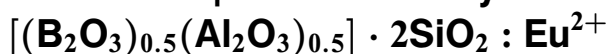


05:07

## Оптимизация состава и условий синтеза синих люминофоров



© 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 18 декабря 2008 г.)

Показано, что в системе  $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}] \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{2+}$  с различным содержанием европия наблюдается интенсивная синяя и сине-фиолетовая фотолюминесценция, причем при возбуждении гелий-кадмиевым лазером с длиной волны 325 nm максимумы спектров синих люминофоров лежат в области 419–439 nm, а при возбуждении импульсным азотным лазером с длиной волны 337 nm — в области 429–461 nm.

Оптимальными для получения основного синего цвета телевизионных стандартов EBU и NTSC являются люминофор  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.5}] \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{Eu}$  (3 mol%) ( $x = 0.151$ ,  $y = 0.062$ ), возбуждаемый излучением гелий-кадмиевого лазера, и люминофор того же состава, прошедший дополнительный вакуумный отжиг и возбуждаемый излучением азотного лазера ( $x = 0.145$ ,  $y = 0.084$ ) соответственно. Максимальную интенсивность свечения до и после отжига в вакууме показали люминофоры состава  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.5}] \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{Eu}$  (7 mol%).

PACS: 78.60.Fi, 78.66.Hf

В ряду новых фото- и катодолуминофоров важное место занимают люминофоры на основе оксидов алюминия и кремния, легированных европием, а также алюмосиликатов, дающих интенсивное излучение в красной и синей областях спектра [1–6]. При этом в  $\text{SiO}_2 : \text{Eu}$ , а также в составе  $\text{SiO}_2 : \text{Eu}$  с небольшим добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 mol%) наблюдалась двуцветная люминесценция в красной и синей областях [2–4], причем при отжиге с температурой 1100–1150°C в восстановительной атмосфере наблюдался переход от люминесценции в красной области к синей области спектра [3–5].

В предыдущей работе [7] нами было показано, что для стеклокристаллических образцов составов в системе  $(\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2) : \text{Eu}^{2+}$  (3 mol%), 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  $(\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2) : \text{Eu}^{2+}$  (3 mol%) — фиолетовая люминесценция с максимумом спектра 409 nm. При этом дополнительный отжиг в вакууме при температуре 1300°C приводит к смещению спектров в коротковолновую область спектра.

Целью настоящей работы является оптимизация составов люминофоров  $[(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}] \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{Eu}^{2+}$  по содержанию легирующей примеси и условиям их синтеза для получения максимальной интенсивности фотолюминесценции, а также цветовых параметров излучения, соответствующих координатам цветности основного синего цвета в стандартах EBU и NTSC.

Люминофоры получали путем прямой твердотельной реакции порошкообразных компонентов. Для приготовления фосфора использовали следующие материалы:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (марки Ч, содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.5%),  $\text{SiO}_2$  (квар-

цевое стекло с содержанием  $\text{SiO}_2 > 99.7\%$ ),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (ОСЧ, 99.999%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (марка ЕвО-Ж, 99.99%). Исходные компоненты перемешивали в течение 1 h 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 h при атмосферном давлении. При снятии спектров для возбуждения фотолюминесценции использовали гелий-кадмиевый лазер ГКЛ-10У с длиной волны  $\lambda_e = 325$  nm и азотный импульсный лазер ИЛГИ-503 с длиной волны  $\lambda_e = 337$  nm.

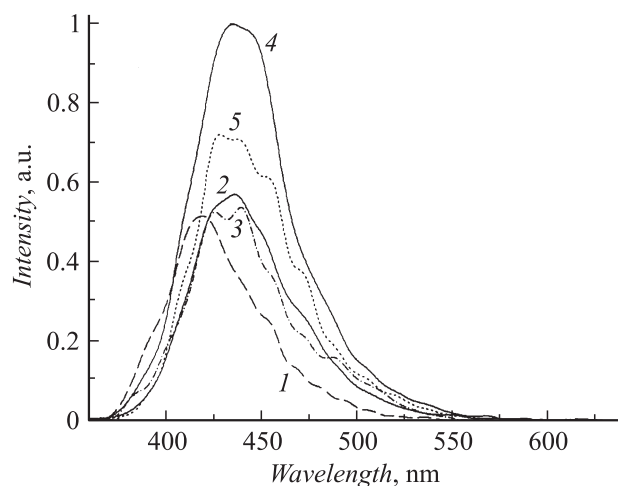
Излучение образцов подавалось через волоконный световод и монохроматор ЛМ-3 на фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39А. Сигнал с ФЭУ регистрировали с шагом изменения длины волны 1 nm в автоматическом режиме (для импульсного лазера вводилась дополнительная интегрирующая цепь) осциллографом Tektronix TDS 2004, данные с которого обрабатывались с помощью персонального компьютера. Координаты цветности  $x$ ,  $y$  рассчитывались по методике [8].

