

07

Широкополосная 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

E-mail: gurint@sv.ulsu.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2009 г.

Показано, что полученные методом прямого твердофазного 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. После отжига в вакууме люминофоров $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ и $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ интенсивность люминесценции возрастает в несколько раз, причем $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ 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 стандарту EBU, на синий, соответствующий этому же стандарту. Состав $(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$ дает излучение красного цвета, близкого к цветовому стандарту NTSC, а состав $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$ дает интенсивное пурпурное свечение.

PACS: 78.60.Fi, 78.66.Hf

Последнее десятилетие характеризуется появлением фото-, катодо- и электролюминофоров нового поколения на базе прежде всего тиоалюминатов, 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, а также координаты цветности, соответствующие основным цветам телевизионных стандартов NTSC, EBU и стандартам МКО для световых систем сигнализации, является по-прежнему актуальной, особенно для синей и красной областей спектра.

Перестраиваемая двухцветная электролюминесценция в красной и синей областях спектра получена в МДП структуре $n\text{-Si}-\text{SiO}_2 : \text{Eu}-\text{SiON-ITO}$ (прозрачный электрод) [4] и обусловлена переходами внутри центров Eu^{3+} и Eu^{2+} . Смещение фотолюминесценции из красной

области в синюю при изменении температуры отжига и использования восстановительной атмосферы получено также в кварцевых стеклах и стеклах сплава $1\text{Al}_2\text{O}_3 + 99\text{SiO}_2$ (% mol.), легированных Eu [5,6]. Интенсивная синяя и фиолетовая люминесценция наблюдались нами в системе $(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ [7].

В то же время в силикатах некоторых щелочно-земельных металлов, в частности, CaSiO_3 (волластоните), легированных Eu^{3+} , Vt^{3+} , наблюдалась только красная фотолюминесценция с максимумом спектра 609 nm [8], а в моноалюминатах кальция $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ — синяя фотолюминесценция с максимумом спектра излучения $\lambda_m = 440 - 447$ nm [9–11], причем до отжига в восстановительной атмосфере наблюдалась слабая красная фотолюминесценция ионов Eu^{3+} [11]. В алюмосиликате кальция (гелените) — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}^{3+}$ наблюдалась красная фотолюминесценция с максимумом спектра излучения 619 nm [12].

Целью работы является поиск новых люминофоров в системе $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ и изучение влияния условий их синтеза на получение фотолюминесценции синего и красного цветов, соответствующих параметрам основных цветов цветовых стандартов.

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%), Eu_2O_3 (марка ЕвО-Ж 99.99%). Исходные компоненты перемешивали в течение 1 h для образования однородной смеси. Полученную смесь отжигали при 1300°C на воздухе в течение 1–2 h при атмосферном давлении. При снятии спектров для возбуждения фотолюминесценции использовали азотный лазер ИЛГИ-503 с длиной волны 337 nm. Спектры регистрировали в автоматическом режиме с шагом изменения длины волны $\lambda_m = 1$ nm. Координаты цветности x , y рассчитывали по методике [13]. Во всех составах люминофоров содержание Eu составляло 3% mol. Аппроксимация спектров фотолюминесценции производилась с помощью пакета программ „Peak Fit“.

Алюминаты кальция $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$, $(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$ (1, 2 в табл. 1) в отличие от [11] показали яркую фотолюминесценцию в красной области спектра с максимумами полос излучения 450, 562, 590, 615, 630, 643, 655, 666, 679 nm (состав 1) и 562, 593, 643, 656,

Таблица 1. Максимумы спектров и координаты цветности фотолюминесценции системы $(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2):\text{Eu}$

№ п/п	Состав	λ_m , nm	Координаты цветности	
			X	Y
1	$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$	678	0.6305	0.2939
2	$(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$	657	0.6914	0.3031
3	$(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$	678	0.4980	0.1857
4	$(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$	492	0.2095	0.2039
5	$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$	617	0.2692	0.1434
6	$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$	418	0.2339	0.2209

