

05;06;07;12

Белая, зеленая и желтая фотолюминесценция в системе $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$

© Н.Т. Гурин, К.В. Паксютов, М.А. Терентьев, А.В. Широков

Ульяновский государственный университет,
432970 Ульяновск, Россия
e-mail: gurinnt@sv.ulsu.ru

(Поступило в Редакцию 16 декабря 2010 г.)

Показано, что полученные методом прямого твердотельного синтеза при температуре 1350°C на воздухе фотолюминофоры в системе $(2\text{CaO} \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ при возбуждении азотным лазером дают излучение белого, зеленого и желтого цветов при уменьшении содержания Al_2O_3 в составе от $m = 0.4$ до 0.05 . При этом координаты цветности данных цветов свечения соответствуют координатам систем цветовой сигнализации по МКО и близки к координатам цветности основных цветов телевизионных систем EBU и NTSC.

Для создания современных светодиодных излучателей белого цвета свечения, средств отображения информации и систем световой сигнализации важным является поиск новых высокоэффективных люминофоров белого, красного, зеленого, синего и желтого цветов свечения, возбуждаемых в ультрафиолетовой или синей областях спектра [1–4].

Ранее нами было показано [5], что полученные методом прямого твердотельного синтеза при температуре 1300°C на воздухе люминофоры в системе $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ при возбуждении азотным лазером дают широкополосную фотолюминесценцию, перекрывающую видимую область спектра, причем после отжига в вакууме люминофор $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ дает свечение, соответствующее синему цвету по МКО, отжиг состава $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ приводит к изменению цвета свечения с красного, близкого к цветовому телевизионному стандарту EBU, на синий, соответствующий этому же стандарту, а состав $(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$ дает излучение красного цвета, близкого к цветовому стандарту NTSC. Широкая полоса люминесценции при этом объяснялась фазовой неоднородностью составов, включающих блоки различных алюминатов и силикатов кальция, а также переходами в ионах Eu^{3+} и Eu^{2+} . После отжига в вакууме фотолюминесценция обусловлена в основном переходами в ионе Eu^{2+} и смещается в более коротковолновую часть спектра [5].

Целью работы является дальнейшее исследование фотолюминесценции в системе $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ в условиях повышенной фазовой однородности составов и в направлении получения других цветов свечения, кроме синего и красного, соответствующих основным цветам свечения телевизионных стандартов EBU и NTSC, а также системам световой сигнализации по МКО.

Для повышения фазовой однородности синтез всех люминофоров проводили при повышении температуры по сравнению с [5] до 1350°C . Кроме того, была исследована возможность улучшения условий синтеза путем добавления в систему небольшого количества (до 6 wt.%) оксида бора B_2O_3 , играющего в соответствии

с [6] роль высокотемпературного флюса, облегчающего протекание реакции синтеза. Люминофоры получали путем прямой твердотельной реакции порошкообразных компонентов. Для приготовления люминофоров использовали следующие материалы: Al_2O_3 (марки „Ч“ — содержание Al_2O_3 99.5%), SiO_2 (кварцевое стекло с содержанием $\text{SiO}_2 > 99.7\%$), CaO („ОСЧ“ — содержание CaO 99.999%), B_2O_3 (марки „Ч“ — содержание B_2O_3 99.5%), Eu_2O_3 (марка ЕвО-Ж-99.99%). Исходные компоненты перемешивали в течение 1 h для образования однородной смеси. Полученную смесь прессовали в таблетки объемом $100\text{--}150\text{ mm}^3$ и отжигали в печи ПВК-1.4-8 с заданной программой нагрева при 1350°C на воздухе в течение 2 h при атмосферном давлении. При снятии спектров для возбуждения фотолюминесценции использовали азотный лазер ИЛГИ-503 с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 337.1\text{ nm}$. Излучение образцов подавалось через волоконный световод и монохроматор ЛМ-3 на фотоэлектронный умножитель ФЭУ 39-А. Сигнал с ФЭУ регистрировали в автоматическом режиме с шагом изменения длины волны $\lambda = 1\text{ nm}$ осциллографом Tektronix NDS 2014 с последующей обработкой данных персональным компьютером, с помощью которого по полученным спектрам фотолюминесценции рассчитывались координаты цветности X, Y по методике [7]. Во всех составах люминофоров содержания Eu составляло 3 mol.% при котором обеспечивается максимальная интенсивность фотолюминесценции в соответствии с данными [8]. Аппроксимация спектров фотолюминесценции производилась с помощью пакета программ Systat12 путем разбиения спектров на гауссовы компоненты с дальнейшим вычитанием полосы, лежащей на удвоенной длине волны излучения лазера — 674.2 nm .

