

06;07;11;12
©1994 г.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ, В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЭКРАНОВ

В.В.Петров, В.И.Зименко, В.Г.Кравец, А.М.Даргейко, В.Е.Родионов

Институт проблем регистрации информации АН Украины,
252113, Киев, Украина
(Поступило в Редакцию 26 ноября 1993 г.)

Изучены спектры фотолюминесценции оксидов SnO_2 , In_2O_3 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO и их смесей, легированных редкоземельными элементами, на предмет возможности их использования в качестве люминесцентных экранов. Показано, что при возбуждении люминесценции аргоновым лазером, можно получить гамму цветов от зеленого к красному. Спектры люминесценции оксидов с добавками Eu^{3+} характеризуются значительно большим набором линий свечения по сравнению со спектральными характеристиками излучения Ce^{3+} , что свидетельствует о снятии вырождения уровней ${}^7\text{F}_{1,2}$ -центров люминесценции Eu^{3+} . Исследование спектров комбинационного рассеяния света позволило установить симметрию примесного центра Eu^{3+} в матрицах на основе оксидов редкоземельных элементов, она соответствует группе C_{3v} . Симметрия ионов Ce^{3+} при замещении ими In^{3+} , Sn^{2+} , Y^{3+} в решетке оксида значительно выше, чем C_{3v} , поэтому и спектр фотолюминесценции состоит только из двух линий в видимой области, энергетическое положение которых незначительно зависит от типа оксидной матрицы.

Введение

В настоящее время в качестве матрицы люминесцентных экранов используют щелочноземельные сульфиды, активированные редкоземельными добавками. Однако сульфиды ZnS , SrS , CaS химически неустойчивы и гигроскопичны, что вызывает необходимость применения дополнительных мер по стабилизации экранов, созданных на их основе. Помимо этого, важной проблемой является получение тонких пленок, обеспечивающих многоцветность экрана, особенно его голубую окраску. Предполагается, что если вместо сульфидов щелочноземельных металлов использовать их оксиды, то можно решить задачи стабильности и цветности электролюминесцентных (ЭЛ) экранов [1].

Экспериментальные результаты

Данная работа посвящена исследованию возможности использования слоев In_2O_3 , $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}$, $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.6}$, $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$, активированных ионами Eu^{3+} в количестве 3–5 вес.%, а также $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{CaO}:\text{Eu},\text{Sm}$ в количестве 5 вес.%, в качестве активных слоев ЭЛ экранов.

Известно, что важными характеристиками ЭЛ экранов являются яркость и набор его цветовых характеристик. Поскольку существует связь между этими параметрами и фотолюминесцентными характеристиками материала активного слоя, то были исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) оксидных материалов. Кроме того, методом комбинационного рассеяния света (КРС) изучалась симметрия примесных ионов Eu^{3+} и Ce^{3+} в матрицах оксидов, так как основные характеристики спектра ФЛ связаны с симметрией ближнего окружения центра свечения. Источниками возбуждения спектров ФЛ служили аргоновый лазер ЛГН-502 ($\lambda_{\text{возб}} = 488 \text{ нм}$) и ртутная лампа ДРШ-250. Спектры ФЛ в области 400–800 нм регистрировались с помощью спектрометра ДФС-52М и спектрального вычислительного комплекса КСВУ-23. Спектры КРС получены с помощью ДФС-52М. КРС возбуждалось аргоновым лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 488 \text{ нм}$) и регистрировалось при комнатной температуре.

Исследуемые образцы представляли собой таблетки, спрессованные из дисперсного порошка — смеси исходных компонент. Этот способ используется для изготовления мишеней, предназначенных в дальнейшем для осаждения пленок исходного вещества на стеклянные подложки методом электронно-лучевого испарения, и получения, таким образом, активных слоев тонкопленочных ЭЛ экранов.

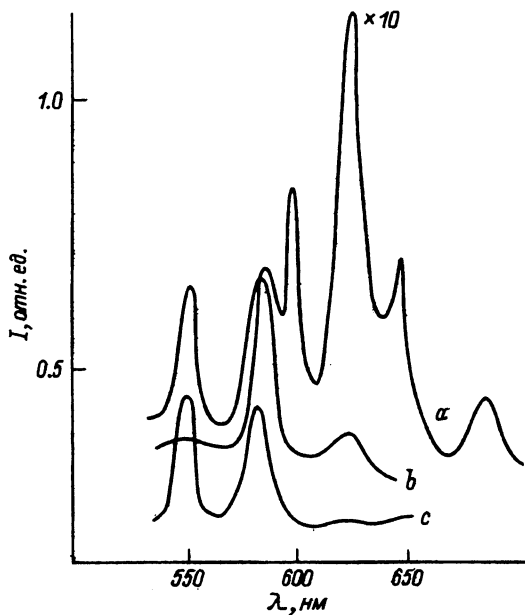


Рис. 1.