667, 680 nm (состав 2) (рис. 1). При этом состав 1 давал излучение с цветовыми координатами, близкими к координатам основного красного цвета в системе EBU ($x = 0.64$, $y = 0.33$), а состав 2 — в системе NTSC ($x = 0.67$, $y = 0.33$) [13]. Состав $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$ (3 в табл. 1) имел в спектре излучения полосы с максимумами 451, 563, 644, 656, 670, 683, 692, 698 nm и за счет широкой полосы излучения в области 400–500 nm обладал пурпурным цветом свечения.

Составы $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ (алит), $(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ (ранкинит) показывали слабую фотолюминесценцию, а состав $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ (4 в табл. 1) обладал широкополосной светло-синей люминесценцией с максимумами полос 464, 562, 613, 670, 682 nm, однако интенсивность его свечения несколько уступала составам 1–3 (рис. 1).

Алюмосиликаты кальция составов $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$, $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ (5, 6 в табл. 1) давали интенсивную широкополосную люминесценцию в фиолетовой, синей, оранжевой и красной областях спектра (рис. 2) с координатами цветности, соответствующими фиолетовому и светло-синему цветам (табл. 1), причем с увеличением содержания SiO_2 в составе увеличивалась интенсивность излучения в синей области и уменьшалась в красной области, что согласуется с возрастанием содержания в составе $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}^{2+}$ (рис. 1, 2).

Аппроксимация спектров излучения показала, что широкополосная часть спектров составов в системе $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ (рис. 2) состоит из трех полос с максимумами ~ 407 , 434, 462 nm (состав 1),

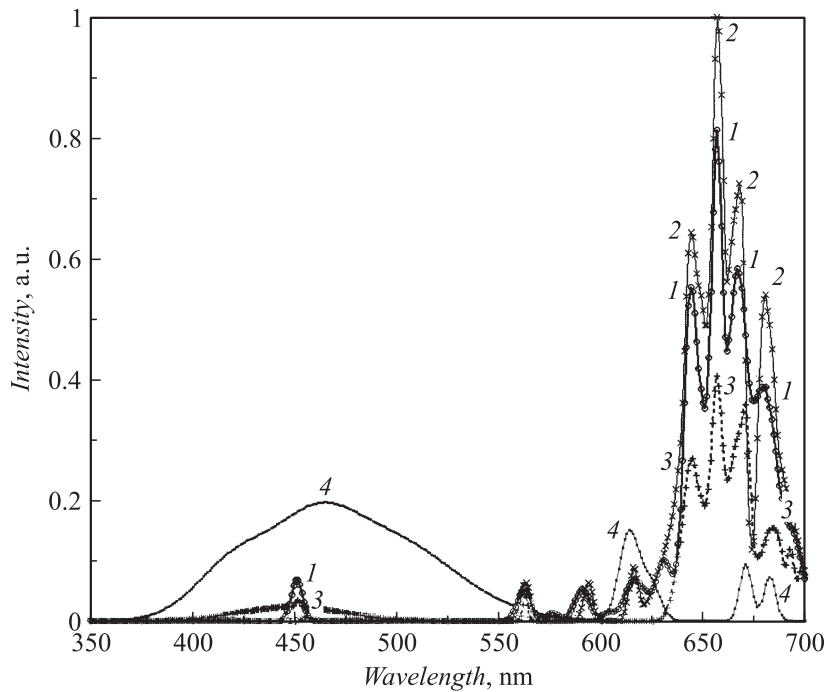


Рис. 1. Спектр излучения систем $(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3):\text{Eu}$ и $(\text{CaO}-\text{SiO}_2):\text{Eu}$ с различным содержанием компонентов. ($\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$): 1 — $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3):\text{Eu}$; 2 — $(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3):\text{Eu}$; 3 — $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3):\text{Eu}$; 4 — $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2):\text{Eu}$.

