

06;07

Интенсивная синяя и фиолетовая люминесценция в системе ($B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$): Eu^{2+}

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

Ульяновский государственный университет

E-mail: gurinnt@sv.ulsu.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2008 г.

Показано, что для стеклокристаллических образцов составов в системе ($B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$): Eu^{2+} (3% at.), полученных спеканием порошкообразных компонентов на воздухе при температуре 1300°C, при возбуждении излучением лазера с длиной волны 325 nm наблюдается интенсивная синяя фотолюминесценция с максимумом спектра 434–448 nm, а для состава ($B_2O_3-2SiO_2$): Eu^{2+} (3% at.) — фиолетовая люминесценция с максимумом спектра 409 nm. Увеличение содержания B_2O_3 приводит к сдвигу спектров в коротковолновую область, а дополнительный отжиг в вакууме при 1300°C — в длинноволновую область.

PACS: 78.60.Fi, 78.66.Hf

Последнее десятилетие характеризуется бурным развитием фото-, катодо- и электролюминофоров нового поколения на базе прежде всего тиалюминатов, тиогаллатов, алюминатов, галлатов щелочно-земельных элементов, оксидов иттрия, галлия [1–3], излучающих во всем диапазоне видимой части спектра. Однако задача поиска новых люминофоров, имеющих высокую яркость, квантовый выход и светоотдачу, является по-прежнему актуальной, особенно для синей области спектра.

Среди оксидных люминофоров наиболее высокими показателями эффективности характеризуются $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Mn}^{2+}$ желтого цвета свечения и $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ красного цвета свечения [2,3]. Сильная фото- и катодолюминесценция в красной области спектра получена также на тонких пленках и в порошкообразном $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [4]. Перестраиваемая двухцветная электролюминесценция в красной и синей областях спектра получена в МДП структуре $n\text{-Si-SiO}_2:\text{E-SiON-ITO}$ (прозрачный электрод) [5] и обусловлена переходами внутри центров Eu^{3+} и Eu^{2+} . Авторами [6] для стекол 100SiO_2 и $1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 99\text{SiO}_2$ (mol%), легированных Eu_2O_3 (wt 1%) при отжиге на воздухе до температуры 800°C получена фотолюминесценция в красной области с длиной волны максимума спектра $\lambda_m \approx 610\text{ nm}$, а при отжиге до 1100°C в атмосфере $20\%\text{H}_2\text{-}80\%\text{N}_2$ — фотолюминесценция в синей области с $\lambda_m \approx 454\text{ nm}$, причем добавление $1\text{Al}_2\text{O}_3$ вызывало увеличение выхода эмиссии в 300 раз (до 90%). В кварцевом пористом стекле (содержание SiO_2 — 97%), легированном Eu , с возрастанием температуры отжига с 800°C до 1100°C происходило смещение спектра фотолюминесценции из красной области ($\lambda_m \approx 610\text{ nm}$) в синюю ($\lambda_m \approx 430\text{ nm}$), причем интенсивность синей люминесценции при синтезе стекла в восстановительной атмосфере в 15 раз выше, чем на воздухе, а выход эмиссии достигал 97% [7]. На аналогичных стеклах, синтезированных при температуре 1150°C , в атмосфере CO фотолюминесценция также наблюдалась в синей области с $\lambda_m \approx 435\text{ nm}$ [8].

Целью работы являлось исследование возможности получения фотолюминесценции в системе $(\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2):\text{Eu}^{2+}$ и изучение влияния содержания B_2O_3 и Al_2O_3 на изменение спектра люминесценции.

Люминофоры получали путем прямой реакции порошкообразных компонентов: Al_2O_3 (99.5%), SiO_2 (кварцевое стекло с содержанием $\text{SiO}_2 > 99.7\%$), B_2O_3 (99.999%), Eu_2O_3 (99.99%). Во всех составах содержание Eu составляло 3% at. Исходные компоненты перемешивали в течение 1 часа для образования однородной смеси. Полученную смесь отжигали в печи ПВК-1,4-8 с заданной программой нагрева при 1300°C на воздухе в течение 1–2 часов при атмосферном давлении. Для возбуждения фотолюминесценции использовали гелий-кадмиевый лазер ГКЛ-10У с длиной волны $\lambda_m = 325\text{ nm}$. 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 $\lambda_m = 1\text{ nm}$ осцил-

