

06;12

## Фотолуминофоры на основе $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ для преобразования фиолетового/ультрафиолетового излучения в излучение белого цвета

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

Ульяновский государственный университет,  
432000 Ульяновск, Россия  
e-mail: gurinnt@sv.ulsu.ru

(Поступило в Редакцию 17 февраля 2011 г.)

Показано, что полученные методом прямого твердофазного синтеза при температуре  $1350^\circ$  в вакууме фотолуминофоры  $(2\text{CaO} \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2) : \text{Eu}$  и  $(\text{CaO} \cdot 0.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$  с добавкой 3 wt.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  при возбуждении излучением светодиода с максимумом спектра излучения 380 nm дают излучение белого цвета с координатами цветности, близкими к координатам цветности основных телевизионных систем EBU и NTSC, и находятся в поле белого цвета систем цветовой сигнализации по МКО.

Светоизлучающие диоды (СИД) фиолетового и ультрафиолетового диапазонов излучения, используемые совместно с фотолуминесцентными преобразователями цвета, представляют значительный интерес для получения белого цвета, основных цветов телевизионных стандартов и систем световой индикации.

Как известно, для получения твердотельных источников излучения белого цвета могут использоваться три метода [1]: объединение в одном корпусе излучателей трех основных цветов — красного, зеленого и синего; использование синих СИД, например на основе GaN/InGaN, покрытых желтым фотолуминофором, в частности  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \cdot \text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>) [2]; применение фиолетового/ультрафиолетового СИД, возбуждающего белый фотолуминофор. Недостатком первого варианта является использование фактически трех СИД для получения белого цвета свечения. Второй вариант непригоден, например, для подсветки пассивных цветных индикаторных панелей ввиду отсутствия в спектре зеленой полосы излучения. Третий вариант реализации источника излучения белого цвета является оптимальным, так как с помощью одного СИД, покрытого белым фотолуминофором, кроме белого цвета, фильтрацией можно получить три основных цвета свечения, а также желтый цвет для систем сигнализаций. В связи с этим целью работы является исследование возможности получения фотолуминофоров белого цвета свечения, возбуждаемых фиолетовым/ультрафиолетовым СИД, в системе  $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ .

Ранее нами было показано [3], что полученные с помощью метода прямого твердофазного синтеза при температуре  $1300^\circ\text{C}$  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 фотолуминесценцию, 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  $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$  приводит к изменению цвета свечения с красного, близкого к цветовому те-

левизионному 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  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ .

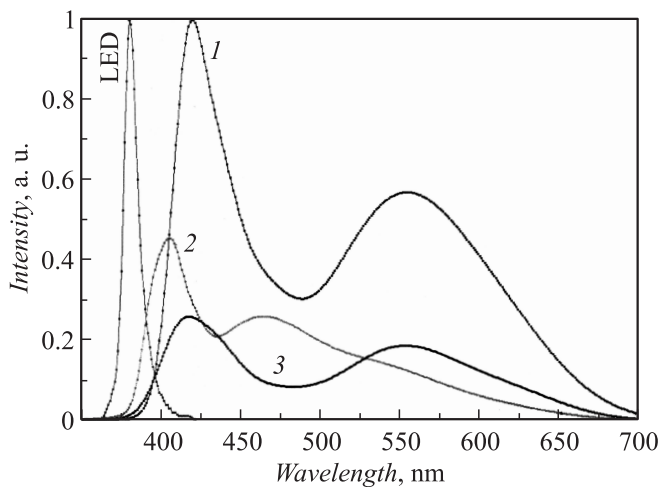
Для повышения фазовой однородности синтез всех люминофоров проводили в вакуумной среде в вольфрамовом тигле при повышении температуры по сравнению с [3] с  $1300^\circ$  до  $1350^\circ\text{C}$ . Кроме того, была исследована возможность улучшения условий синтеза путем добавления в систему небольшого количества (до 3 wt.%) оксида бора  $\text{V}_2\text{O}_5$ , играющего в соответствии с [4] роль высокотемпературного флюса, облегчающего протекание реакции синтеза. Люминофоры получали путем прямой твердотельной реакции в вакуумной среде исходных порошкообразных компонентов. Для приготовления люминофоров использовали следующие материалы:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (марки „Ч“ — содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.5%),  $\text{SiO}_2$  (кварцевое стекло с содержанием  $\text{SiO}_2 > 99.7\%$ ),  $\text{CaO}$  („ОСЧ“ — содержание  $\text{CaO}$  99.999%),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (марки „Ч“ — содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  99.5%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (марка ЕвО-Ж-99.99%). Исходные компоненты измельчались и перемешивались в течение 1 h в планетарной мельнице. Полученную смесь прессовали в таблетки объемом  $100\text{--}150\text{ mm}^3$  и отжигали на вольфрамовом тигле в вакууме под давлением  $10^{-5}$  Торг на установке ВУП-5 при плавном повышении температуры тигля до полного расплавления таблетки. Для снятия внутренних напряжений образца и компенсации разницы температурных коэффициентов линейного расширения образца и тигля процесс остывания проводится в течение 1 h путем линейного уменьшения тока, протекающего через тигель. Для возбуждения фотолуминесценции использовался фиолетовый/ультрафиолетовый СИД марки OUE8A380Y1 с длиной волны максимума спектра излучения  $\lambda_m = 380\text{ nm}$  и полушириной спектра  $\Delta\lambda_{0.5} = 10\text{ nm}$ . Излучение фотолуминофора 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  $\lambda = 1$  nm, осциллографом Tektronix TDS 2014 с последующей обработкой данных персональным компьютером, с помощью которого по полученным спектрам фотолюминесценции рассчитывались координаты цветности  $X, Y$  по методике [5]. Спектры пропускания регистрировались с помощью спектрофотометра СФ-46. Во всех составах люминофоров содержание Eu составляло 3 mol.%, при котором, согласно [6], обеспечивается максимальная интенсивность фотолюминесценции в подобной системе.