Анализ спектров ФЛ всех материалов, проводившийся в сравнении со спектрами ФЛ оксидов $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ (5 вес.%) и $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}:\text{Eu}$ (5 вес.%), показывает, что интенсивность ФЛ убывает при частичной замене в смеси оксида олова оксидом индия (рис. 1,а). Спектры ФЛ этих оксидов характеризуются линиями излучения: зеленой при $\lambda_1 = 545$ нм и желтой при $\lambda_2 = 582$ нм. Спектр ФЛ $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (3 вес.%) также содержит две эти линии: зеленую и желтую. Если же сравнить спектр ФЛ $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$, активированного Eu^{3+} (3 вес.%), со спектром ФЛ того же оксида с добавкой Ce^{3+} (5 вес.%), то видно, что эти спектры очень подобны и отличаются только тем, что спектр материала, активированного Eu^{3+} , содержит дополнительную красную линию малой интенсивности с $\lambda_3 = 610$ нм (рис. 1,б). Интенсивность ФЛ повышается на порядок (рис. 1,с) при частичной замене In_2O_3 оксидом иттрия Y_2O_3 . В спектрах ФЛ материалов $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}:\text{Eu}^{3+}$ (5 вес.%) присутствуют линии излучения в оранжевой и красной областях спектра с $\lambda = 593, 610, 630, 660$ и 710 нм. Достаточно большой набор линий излучения присущ материалу $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (5 вес.%) с $\lambda = 545, 582, 593, 610, 630, 660$ нм. Сравнительный анализ яркостных характеристик излучения показал, что максимальной интенсивностью ФЛ обладает $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ (по 5 вес.%). Для него характерны широкая полоса излучения с центром при $\lambda = 610$ нм и линия значительно меньшей интенсивности при $\lambda = 630$ нм.

Сопоставление расстояний между уровнями в энергетическом спектре свободного иона Eu^{3+} и линиями в спектрах ФЛ оксидов, содержащих Eu^{3+} , проводилось в соответствии с известными экспериментальными данными о спектрах ФЛ ионов Eu^{3+} в матрице Y_2O_3 [3,4]. Наблюдаемые в спектрах ФЛ особенности на длине волны 545 нм обусловлены, по-видимому, переходами электронов между уровнями ${}^7F_1 - {}^5D_1$. Поскольку в электрическом кристаллическом поле матриц оксидов происходит штарковское расщепление [3] возбужденного уровня 7F_2 примесных ионов Eu^{3+} , то в спектрах ФЛ регистрируются два пика при 630 и 610 нм (рис. 1), соответствующие переходам ${}^5D_0 - {}^7F_2$, а также пик при 582 нм, сопоставимый с переходом ${}^5D_0 - {}^7F_0$. Пик ФЛ при $\lambda = 593$ нм сопоставим с переходом ${}^5D_0 - {}^7F_1$ [3]. Линия излучения при 660 нм, по-видимому, обусловлена переходом электронов между уровнями ${}^5D_0 - {}^7F_3$ в Eu^{3+} [3,4]. Наблюдаемый максимум ФЛ при 650 нм, вероятно, обусловлен переходами электронов между уровнем 5D_0 и штарковским подуровнем 7F_3 , что согласуется с данными об энергетическом расстоянии между соответствующими уровнями [3].

Наблюдаемый пик ФЛ в области 720 нм авторы работы [1] связывают с электронными переходами $4f^65d - 4f^7$ в ионах Eu^{2+} , которые присутствуют как в пленках $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$, так и на поверхности оксидов вследствие их недоокисления.

Измерение спектров ФЛ оксидов, активированных ионами Eu^{3+} и Ce^{3+} , позволило построить их цветовой график в прямоугольной системе координат xuz , где xuz — координаты цветности в системе, утвержденной Международной комиссией по освещенности (МКО).

