid substances]. Moscow, Gostekhizdat Publ., 1951. – 456 p.
7. Goryachev B. V., Mogil'nickij S. B. Vliyanie opticheskikh razmerov dispersnoj sredy na vyhod FL [Influence of the optical dimensions of a dispersed medium on the PL yield]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2005, vol. 308, no. 5, pp. 62–64.
8. Polisadova E. F., Tao H., Oleshko V. I., Valiev D. T., Vaganov V. A., Shonshi D., Burachenko A. G. Vliyanie koncentracii ceriya na lyuminescentnye svojstva  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  pri ul'trafiolotovom vzbuzhdenii [Effect of cerium concentration on the luminescent properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  under ultraviolet excitation]. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental Research*, 2017, no. 12-1, pp. 103–109.
9. Kuz'menko A. P., Anikin D. P., Rodionov V. V. Vliyanie strukturnykh svojstv lyuminoforov na povyshenie indeksa cvetopredachi belogo svetodioda [Influence of the structural properties of phosphors on increasing the color rendering index of a white LED]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 3, pp. 93–108.
10. Lin Y. S., Liu R. S. Chemical substitution effects of  $Tb^{3+}$  in YAG:Ce phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination. *Journal of luminescence*, 2007, vol. 122, pp. 580–582.
11. Chudoba T., Lester E., Łojkowski W., Poliakoff M., Li J., Grzanka E., Presz A. Synthesis of nano-sized yttrium-aluminum garnet in a continuous-flow reactor in supercritical fluids. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2008, vol. 63, no. 6, pp. 756–764.
12. Ueda J., Tanabe S. Review of luminescent properties of  $Ce^{3+}$ -doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure. *Optical Materials: X*, 2019, vol. 1. P. 100018.
13. He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M., Yu R. Effects of local structure of  $Ce^{3+}$  ions on luminescent properties of  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  nanoparticles. *Scientific reports*, 2016, vol. 6, no. 1. P. 22238.
14. Kupp E. R., Kochawattana S., Lee S. H., Mixture S., Messing, G. L. Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction. *Journal of Materials Research*, 2014, vol. 29, no. 19, pp. 2303–2311.
15. Gouldstajn D., Yakovic H. Prakticheskaya rastrovaya elektronnaya mikroskopiya. Moscow, Mir Publ., 1978. 656 p.
16. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow  $Ce^{3+}$  luminescence in YAG: Ce. *Chemistry of Materials*, 2009, vol. 21, no. 10, pp. 2077–2084.
17. Setlur A. A., Srivastava A. M., Comanzo H. A., Chandran G., Aiyer H., Shankar M. V., Weaver S. E.  $Ce^{3+}$ -based phosphors for blue LED excitation. *Third International Conference on Solid State Lighting*, 2004, vol. 5187, pp. 142–149.
18. Liu X., Wang X., Wang Z. Selectively excited emission and  $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$  energy transfer in yttrium aluminum garnet. *Physical Review B*, 1989, vol. 39, no. 15, pp. 10633.
19. Guo X., Tavakoli A. H., Sutton S., Kukkadapu R. K., Qi L., Lanzirrotti A., Newville M., Asta M., Navrotsky A. Cerium substitution in yttrium iron garnet: valence state, structure, and energetics. *Chemistry of Materials*, 2014, vol. 26, no. 2, pp. 1133–1143.

20. Luk'yashin K. E., Ishchenko A. V. Sintez i opticheskie svoystva keramiki YAG: Ce s vysokoj koncentraciej ceriya [Synthesis and optical properties of YAG: Ce ceramics with a high concentration of cerium]. *Zhurnal neorganicheskoy himii = Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, no. 8, pp. 1099–1107.

21. Osipov V. V., Ishchenko A. V., Shitov V. A., Maksimov R. N., Lukyashin K. E., Platonov V. V., Orlov A. N., Osipov S. N., Yagodin V. V., Viktorov L. V., Shulgin B. V. Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG: Ce ceramics. *Optical Materials*, 2017, vol. 71, pp. 98–102.

22. Meidan Q. U. E., Wenxiu Q. U. E., Ting Z., Jinyou S., Lingbing K. O. N. G. Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG: Ce<sup>3+</sup> phosphor by co-precipitation method. *Journal of Rare Earths*, 2017, vol. 35, no. 3, pp. 217–222.

---

### Информация об авторах / Information about the Authors

**Новиков Евгений Александрович**, преподаватель кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: novikov.2403@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8824-1540

**Evgeny A. Novikov**, Lecturer at the Department of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: novikov.2403@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8824-1540

**Кузьменко Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

**Aleksander P. Kuzmenko**, Doctor of Science (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: apk3527@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7089-0692

**Родионов Владимир Викторович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Регионального центра нанотехнологий, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

**Vladimir V. Rodionov**, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Regional Center of Nanotechnology, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vovarodionov2009@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1893-1941

**Емельянов Виктор Михайлович**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры дизайна и индустрии моды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-6009-1627

**Viktor M. Yemelyanov**, Doctor of Science (Engineering), Professor, Chief Researcher of the Department of Design and Fashion Industry, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-6009-1627

**Аникин Дмитрий Петрович**, генеральный директор ООО «РУСИД», г. Армавир, Российская Федерация,  
e-mail: dmitriy.anikin@rusid.pro,  
ORCID 0009-0003-4708-722X

**Dmitry P. Anikin**, General Manager of LLC "RUSID", Armavir, Russian Federation,  
e-mail: dmitriy.anikin@rusid.pro,  
ORCID 0009-0003-4708-722X

**Неручев Юрий Анатольевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и нанотехнологий, научный руководитель научно-исследовательского центра физики конденсированного состояния, Курский государственный университет, г. Курск, Российская Федерация,  
e-mail: yuan2003@mail.ru,  
ORCID: 0000-0002-8087-874X

**Yury A. Neruchev**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Physics and Nanotechnology, Scientific Supervisor of the Research Center for Condensed Matter Physics, Kursk State University, Kursk, Russian Federation,  
e-mail: yuan2003@mail.ru,  
ORCID: 0000-0002-8087-874X