Всего было синтезировано несколько составов системы с общей формулой  $(k(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m(\text{SiO}_2) \times (\text{B}_2\text{O}_3)_x) : \text{Eu}$  ( $k, n, m$  — молярные доли содержания в составе оксидов CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  соответственно;  $x$  — весовой процент содержания в составе  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), обладающих различными цветами свечения. Все образцы при наблюдении под микроскопом МБС-2 были стеклообразными, прозрачными в видимом диапазоне спектра, с однородным цветом свечения.

Спектры фотолюминесценции составов имеют несколько полос излучения, перекрывающих видимую область (рис. 1). Как следует из таблицы, составы 1, 3 преобразуют фиолетовое/ультрафиолетовое излучение СИД в белое, цветовые координаты которого близки к координатам белого цвета систем телевидения NTSC ( $X = 0.31, Y = 0.316$ ) и EBU ( $X = 0.313, Y = 0.329$ ), а также находятся в поле белого цвета систем световой сигнализации МКО [5].

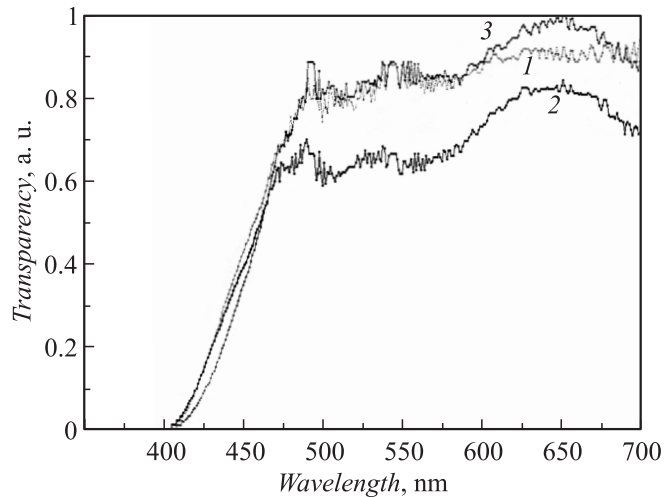
Разложение спектров по гауссианам дает для составов 1, 3 спектральный набор из трех пиков, лежащих в сине-фиолетовой области с максимумами  $\lambda_m = 414, 428, 457$  nm (состав 1), 409, 430, 454 nm (состав 3), одного пика в зеленой области с  $\lambda_m = 545$  nm (состав 1), 548 nm (состав 3) и пика в красной области с  $\lambda_m = 612$  nm



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции составов системы  $(k(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m(\text{SiO}_2) \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x) : \text{Eu}$ , возбуждаемых излучением СИД ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm) (для спектра излучения СИД масштаб не соблюден). Обозначения составов те же, что в таблице.