При возбуждении излучением гелий-кадмиевого лазера с  $\lambda_e = 325$  nm максимумы спектров фотолюминесценции слабо меняются с изменением концентрации европия и лежат в районе  $\lambda_m = 427$ –439 nm за исключением состава 1 (табл. 1), пик которого смещен в сине-фиолетовую область спектра с  $\lambda_m = 419$  nm (рис. 1).

При возбуждении люминесценции излучением азотного лазера с  $\lambda_e = 337$  nm максимумы спектров исследованных составов 2–5 (табл. 2) смещаются в длинноволновую часть спектра и лежат в области 429–461 nm (рис. 2). При этом значение  $\lambda_m$  проходит через максимум, а полуширина спектров  $\Delta\lambda_{0.5}$  — через минимум при концентрации ионов  $\text{Eu}^{2+}$  5 mol% (возбуждение гелий-кадмиевым лазером). Интенсивность

**Таблица 1.** Параметры излучения люминофоров  $[(Al_2O_3)_{0.5}(B_2O_3)_{0.5}] \cdot 2SiO_2 : Eu$ , возбуждаемых гелий-кадмиевым лазером

№ п/п	Состав, %	$\lambda_m$ , nm	$\Delta\lambda_{0.5}$ , nm	Координаты цветности	
				x	y
1	1	419	95	0.171	0.005
2	3	436	60	0.151	0.062
3	5	439	55	0.163	0.037
4	7	435	59	0.152	0.056
5	9	427	65	0.150	0.057


**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции люминофоров при возбуждении гелий-кадмиевым лазером ГКЛ-10У. Обозначения соответствуют табл. 1.

фотолюминесценции при возбуждении излучением с  $\lambda_e = 325, 337$  nm достигает максимума при концентрации  $Eu^{2+}$  7 mol%, что можно объяснить возрастанием количества излучательных переходов с ростом концентрации  $Eu^{2+}$  до 7 mol% и последующим концентрационным тушением люминесценции.

Сдвиг  $\lambda_m$  в длинноволновую область, наблюдаемый при переходе от возбуждения лазером с  $\lambda_e = 325$  к 337 nm, а также наблюдаемый монотонный рост полуширины спектров  $\Delta\lambda_{0.5}$  на 7–60 nm (табл. 1, 2) с увеличением концентрации  $Eu^{2+}$  при  $\lambda_e = 337$  nm в отличие от  $\lambda_e = 325$  nm могут быть связаны с изменением спектра уровней иона  $Eu^{2+}$ , на которые переходят возбужденные электроны из-за изменения кристаллического поля, в котором находятся ионы  $Eu^{2+}$  [4], с импульсным режимом возбуждения фотолюминесценции при  $\lambda_e = 337$  nm и различными путями безызлучательной релаксации возбужденных электронов до нижних энергетических уровней  $4f^65d$ , откуда происходят излучательные переходы на основной уровень  $4f^7(^8S_{7/2})$  [4]. При этом возрастание полуширины спектров  $\Delta\lambda_{0.5}$  в случае  $\lambda_e = 337$  nm может быть связано также с изменением

фазового состава люминофоров, в частности, с ростом кластеров европия или оксида европия [9].