На рис. 2 показан цветовой треугольник, координаты вершин которого соответствуют основным цветам X, Y, Z ; точки, заключенные

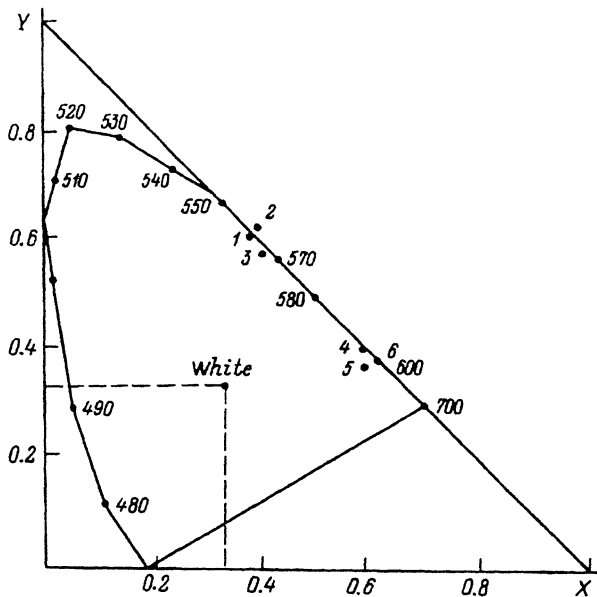


Рис. 2.

внутри равнобедренного треугольника, характеризуют определенную цветность, заданную двумя координатами цветности x и y . Так, оксиды $\text{CaO}:\text{Eu}, \text{Sm}$; $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}:\text{Eu}$; $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ будут определять красный цвет ЭЛ экрана с координатами цветности $x = 0.62-0.63$ и $y = 0.37$. Оксид $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ (5 вес.%) имеет координаты цветности $x = 0.42$, $y = 0.57$, что попадает в желтый треугольник цветности. ЭЛ экран, содержащий оксиды $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}:\text{Ce}$ и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, будет иметь преобладающий зеленый цвет излучения с координатами $x = 0.39$, $y = 0.61$. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2 и построенные по аналогии с работой [2] для сульфидов $\text{Sr}(\text{Ca})\text{S}:\text{Eu}(\text{Ce})$, показали, что при использовании в качестве активных слоев ЭЛ экранов оксидов Yb_2O_3 , Y_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 с добавками ионов Eu^{3+} или Ca^{3+} можно получить гамму цветов от красного до зеленого. Следовательно, матрица оказывает сильное влияние на энергетические расстояния между основным и возбужденными уровнями ионов редкоземельных элементов и соответственно на спектр ФЛ.

Обсуждение полученных результатов

Для установления симметрии центра ФЛ в решетке матрицы и идентификации энергетических уровней, определяющих переходы электронов, был проведен анализ спектров КРС исследуемых материалов. Известно, что элементарная ячейка оксидов лантаноидов содержит одну формальную единицу. В центре зоны Бриллюэна должны наблюдаться оптические колебания со следующими типами симметрии: $2A_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + 2E_u$ [4]. Согласно правилам отбора, в спектрах КРС проявляются 4 колебания ($2A_{1g} + 2E_g$), а в ИК спектрах — 4 колебания ($2A_{2u} + 2E_u$).

Экспериментально в спектрах КРС материала $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ наблюдались две нерасщепленные линии 465 и 950 см^{-1} , а в спектрах $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ — линии $305, 365, 495, 630, 665, 880$ и 940 см^{-1} .

Согласно теоретико-групповому анализу, в спектрах КРС материала SnO_2 должна проявляться лишь одна линия. В материалах $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ экспериментально регистрировались колебания с частотами $475, 630, 775, 940\text{ см}^{-1}$. Поэтому можно утверждать, что примесный ион, занимающий место Sn^{2+} , испытывает влияние поля кристаллической решетки и симметрия его окружения понижается. В Y_2O_3 симметрия центра Eu^{3+} понижается до C_{3v} [3], что проявляется в спектрах КРС $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.4}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.6}:\text{Eu}^{3+}$ и $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}:\text{Eu}^{3+}$ в виде дополнительных линий с частотами $325, 380, 440, 480, 630, 940\text{ см}^{-1}$ соответственно.

Экспериментальные результаты КРС позволяют сделать вывод, что симметрия ионов Eu^{3+} в матрице In_2O_3 ниже, чем в однотипной матрице Y_2O_3 , так как спектр КРС оксида индия с Eu^{3+} содержит дополнительные линии. Если сравнить спектр КРС $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}:\text{Eu}^{3+}$, в котором проявляются линии с частотами $475, 495, 630, 775, 940\text{ см}^{-1}$ со спектрами исходных матриц, то он в первом приближении совпадает со спектром КРС SnO_2 .