Всего было синтезировано 89 составов системы с общей формулой $(2\text{CaO} \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x) : \text{Eu}$ (m — молярная доля содержания Al_2O_3 в составе; x — весовой процент содержания в составе B_2O_3), обладающих различными цветами свечения. Все люминофоры при наблюдении под микроскопом МБС-2 представляли

Таблица 1. Параметры спектров и координаты цветности фотолюминесценции составов системы $(2\text{CaO} \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x)$: Eu белого цвета свечения

| № | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | B ₂ O ₃ wt. % | Цветовые координаты | | λ_m , nm | $\Delta\lambda_{0.5}$, nm |
|---|-----|--------------------------------|------------------|--|---------------------|-------|---------------------|-------------------------------|
| | | | | | X | Y | | |
| 1 | 2 | 0.4 | 1 | 6 | 0.296 | 0.319 | 453 | 241 |
| 2 | 2 | 0.2 | 1 | 6 | 0.286 | 0.357 | 534 | 204 |
| 3 | 2 | 0.2 | 1 | 1 | 0.303 | 0.364 | 528 | 211 |
| 4 | 2 | 0.2 | 1 | 0 | 0.303 | 0.363 | 527 | 215 |

Таблица 2. Параметры спектров и координаты цветности фотолюминесценции составов системы $(2\text{CaO} \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x)$: Eu зеленого цвета свечения

| № | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | B ₂ O ₃ wt. % | Цветовые координаты | | λ_m , nm | $\Delta\lambda_{0.5}$, nm |
|---|-----|--------------------------------|------------------|--|---------------------|-------|---------------------|-------------------------------|
| | | | | | X | Y | | |
| 1 | 2 | 0.1 | 1 | 6 | 0.255 | 0.363 | 501 | 157 |
| 2 | 2 | 0.1 | 1 | 2 | 0.252 | 0.405 | 515 | 134 |
| 3 | 2 | 0.1 | 1 | 1 | 0.229 | 0.367 | 496 | 136 |
| 4 | 2 | 0.1 | 1 | 0 | 0.285 | 0.511 | 523 | 115 |

Таблица 3. Параметры спектров и координаты цветности фотолюминесценции составов системы $(2\text{CaO} \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x)$: Eu желтого цвета свечения

| № | CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | B ₂ O ₃ wt. % | Цветовые координаты | | λ_m , nm | $\Delta\lambda_{0.5}$, nm |
|---|-----|--------------------------------|------------------|--|---------------------|-------|---------------------|-------------------------------|
| | | | | | X | Y | | |
| 1 | 2 | 0.05 | 1 | 1 | 0.532 | 0.46 | 607 | 231 |
| 2 | 2 | 0.05 | 1 | 0 | 0.489 | 0.472 | 604 | 250 |
| 3 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0.661 | 0.279 | 658 | 30 |

собой поликристаллические образования однородного цвета свечения.

Параметры и спектры фотолюминесценции составов, наиболее близких по цветам свечения к белому, зеленому и желтому цветам, представлены в табл. 1, 2, 3 и рис. 1, 2, 3 соответственно.

Анализ приведенных в табл. 1–3 и на рис. 1–3 данных показывает, что основное влияние на изменение цвета свечения оказывает содержание в составе Al₂O₃. Добавление B₂O₃ существенно не влияло на спектры фотолюминесценции, однако изменением его количества в составах люминофоров x от 0 до 6 wt.% можно изменять форму спектров, корректируя, таким образом, координаты цветности. В частности, для состава 1 из табл. 1 концентрация B₂O₃ подобрана так, что координаты цветности этого состава соответствуют значениям

