

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Nanokrystaliczne luminofory krzemianowe na bazie jonów lantanowców dla diod luminescencyjnych emitujących światło białe

SYLWIA SKRĘTEK, JERZY SOKOLNICKI

UNIWERSYTET WROCŁAWSKI, WYDZIAŁ CHEMII, ZESPÓŁ MATERIAŁÓW LUMINESCENCYJNYCH

Słowa kluczowe: luminofor, krzemian, LED, światło białe, Eu^{2+}

STRESZCZENIE

Otrzymano szereg luminoforów domieszkując jonami Eu^{3+} lub $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ dwie matryce krzemianowe: $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ i $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, stosując kombinację metod spaliwowej i żel-żel oraz atmosferę redukującą (25% H_2 + 75% N_2). Badania strukturalne i morfologiczne prowadzono za pomocą dyfrakcji proszkowej (XRD) i mikroskopu elektronowego (TEM). Stwierdzono, że próbki miały strukturę nanokrystaliczną i były jednofazowe. $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ i $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ domieszkowane Eu^{3+} lub $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, wykazują szerokopasmową emisję z jonów Eu^{2+} i charakterystyczną emisję dla jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} której wypadkowa barwa dla odpowiedniego stosunku stężeń jonów domieszkowanych lokuje się w obszarze białym diagramu kolorów.

Nanocrystalline silicate phosphors based on lanthanide ions for white light electroluminescent diodes

Keywords: luminophor, silicate, LED, white light, Eu^{2+}

ABSTRACT

A number of phosphors was obtained by doping $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ silicate hosts with Eu^{3+} or $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ions. Two methods of sample synthesis were applied: the sol-gel method and the combination of the combustion method and the sol-gel method. The samples were heated in the reducing atmosphere. The structural and morphological research was conducted with the use of powder diffraction (XRD) and electron microscopy (TEM). It was found out that the samples had the nanocrystalline structure and were single-phase. $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ co-doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} display the broadband emission of the Eu^{2+} ions and the characteristic emission of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions, the resultant colour of which for the appropriate ratio of concentrations is located in the white area of the colour chromaticity diagram. These phosphors are efficiently excited in the wavelength range of 300–420 nm, which perfectly matches a near UV-emitting InGaN chip. It was proved that Eu^{2+} ions can be stabilized in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ host, thus silicates which do not contain 2+ cation can be considered as good hosts for phosphors based on Eu^{2+} .

1. WSTĘP

Dzisiejsze źródła światła stosowane do oświetleń są bardzo energochłonne, tylko około 10% dostarczanej do żarówki energii jest zamieniane na światło, pozostała część tej energii jest przekształcana w ciepło. Ponadto wykazują słabe odzwierciedlenie barw wyrażane przez tzw. współczynnik oddawania barw CRI. Współczynnik ten określa w jakim stopniu dane źródło światła oddaje barwy oświetlanych przedmiotów. Im jest on wyższy, tym barwy są lepiej oddawane. Przyjmuje wartości od 0 (światło monochromatyczne) do 100 (idealne źródło światła białego). Dobry luminofor do oświetleń wewnętrznych powinien posiadać współczynnik CRI większy niż 80.

Zgodnie z wymogami Unii Europejskiej należy dążyć do uzyskania niskoenergetycznych źródeł światła. Przyszłość stanowią wydajne, niskoenergetyczne diody elektroluminescencyjne typu LED (Light emitting diode) emitujące poszczególne składowe światła białego, którymi są kolory niebieski, zielony i czerwony lub emitujące bezpośrednio światło białe. Światło białe uzyskać można zarówno przez emisję stokesowską, jak i antystokesowską. Szerokie zastosowanie znajdują diody emitujące światło przetworzone przez luminofor (phosphor converted-LED, pc-LED). Te, które emitują światło białe (white LED, wLED) mogą być zbudowane na kilka sposobów [1].

Pierwszy łączy czip InGaN, emitujący niebieskie światło (455–465 nm), z luminoforem emitującym światło żółte, np. YAG:Ce³⁺ [2] lub (Sr,Ba)SiO₄:Eu²⁺ [3]. Jednak wLED skonstruowana w ten dobrze znany sposób wykazuje niski współczynnik oddawania barw, jeżeli jest stosowana do oświetleń i słabą skalę barw, gdy jest użyta do podświetlania.

Drugi sposób łączy czip niebieskiej LED z luminoforami emitującymi światło zielone ($\lambda_{\text{max}}=530$ nm) i czerwone ($\lambda_{\text{max}}=610$ nm) zamiast jednego emitującego światło żółte. Oba luminofory absorbują niebieskie światło czipa InGaN przekształcając je na światło zielone i czerwone. Następnie przez mieszanie kolorów powstaje światło białe z wyższym CRI i szeroką skalą koloru. W obu przypadkach temperatura i współrzędne koloru silnie zależą od charakterystyki emisyjnej czipa niebieskiej LED. W konsekwencji, aby otrzymać kolor o podobnej temperaturze możemy użyć tylko niektórych dostępnych czipów niebieskich LED.

W trzecim sposobie czip LED bliskiego UV pobudza do świecenia luminofory emitujące światło niebieskie, zielone i czerwone. W porównaniu do dwóch poprzednich, to rozwiązanie zapewnia wyższy CRI, szeroki zakres temperatury koloru i niezależne współrzędne koloru. Wadą jest zmiana barwy ze względu na różne starzenie się poszczególnych luminoforów.