Координаты цветности фотолюминесценции системы  $(k(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m(\text{SiO}_2) \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x) : \text{Eu}$

Составы	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt.%	Цветовые координаты	
					X	Y
1	2	0.5	5	0	0.301	0.321
2	2	0.5	5	3	0.218	0.247
3	1	0.2	1	3	0.308	0.344



**Рис. 2.** Спектры пропускания фотолюминофоров системы. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1.

(состав 1), 618 nm (состав 3). В отличие от этого полосы излучения, формирующие сине-фиолетовую часть спектра излучения состава 2, смещены в коротковолновую область с  $\lambda_m = 393, 404, 416$  и 457 nm, а полосы в зеленой ( $\lambda_m = 532$  nm) и красной областях ( $\lambda_m = 604$  nm), кроме такого же смещения, имеют еще и пониженную интенсивность относительно полос в сине-фиолетовой области.

Как видно из спектров пропускания полученных составов (рис. 2), образцы фотолюминофоров прозрачны в видимом диапазоне спектра. Сильное поглощение в коротковолновой области (до 400 nm) приводит к тому, что полученные стекла имеют желтоватый оттенок, а возбуждающее излучение СИД полностью поглощается образцом. Ширина запрещенной зоны образцов 1–3, рассчитанная по данным рис. 2, равна 3.01, 3.03 и 3.08 eV соответственно (погрешность  $\pm 0.02$  eV).

Установлено, что увеличение концентрации оксида бора более 3 wt.% ведет к появлению поликристаллической структуры фотолюминофора, делая его непрозрачным для видимой области света. Из рис. 1 следует, что введение оксида бора в количестве до 3 wt.% изменяет также спектр излучения, смещая его в коротковолновую область, что может использоваться для корректировки координат цветности (состав 3), однако снижает интенсивность фотолюминесценции. Необходимо также отметить, что для получения прозрачного образца наи-

более приемлемые отношения концентрации оксидов  $Al_2O_3/SiO_2$  находятся в пределах 5–10.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

Кальций в узлах кристаллической решетки может быть замещен как ионами  $Eu^{2+}$  (при этом процесс замещения протекает путем  $Eu^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ ), так и ионами  $Eu^{3+}$  (процесс  $2Eu^{3+} \rightarrow 3Ca^{2+}$ ) [7,8]. 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 ионов  $Eu$  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 желто-оранжево-красной области, и в ионе  $Eu^{2+} \ 4f^65d \rightarrow 4f^7$ , дающих люминесценцию в сине-фиолетовой области [1], ведет к формированию широкополосного спектра излучения. При синтезе люминофоров в вакууме происходит восстановление ионов европия  $Eu^{3+}$  до  $Eu^{2+}$ . Согласно [9], концентрация ионов  $Eu^{2+}$  в восстановительной атмосфере увеличивается по мере роста температуры отжига, однако наличие полос излучения в длинноволновой области спектра исследуемых составов свидетельствует о его неполном завершении, связанном с различными факторами. Такими факторами могут быть термодинамическая устойчивость состояний  $Eu^{3+}$  и  $Eu^{2+}$ , находящихся в разных узлах кристаллической решетки, время протекания реакции синтеза, а также объем образца. В то же время подобное промежуточное состояние в значительной степени способствует получению широкополосного излучения с различными вариациями координат цветности.

Таким образом, фотолуминофоры в системе  $(CaO \times Al_2O_3 \cdot SiO_2) : Eu$  способны обеспечить преобразование излучения фиолетового/ультрафиолетового светодиода с максимумом спектра излучения  $\lambda_m = 380 \text{ nm}$  в белое излучение, координаты цветности которого близки к соответствующим координатам цветности белого цвета телевизионных стандартов EBU и NTSC и находятся в поле белого цвета системы цветовой сигнализации по МКО. Исследованные люминофоры представляют значительный интерес и могут найти применение при разработке светодиодных излучателей белого цвета свечения, средств отображения информации и систем цветовой сигнализации.

## Список литературы

- [1] *Kitai A.* Luminescent materials and applications. Chichester. Wiley, 2008. P. 212.
- [2] *Nakamura S., Fasol G.* The blue laser diodes. Berlin: Springer, 1997. P. 216–219.
- [3] *Гурин Н.Т., Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В.* // ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 15. С. 41–49.
- [4] *Гурин Н.Т., Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 21. С. 1–6.
- [5] *Мешков В.В., Матвеев А.Б.* Основы светотехники. Ч. 2. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 432.
- [6] *Гурин Н.Т., Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 152–154.
- [7] *Baginskiy I., Liu R.S.* // J. Electrochem. Soc. 2009. Vol. 156. N 5. P. G26–G32.
- [8] *Hao J., Gao J.* // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 17.
- [9] *Hao J., Gao J.* // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 3720.