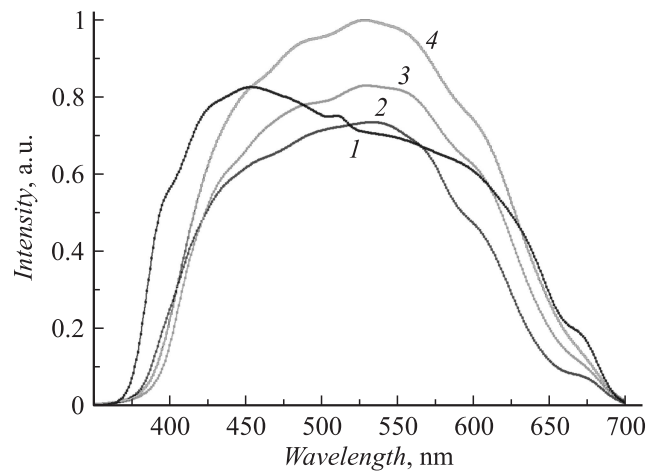


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции составов 1–4 системы $(2\text{CaO} \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x)$: Eu белого цвета свечения ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ nm). Обозначения составов те же, что в табл. 1.

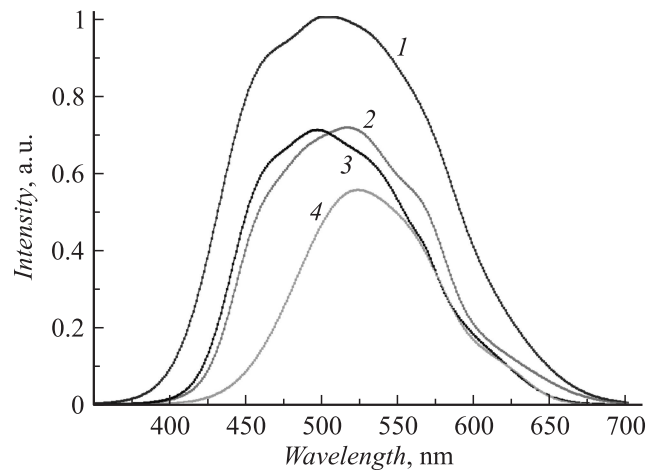


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции составов 1–4 системы $(2\text{CaO} \cdot 0.1(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x)$: Eu зеленого цвета свечения ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ nm). Обозначения составов те же, что в табл. 2.

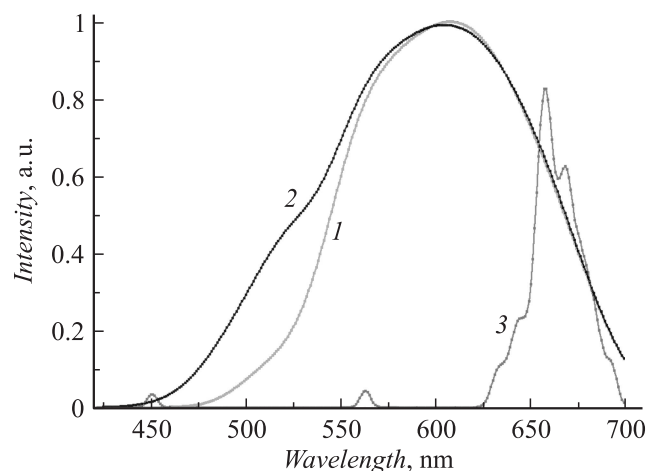


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции составов 1–3 системы $(2\text{CaO} \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x)$: Eu желтого цвета свечения. ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ nm). Состав 3 — $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ — красного цвета свечения. Обозначения те же, что в табл. 3.

координат белого цвета свечения в цветовых системах МКО и близки к координатам цветности белого цвета систем EBU ($X = 0.313, Y = 0.329$) и NTSC ($X = 0.31, Y = 0.316$).

Уменьшение содержания оксида алюминия в составе до величины $m = 0.1$ ведет к уменьшению полуширины спектра люминесценции $\Delta\lambda_{0.5}$ (по уровню 0.5 от интенсивности люминесценции в максимуме спектра с длиной волны λ_m) в результате чего люминофор имеет зеленый цвет свечения (табл. 2, рис. 2).

Необходимо отметить, что для зеленых люминофоров введение оксида бора способствует увеличению интенсивности фотолюминесценции, а также небольшому увеличению полуширины спектра. Значения координат цветности исследованных „зеленых“ люминофоров соответствует положению зеленого цвета систем цветовой сигнализации по МКО и близки к координатам цветности зеленого цвета системы EBU ($X = 0.29, Y = 0.66$).