Сопоставление спектров КРС $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}:\text{Eu}^{3+}$: пять частот и $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}:\text{Ce}^{3+}$: три частоты (линии с частотами $465, 630, 980\text{ см}^{-1}$) показывает, что симметрия ионов Ce^{3+} выше, чем Eu^{3+} . Поэтому в кристаллическом поле более низкой симметрии происходит снятие вырождения уровней 7F_1 и 7F_2 центров люминесценции Eu^{3+} в отличие от уровней 2F_j ионов Ce^{3+} , что проявляется в виде линий излучения с $\lambda = 593, 610, 630, 660\text{ нм}$ в спектрах ФЛ материалов, активированных европием, по сравнению с $\lambda = 545$ и 582 нм для центров Ce^{3+} .

Сдвиг и расщепление уровней 7F_1 иона Eu^{3+} зависит от кристаллического поля и от расстояния между ионами катиона и аниона в оксидных матрицах. Согласно результатам работы [1], интенсивность ФЛ существенно падает при уменьшении постоянной решетки, так как при этом уменьшается величина электрического дипольного момента, соответствующего переходам ${}^5D_0-{}^7F_1, {}^7F_2$. Если сравнить две кубические решетки In_2O_3 ($a = 10.1\text{ \AA}$ — постоянная решетки) и Y_2O_3 ($a = 10.6\text{ \AA}$) [3,5], то в соответствии с выводами работы [1] замена SnO_2 на Y_2O_3 приведет к росту интенсивности ФЛ в оксидах In_2O_3 , что регистрировалось экспериментально. Отметим также, что интенсивность переходов ${}^5D_0-{}^7F_{1,2}$ ($593, 610\text{ нм}$) в Eu^{3+} и ${}^5D_0-{}^7F_2$ (630 нм) близки, что позволяет сделать вывод о симметричном окружении иона Eu^{3+} в матрицах SnO_2 и In_2O_3 .

Проведенные исследования показали, что максимум интенсивности ФЛ в материалах $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ с добавками Eu^{3+} формируется за счет переходов электронов, которые не включают энергетический уровень основного состояния ${}^5D_0-{}^7F_0$. А относительно большая интенсивность, связанная с переходами электронов между уровнями ${}^5D_0-{}^7F_{1,2}$, указывает на низкую локальную симметрию центров свечения Eu^{3+} [4], что согласуется с результатами исследований КРС.

Исследованы спектры излучения ионов Eu^{3+} и Ce^{3+} в оксидных матрицах SnO_2 , Y_2O_3 , In_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO . Установлено, что число линий излучения и их интенсивность сильно возрастают в материалах на основе оксидов редкоземельных элементов и их различных смесей по сравнению с In_2O_3 , SnO_2 . Проведено сопоставление спектрального положения линий ФЛ с переходами между возбужденными и основными уровнями ионов Eu^{3+} и Ce^{3+} . Изучены спектры КРС ионов Eu^{3+} и Ce^{3+} в оксидных матрицах, которые показали, что ионы Eu^{3+} неоднозначно занимают положения In^{3+} , Sn^{2+} , Y^{3+} в решетке, поэтому значительно понижается симметрия их ближнего окружения. Из спектров КРС следует, что ионы Ce^{3+} внедряются в решетку оксида более упорядоченно по сравнению с Eu^{3+} .

Построен график цветности активных слоев ЭЛ экранов, окислов SnO_2 , Y_2O_3 , In_2O_3 , CaO , активированных Eu^{3+} и Ce^{3+} . Показано, что при использовании этих материалов в качестве ЭЛ экранов можно получить гамму цветов от зеленого до красного. Для всех исследованных материалов приведены координаты цветности в системе x, y, z , утвержденной Международной комиссией по освещенности.

Список литературы

- [1] *Yoshio Abe, Ken-ichi Onisawa, Yoshimasa A. Ono, Masanobu Hanazono.* // Jap. J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. N 2. P. 305-307.
- [2] *Yoshimasa A. Ono, Moriaki Fujama, Ken-ichi Onisawa et al.* // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. N 11. P. 5564-5571.
- [3] *Köbler U.* // Z. Phys. 1971. Bd 247. P. 289-303.
- [4] *Золин В.Ф., Царюк В.И., Маркушев В.М. и др.* // ЖПС. 1986. № 4. С. 594-601.
- [5] *Рахлин М.Я., Родионов В.Е., Савин А.К., Соколова Т.Г.* // Неорг. матер. 1992. Т. 28. № 4. С. 800-804.