406, 433 и 475 nm (состав 2), причем интенсивности первой и третьей полос в спектре состава 2 возрастали. В красной области максимумы полос излучения имели значения 594, 615, 647, 657, 668, 682, 696 nm (состав 1) и 594, 615, 649, 657, 667, 682, 695 nm (состав 2).

Для установления влияния отжига в вакууме на фотолюминесценцию образцы составов $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2):\text{Eu}$, $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2):\text{Eu}$, $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3):\text{Eu}$ (5, 6, 4 в табл. 1), а также $(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2):\text{Eu}$ и $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2):\text{Eu}$ отжигались в течение 1 h в вакууме при давлении 10^{-5} Torr и температуре 1300°C . Отжиг

Таблица 2. Максимумы спектров и координаты цветности фотолюминесценции системы $(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2):\text{Eu}$ после отжига в вакууме

№ п/п	Состав	λ_m , nm	$\Delta\lambda_{0.5}$, nm	Координаты цветности	
				X	Y
1	$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)\text{Eu}$	450	165	0.2172	0.2815
2	$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$	453	133	0.1685	0.1948
3	$(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$	427	80	0.1511	0.0696
4	$(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$	580	122	0.2355	0.3227
5	$(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$	519	150	0.2712	0.3765

привел к существенному изменению спектров фотолюминесценции и возрастанию ее интенсивности в несколько раз.

Люминофоры составов $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$, $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ (1 и 2 соответственно в табл. 2) имели широкий спектр излучения: для состава 1 — $\lambda_m = 450$ nm, полуширина пика — $\lambda_{\Delta 0.5} = 165$ nm, для состава 2 — $\lambda_m = 453$ nm, $\lambda_{\Delta 0.5} = 133$ nm. Состав 1 давал светло-синий цвет, а состав 2 — синий цвет свечения, соответствующий полю синего цвета световой сигнализации по МКО [13].

Структура составов при наблюдении под микроскопом МБС-2 выглядела неоднородной стеклокристаллической белого цвета с блоками синего и зеленого цвета свечения, причем с увеличением содержания SiO_2 увеличивались доля кристаллической фазы и размеры кристаллов.

Аппроксимация спектров составов 1, 2 дает несколько полос с максимумами 401, 420, 437, 468, 505, 585 nm (состав 1) и 401, 426, 447, 457, 499, 554, 613 nm (состав 2).

Особо следует отметить состав $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$ (3 в табл. 2), для которого отжиг в вакууме хоть и немного снизил интенсивность излучения, но при этом привел к изменению цвета свечения с красного, близкого к стандарту EBU, на синий с $\lambda_m = 427$ nm, $\lambda_{\Delta 0.5} = 80$ nm с координатами цветности, соответствующими этому же стандарту ($x = 0.15$, $y = 0.06$) [13].

Этот результат близок к данным [11], но в отличие от него, при синтезе на воздухе, т.е. без использования восстановительной