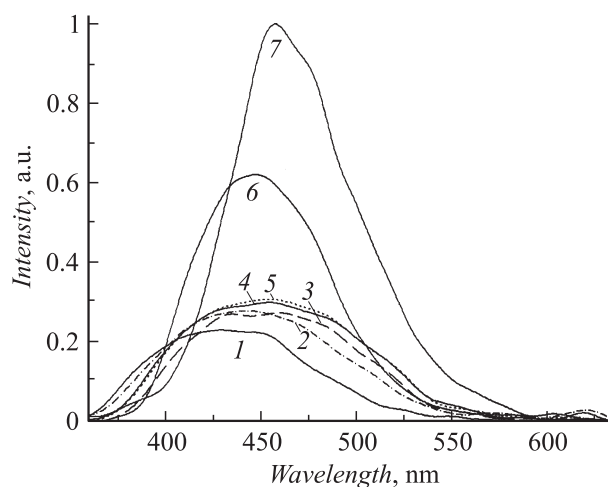
Для установления влияния отжига в вакууме на фотолюминесценцию образцы составов 2 и 4 (табл. 2) дополнительно отжигались в течение 5 min в вакууме при давлении  $10^{-5}$  Torr и температуре  $1300^\circ C$  (составы 6 и 7 табл. 2 соответственно). После этого интенсивность эмиссии возросла в 2.2–3.2 раза, полуширина пиков фотолюминесценции уменьшилась на 28 nm (состав с 3 mol%  $Eu^{2+}$ ) и 43 nm (7 mol%  $Eu^{2+}$ ), что может быть связано с распадом кластеров европия и оксида европия и получением более термодинамически равновесной структуры люминофоров. При этом максимумы спектров изменяются слабо: у состава 2 с концентрацией  $Eu^{2+}$  3 mol% пик сместился в длинноволновую область спектра на  $\sim 6$  nm, а с концентрацией  $Eu^{2+}$  7 mol% — на 1 nm (рис. 2).

Максимальную интенсивность фотолюминесценции дает тот же состав с содержанием  $Eu^{2+}$  7 mol% (рис. 2), что и в случае до отжига в вакууме. При этом об-

**Таблица 2.** Параметры излучения люминофоров  $[(Al_2O_3)_{0.5}(B_2O_3)_{0.5}] \cdot 2SiO_2 : Eu$ , возбуждаемых азотным лазером

№ п/п	Состав, %	$\lambda_m$ , nm	$\Delta\lambda_{0.5}$ , nm	Координаты цветности	
				x	y
1	1	429	102	0.162	0.083
2	3	441	112	0.163	0.123
3	5	461	113	0.148	0.139
4	7	456	119	0.149	0.148
5	9	457	123	0.148	0.151
6	3*	447	84	0.145	0.084
7	7*	457	76	0.141	0.141

\* После дополнительного отжига в вакууме.


**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции люминофоров при возбуждении азотным лазером ИЛГИ-503. Обозначения соответствуют табл. 2.

разцы составов 2 (табл. 1) и 6 (табл. 2) имеют координаты цветности, наиболее близкие к координатам основного синего цвета для средств отображения информации стандартов EBU ( $x = 0.15$ ,  $y = 0.06$ ) и NTSC ( $x = 0.14$ ,  $y = 0.08$ ), соответственно [8]. Следует также отметить, что координаты цветности люминесценции состава 1 табл. 1 при возбуждении излучением лазера с  $\lambda_e = 325$  nm лежат практически в нижней точке цветовой диаграммы, а координаты цветности всех остальных составов 2–5 табл. 1 и 1–7 табл. 2 попадают в цветовое поле синего цвета систем световой сигнализации МКО [8].

Полученные результаты свидетельствуют об изменении энергетической структуры исследуемых люминофоров, изменении спектра уровней иона  $\text{Eu}^{2+}$ , вероятности излучательных переходов при увеличении содержания  $\text{Eu}^{2+}$  и проведении дополнительного отжига в вакууме, а также указывают на возможность управления координатами цветности и могут быть использованы для получения составов с максимальной интенсивностью излучения и с требуемыми цветовыми параметрами.

Указанные люминофоры могут быть перспективны для применения в цветных индикаторных элементах стандартов NTSC и EBU, а также в системах световой сигнализации [8].

## Список литературы

- [1] *Esparza Garcia A.E., Garcia M., Falcony C.* // *Superficies y Vacio.* 1999. N 9. P. 74–77.
- [2] *Rakov T., Ramos F.E., Hirato G., and Xiao M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. N 2. P. 272–274.
- [3] *Prucnal S., Sun J.M., Skorupa W., and Helm M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. P. 181 121.
- [4] *Nogami M., Abe Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69. N 25. P. 3776–3778.
- [5] *Chen D., Miyoshi H., Akai T., Yazawa T.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. N 23. P. 231 908.
- [6] *Qiao Y., Chen D., Ren J., Wu B. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. N 2. P. 023 108.
- [7] *Гурин Н.Т., Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. Вып. 21. С. 1–6.
- [8] *Мешков В.В., Матвеев А.Б.* Основы светотехники. Ч. 2. М.: Энергоатомиздат, 1989. 432 с.
- [9] *Rebohle L., Lehmann J., Prucnal S., Kanjilal A. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 93. P. 071 908.