Дальнейшее уменьшение величины содержания Al_2O_3 до значения $m = 0.05$ приводит к смещению спектра фотолюминесценции в длинноволновую область, в результате чего составы дают желтый цвет свечения (табл. 3, рис. 3). Как следует из формы спектров (рис. 3), содержание оксида бора не оказывает существенного влияния на фотолюминесцентные свойства составов. В предельном случае при $m = 0$ состав $(2CaO \cdot SiO_2) : Eu$ дает красное свечение. Координаты цветности исследованных желтых люминофоров близки к соответствующим координатам поля желтого цвета свечения систем цветовой сигнализации по МКО.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Широкие полосы спектров излучения полученных составов обусловлены замещением кальция в узлах кристаллической решетки как ионами Eu^{2+} (при этом процесс замещения протекает путем $Eu^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$), так и ионами Eu^{3+} (процесс $2Eu^{3+} \rightarrow 3Ca^{2+}$) [9,10]. Помимо этого, кальций может находиться в нескольких различных узлах решетки, из-за чего окружение ионов Eu для каждого узла будет различаться. Поэтому наличие в составе двух типов ионов активатора, разных позиций замещения ионами Eu в решетке, а также совокупность всех возможных внутрицентровых переходов в ионе $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_i$ ($i = 0, 1, 2, 3, 4$), дающих люминесценцию в оранжево-красной области, и в ионе $Eu^{2+} \ 4f^65d \rightarrow 4f^7$, дающих люминесценцию в синей области [5], ведет к образованию широкополосного спектра излучения. С одной стороны, наличие в системе $(2CaO \cdot m(Al_2O_3) \cdot SiO_2 \cdot (B_2O_3)_x) : Eu$ двух молярных долей оксида кальция должно обеспечивать большее количество вакансий в решетке кристалла для встраивания ионов Eu. При синтезе люминофоров на воздухе должно происходить окисление ионов европия до значения Eu^{3+} , который преимущественно дает красное свечение, однако вид спектров фотолюминесценции подтверждает наличие в составе также и ионов Eu^{2+} , которые дают коротковолновое излучение. Согласно выводам работ [11,12], концентрация ионов Eu^{2+}

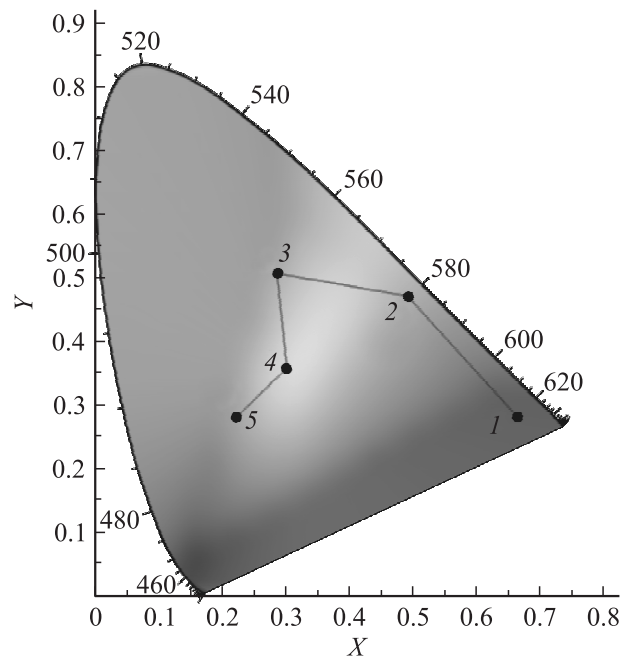


Рис. 4. Зависимость координат цветности составов системы $(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2) : Eu$ от концентрации Al_2O_3 ($\lambda_{ex} = 337.1 \text{ nm}$) 1 — $(2CaO \cdot SiO_2) : Eu$; 2 — $(2CaO \cdot 0.05(Al_2O_3) \cdot SiO_2) : Eu$; 3 — $(2CaO \cdot 0.1(Al_2O_3) \cdot SiO_2) : Eu$; 4 — $(2CaO \cdot 0.4(Al_2O_3) \cdot SiO_2) : Eu$; 5 — $(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2) : Eu$ [5].