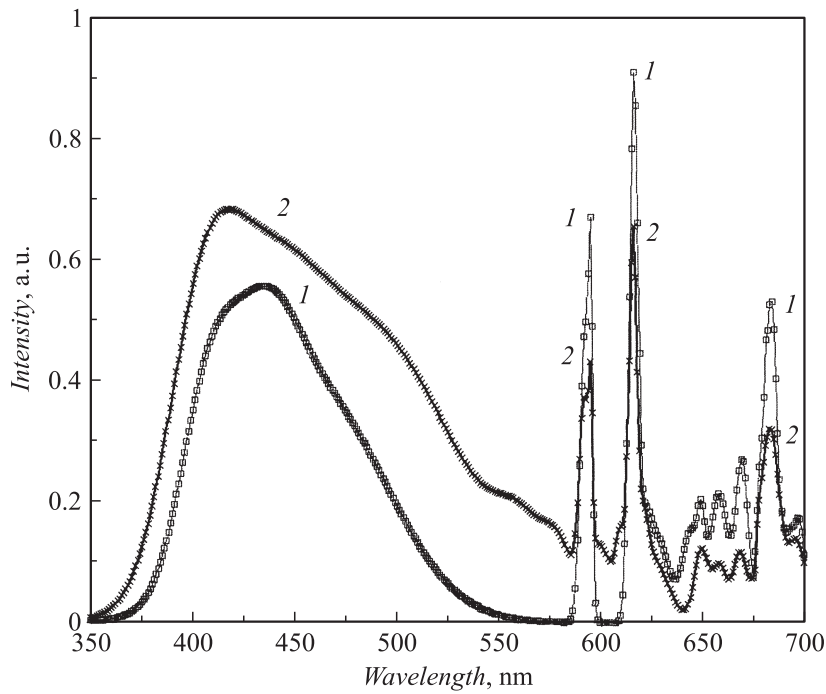


Рис. 2. Спектр излучения системы $(\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ с различным содержанием компонентов. ($\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$): 1 — $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$; 2 — $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$.

атмосферы, получена интенсивная красная фотолюминесценция, а после отжига в вакууме — интенсивная синяя фотолюминесценция.

Аппроксимация спектра люминесценции состава 3 дает три полосы, лежащие в фиолетовой и синей областях с максимумами 413, 442, 456 nm.

Составы $(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ и $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ (4 и 5 в табл. 2) также показали увеличение интенсивности фотолюминесценции. Состав 4 давал светло-синий цвет с $\lambda_m = 500 \text{ nm}$, а состав 5 — светло-зеленый цвет с $\lambda_m = 525 \text{ nm}$. Аппроксимация спектров указанных составов дает

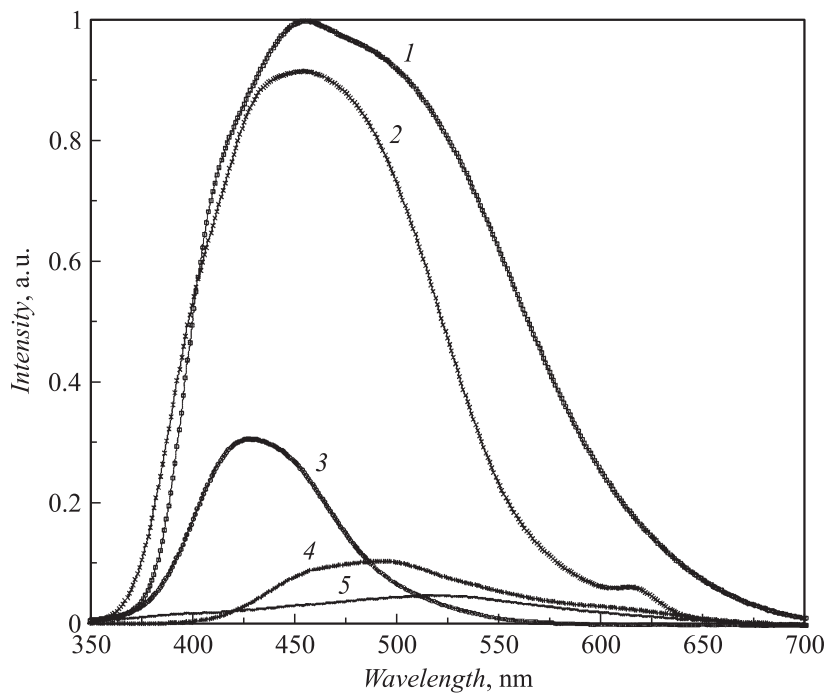


Рис. 3. Спектры излучения системы $(\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ с различным содержанием компонентов, отожженной в вакууме ($\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$): 1 — $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$; 2 — $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$; 3 — $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Eu}$; 4 — $(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2) : \text{Eu}$; 5 — $(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$.

ряд полос с максимумами 458, 496, 529, 592 nm (состав 4) и 387, 458, 525, 589 nm (состав 5).