Максимумы спектров и координаты цветности фотолюминесценции системы $(\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2):\text{Eu}^{2+}$

| № п/п | Состав | λ_m, nm | Координаты цветности | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| | | | X | Y |
| 1 | $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 (3\% \text{ mass.})]:\text{Eu}$ | 448 | 0.144 | 0.097 |
| 2 | $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.2} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.8} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$ | 434 | 0.160 | 0.040 |
| 3 | $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.3} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$ | 434 | 0.169 | 0.059 |
| 4 | $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$ | 436 | 0.167 | 0.055 |
| 5 | $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.3} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$ | 434 | 0.172 | 0.054 |
| 6 | $(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.2} \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}$ | 409 | 0.226 | 0.053 |

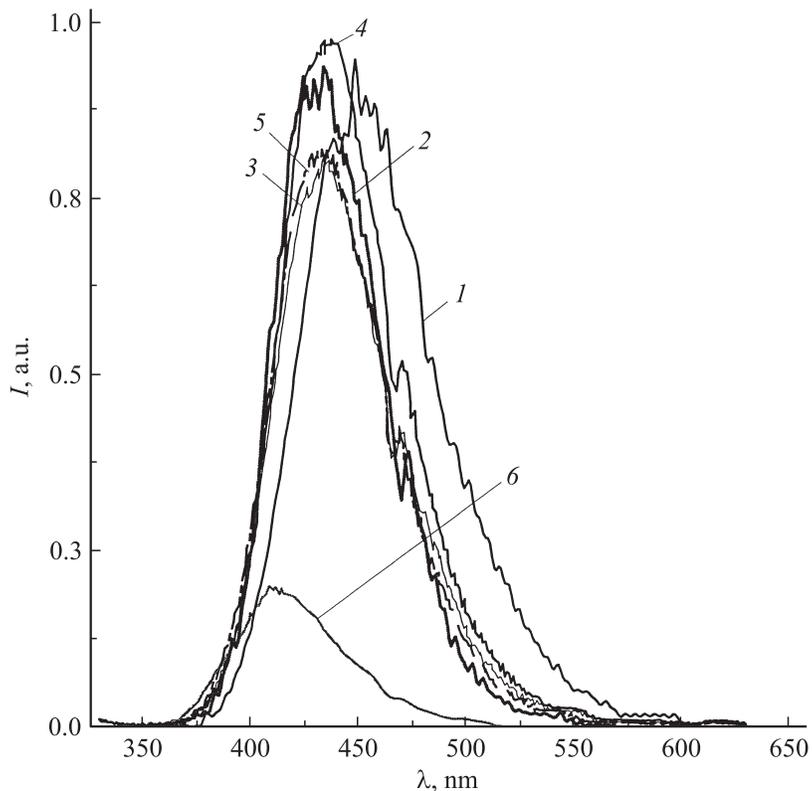
логграфом Tektronix TDS 2004, данные обрабатывались персональным компьютером, с помощью которого формировались спектры фотолюминесценции и рассчитывались координаты цветности излучения x, y по методике [9].

Для облегчения реакции между твердыми частицами Al_2O_3 и SiO_2 в исходную шихту первоначально вводилась борная кислота H_3BO_3 , выполняющая роль флюса, в количестве 3wt%. В дальнейшем проводилось целенаправленное замещение в составе Al_2O_3 на B_2O_3 .

Исследованные составы 1–5 показали яркую фотолюминесценцию в синей области спектра (рис. 1), причем образцы составов 1, 2 и 4 (помимо максимальной яркости) имеют также координаты цветности, наиболее близкие к координатам цветности синего цвета для телевидения и других средств отображения информации систем NTSC ($x = 0.14$, $y = 0.08$) и EBU ($x = 0.15$, $y = 0.06$) [9] (см. таблицу).

При увеличении содержания B_2O_3 в составе происходит смещение максимума спектра излучения в коротковолновую область. При полном замещении Al_2O_3 на B_2O_3 состав $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ дает фиолетовое излучение, однако интенсивность его ниже синего в других составах (см. рисунок).