в восстановительной атмосфере увеличивается по мере роста температуры отжига за счет процесса перехода ионов Eu^{3+} в Eu^{2+} . В окислительной атмосфере подобный процесс протекает при значительно более высоких температурах. В нашем случае высокая температура синтеза ($T = 1350^\circ C$) запускает механизм преобразования ионов $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$, однако наличие в составе Eu^{3+} свидетельствует о его неполном завершении, связанном с различными факторами. Такими факторами могут служить термодинамическая устойчивость состояний Eu^{3+} и Eu^{2+} , находящихся в разных узлах кристаллической решетки, время протекания реакции (в данном случае 2 h), а также объем образца. В то же время подобное промежуточное состояние в значительной степени способствует получению широкополосного излучения с различными вариациями координат цветности.

Введение в состав бора, жесткая объемная решетка которого в виде BO_4 , согласно [11], стабилизирует двухвалентные редкоземельные ионы в окислительной атмосфере, снижая тем самым температуру протекания процесса $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$. Однако в нашем случае влияние подобной добавки замечено только в составах зеленого цвета свечения (рис. 2).

Как указывалось выше, цвет свечения люминофоров системы $(2CaO \cdot m(Al_2O_3) \cdot SiO_2 \cdot (B_2O_3)_x) : Eu$ существенно образом зависит от значения концентрации $m Al_2O_3$. При $m = 0$ люминофор имеет красный

цвет свечения, по мере роста концентрации до значения $m = 0.05$ цвет свечения переходит в желтую область, затем при достижении $m = 0.1$ — в зеленую, далее при увеличении m до 0.4 — в белую и далее, принимая во внимание данные [5] для состава $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$, где $m = 1$, — в синюю (рис. 4). Эти результаты можно объяснить перестройкой кристаллической решетки люминофоров при введении Al_2O_3 и при увеличении его концентрации, сопровождающейся ростом относительно составов люминофоров с меньшим содержанием Al_2O_3 числа узлов кристаллической решетки, занятых положительными ионами Si^{4+} и Al^{3+} , и соответствующим уменьшением числа узлов решетки, занятых ионами Ca^{2+} . С учетом того, что ионные радиусы ($\text{Si} - 0.39 \text{ \AA}$, $\text{Al} - 0.57 \text{ \AA}$) значительно отличаются от ионных радиусов Eu^{2+} (1.24 \AA) и Eu^{3+} (0.97 \AA), возрастает вероятность замещения двухвалентных ионов Ca^{2+} двухвалентными ионами Eu^{2+} (процесс $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$) по сравнению с процессом $2\text{Eu}^{3+} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$, требующим в 1.5 раза большее количество ионов Ca^{2+} , что приводит к смещению спектров фотолюминесценции в более коротковолновую область.

С учетом ранее полученных результатов [5] фотолюминофоры в системе $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ способны обеспечить получение всех основных цветов для систем цветовой сигнализации по МКО и телевизионных стандартов EBU и NTSC в зависимости от состава, условий синтеза и отжига. Исследованные люминофоры представляют значительный интерес и могут найти широкое применение при разработке светодиодных излучателей белого цвета свечения, средств отображения информации и систем цветовой сигнализации.

Список литературы

- [1] Nakamura S., Fasol G. The blue laser diodes. Berlin; Springer, 1997. P. 216–219.
- [2] Haase M.A., Xie J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 231 116.
- [3] Tang Y.S., Hu S.F., Ke W.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 131 114.
- [4] Бачериков Ю.Ю., Кицок Н.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 5. С. 129–130.
- [5] Гурин Н.Т., Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 15. С. 41–49.
- [6] Гурин Н.Т., Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В. // Письма в ЖТФ. 2008. Вып. 21. С. 1–6.
- [7] Мешков В.В., Матвеев А.Б. Основы светотехники. В 2-х частях. Ч. 2. М.: Энергоатомиздат, 1989. 432 с.
- [8] Гурин Н.Т., Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 152–154.
- [9] Baginskiy I., Liu R.S. // J. Electrochem. Soc. 2009. Vol. 156. N.G29–G32.
- [10] Hao J., Gao J. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 17.
- [11] Hao J., Gao J. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 3720.
- [12] Zeng Q., Tanno H., Egoshi K., Tanatachi N., Zhang S. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 051 906.