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Полосы излучения в оранжево-красной области вызваны внутрицентровыми переходами в ионе Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_i$ ($i = 0, 1, 2, 3, 4$) аналогично [12,14]. Полосы излучения всех составов в синей области обусловлены внутрицентровыми переходами $4f^65d \rightarrow 4f^7$ в ионе Eu^{2+} [5–7, 9–11].

В использованных условиях синтеза люминофоров на воздухе для алюминатов кальция обеспечивается насыщение составов кислородом

и преимущественное проявление трехвалентного состояния иона Eu^{3+} . При отжиге в вакууме возникает дефицит кислорода и происходит изменение валентности иона Eu^{3+} на Eu^{2+} , что согласуется с [11]. В моносилкате кальция (волластоните) с моноклинной решеткой при высокотемпературном синтезе на воздухе обеспечивается преимущественное встраивание ионов Eu^{3+} в кристаллическую решетку на позиции ионов Ca^{2+} . В других силикатах кальция (алите и ранкините) с гексагональной и ромбической решетками низкая интенсивность фотолюминесценции может быть связана с неблагоприятными условиями для встраивания в решетку ионов Eu^{2+} из-за повышенного содержания Ca в составе и с изменением максимума спектров возбуждения ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} . Широкая полоса излучения алюмосиликатов кальция до и после отжига в вакууме связана, вероятно, с фазовой неоднородностью составов, включающих наличие блоков различных алюминатов и силикатов кальция и обусловлена до отжига — переходами в ионах Eu^{2+} и Eu^{3+} (рис. 2), а после отжига в вакууме — переходами преимущественно в ионах Eu^{2+} (рис. 3). Возрастание интенсивности люминесценции после отжига может быть обусловлено как дополнительным увеличением количества ионов Eu^{2+} из-за изменения валентности ионов Eu^{3+} на Eu^{2+} вследствие обеднения составов кислородом, так и сдвигом максимума спектров возбуждения в сторону полосы излучения лазера (337 nm).

Исследованные люминофоры ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) : Eu представляют значительный интерес и могут найти широкое применение при разработке средств отображения информации и цветовых систем сигнализации.

Список литературы

- [1] *Miura N., Kawanishi M., Matsumoto H., Nakano R.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. Part 2. N 11B. P. L1291–L1292.
- [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] *Prucnal S., Sun J.M., Skorupa W., Helm M.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. N 18. P. 181121.
- [5] *Nogami M., Abe Y.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 25. P. 3776–3778.

- [6] *Chen D., Miyoshi H., Akai T., Yazawa T.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. N 23. P. 231908.
- [7] *Гурин Н.Т. Паксютов К.В., Терентьев М.А., Широков А.В.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 21. С. 1–6.
- [8] *Liu H., Yang J., Liu W., Yang L., Zhang Y.* // J. Northeast Normal University (Natural Science Edition) 2007–03–27/(2007. 03–0075–04).
- [9] *Aitasalo T., Holsa J., Janger H., Lastusaari M.* et al. //Int. Conf. On Sol-Gel Method. Res. Technol. Applicaton № 2. Szklaska Poreba, Pologne, 2004. V. 26. N 2. P. 113–116.
- [10] *Yoshimatsu R., Kunimoto T., Daud A., Ohmi K.* et al. // ITE Techn. Report. 2000. V. 24. N 40. (20000707). P. 37–42.
- [11] *Kunimoto T., Kakehi K., Yoshimatsu R., Ohmi K.* et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. Part 2. N 10B. P. 1126–1128.
- [12] *Zhang Q., Wang J., Zhang M., Ding W., Su Q.* // Appl. Phys. A. 2007. V. 88. P. 805–809.
- [13] *Меиков В.В., Матвеев А.Б.* Основы светотехники. Ч. 2. М.: Энергоатомиздат, 1989. 432 с.
- [14] *Han X.M., Lin J., Zhou H.L., Yu M.* et al. // J. Phys: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 2745–2755.