Все синтезированные образцы имеют белый цвет и неоднородную стеклокристаллическую структуру при наблюдении под микроскопом МБС-2, причем с увеличением содержания B_2O_3 уменьшается доля кристаллической фазы и размеры кристаллитов, что согласуется с данными [10], в соответствии с которыми система $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ неоднородна



Спектры фотолуминесценции системы $(\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2):\text{Eu}^{2+}$: 1 — $[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 (3\% \text{ mass.})]:\text{Eu}$; 2 — $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.2} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.8} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$; 3 — $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.3} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$; 4 — $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$; 5 — $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.7} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.3} \cdot 2\text{SiO}_2]:\text{Eu}$; 6 — $(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.2} \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}$.

и содержит кристаллы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, корунда и кварцевое стекло, связывающее эти кристаллы.

Для установления влияния отжига в вакууме на фотолуминесценцию образцы составов 1, 4, 6 дополнительно отжигали в течение 1 часа при давлении 10^{-5} Торр и температуре 1300°C . После этого максимумы спектра фотолуминесценции сдвигались в длинноволновую область спектра на ~ 15 nm с достижением $\lambda_m \approx 450$ nm у образцов составов 1, 4.

При этом структура образцов характеризовалась существенным увеличением стеклообразной фазы, вплоть до полного перехода в стеклообразное однородное состояние образцов состава 4.

Появление люминесценции с $\lambda_m \approx 409\text{--}450\text{ nm}$ обусловлено встраиванием в структуру исследуемых образцов ионов европия Eu^{2+} аналогично известным результатам и формированием основной полосы излучения за счет внутрицентровых переходов $4f^65d\text{--}4f^7(^8S_{7/2})$ [5–8]. Небольшой дополнительный пик излучения с максимумом $468\text{--}472\text{ nm}$ может быть обусловлен наличием кислородных вакансий в составе аналогично [5].

При дополнительном отжиге в вакууме происходит, по-видимому, обеднение составов кислородом, что приводит к улучшению условий стеклообразования и сдвигу максимума спектра фотолюминесценции.

Предварительные исследования показывают, что указанные составы обнаруживают также катодолюминесценцию в синей области при возбуждении электронным пучком с энергией $\sim 4\text{--}5\text{ keV}$ и электролюминесценцию в толстопленочной структуре, изготовленной на стеклянной подложке с прозрачным электродом из SnO_2 , порошкообразным люминофором, взвешенным в эпоксидном связующем, и верхним пленочным электродом из Al.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в системе $(\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2):\text{Eu}^{2+}$ наблюдается синяя и фиолетовая люминесценция, причем введение в состав люминофоров системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ оксида бора позволяет получить интенсивную синюю люминесценцию без использования восстановительной атмосферы при синтезе состава, а также корректировать спектр и цветовые координаты излучения вплоть до получения фиолетового излучения для состава $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}^{2+}$ (3 at.%).

Указанные люминофоры могут быть перспективны для применения в плазменных, катодолюминесцентных и электролюминесцентных индикаторах и индикаторных панелях.

Список литературы

- [1] *Miura N., Kawanishi M., Matsumoto H., Nakano R.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 2. N 11B. P. L1291–1292.
- [2] *11th International Workshop on Inorganic and organic Electroluminescence and 2002 International conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting.* Sept. 23–26. 2002. Ghent, Belgium. 2002. 582 p.

- [3] *Mihami T., Miyata T., Shirai T., Nakatani T.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. V. 621. Material Research Society. P. Q4.3.1–Q4.3.6.
- [4] *Rakov T., Ramos F.E., Hirato G., Xiao M.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. N 2. P. 272–274.
- [5] *Prucnal S., Sun J.M., Skorupa W., Helm M.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. N 18. P. 181121.
- [6] *Nogami M., Abe Y.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 25. P. 3776–3778.
- [7] *Chen D., Miyoshi H., Akai T., Yazawa T.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. N 23. P. 231908.
- [8] *Qiao Y., Chen D., Ren J., Wu B. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. N 2. P. 023108.
- [9] *Мешков В.В., Матвеев А.Б.* Основы светотехники. Ч. 2 М.: Энергоатомиздат, 1989. 432 с.
- [10] *Экспериментальная и техническая петрология.* М.: Научный мир, 2000. 416 с.