Są też próby otrzymania luminoforu, który wzbudzony w obszarze bliskiego nadfioletu emituje w całym obszarze widzialnym (400-750 nm). Jego widmo składa się z trzech głównych kolorów (niebieski, zielony, czerwony) o odpowiednio zbilansowanych intensywnościach.

Rozwojowi badań nad luminoforami towarzyszy rozwój nowych metod syntezy, które mają przezwyciężyć niedoskonałości metod konwencjonalnych takich jak metoda ciała stałego czy Czochralskiego, które choć do dziś stosowane wyczerpały swój potencjał rozwojowy. Ostatnie dwudziestolecie to rozwój innych metod syntezy luminoforów, w tym nanokrystalicznych. W niniejszej pracy wykorzystano zalety dwóch z nich. Pierwsza to metoda spaleniowa [4, 5]. Jest to „mokra” metoda chemiczna, która nie wymaga dalszego wypalania w piecu. Oszczędza czas, energię i daje czysty, nanokrystaliczny, wysokiej jakości produkt. Wykorzystuje reakcję egzotermiczną, w wyniku której tworzy się i krystalizuje pożądanym materiałem tlenkowy. Druga to metoda zol-żel [6], będąca źródłem koloidalnej krzemionki, służącej do otrzymywania wysokiej jakości optycznej żeli i szkielek, w których można osadzać jony lub cząsteczki optycznie aktywne. Połączenie obu metod (reakcja nanostrukturalnego tlenku z koloidalnym SiO₂) pozwala otrzymywać krzemiany w temperaturach znacznie niższych niż w metodach konwencjonalnych, kontrolować ich morfologię, domieszkować je na znacznie wyższym poziomie i nadawać im strukturę nanowymiarową. Pozwala też na otrzymywanie czystych fazowo odmian polimorficznych niektórych krzemianów, trudnych do otrzymania innymi metodami (np. α , β -Y₂Si₂O₇) i stosowanie ich jako matryce luminoforów.

Krzemiany wyjątkowo dobrze spełniają rolę struktur macierzystych luminoforów ze względu na wysoki współczynnik absorpcji promieniowania jonizującego, wysoką temperaturę topnienia, dużą stabilność cieplną, niski liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej, niską przewodność termicz-

ną, stabilność fizyczną (duża twardość) i stabilność chemiczną.

Zasadność badania nanostruktur matryc izolatorów domieszkowanych jonami lantanowców wynika z faktu, że spektralne i dynamiczne właściwości takich materiałów zmieniają się, kiedy zmniejsza się rozmiary krystalitów. Zmieniają się też ich właściwości fizyczne i chemiczne. W podobny sposób jon lantanowca może służyć jako źródło informacji o matrycy, w której jest osadzony. W literaturze naukowej podkreśla się, że z nanowymiarami strukturą wiąże się wzmocniona luminescencja i dłuższy czas jej trwania, zredukowane rozpraszanie w obrębie materiału, możliwość modyfikowania współczynnika załamania światła, bardziej jednorodny rozkład domieszki (mniejsze wygaszanie koncentracyjne) i duży stosunek powierzchni do objętości. Należy też wspomnieć, że matryce żelowe czy nanostrukturalne mogą przyjąć znacznie wyższe koncentracje jonów aktywnych. Prowadzi to do większej wydajności takich luminoforów, ale jednocześnie kreuje nowe, często bardzo interesujące zjawiska, które w większości nie są dobrze rozpoznane i wciąż stanowią wyzwanie dla badaczy.

W niniejszej pracy otrzymano szereg luminoforów domieszkując jonami Eu^{3+} lub $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ dwie matryce krzemianowe $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ i $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ stosując kombinację metod spaleniowej i zol-żel oraz atmosferę redukującą (25% H_2 + 75% N_2). Zbadano, czy możliwe jest ustabilizowanie Eu^{2+} w obu matrycach, z których $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ posiada kationy, mogące być wymienione przez Eu^{2+} (Ca^{2+}) i kationy mogące być wymienione przez trójładni jon lantanowca (Y^{3+}), natomiast $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ może teoretycznie przyjąć tylko trójładni kationy, które wymienią Y^{3+} . Zbadano i porównano właściwości spektroskopowe otrzymanych luminoforów.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 Aparatura pomiarowa

2.1.1 Analiza dyfraktometrem proszkowym

Otrzymane próbki badano metodą dyfraktometrii proszkowej (XRD), aby potwierdzić, że krystalizuje pożądana faza krzemianu. Stosowano dyfraktometr DRON-1, który składał się z trzech głównych części:

- komputera PC,
- kasety CAMAC zawierającej układ sterowania i detekcji promieniowania X-ray,

➤ stołu manipulacyjnego tzw. lampy rentgenowskiej (źródłem promieniowania była lampa miedziowa $\lambda_{\text{Cu}}=1,5418\text{\AA}$) z filtrem niklowym, licznika scyntylicyjnego, goniometru z silnikiem krokowym, zasilaczy wysokiego i niskiego napięcia. Przed wykonaniem pomiarów próbki dokładnie utarto w moździerz, po czym umieszczono je w zagłębieniu płytki wykonanej z tworzywa sztucznego, ubito za pomocą szkiełka mikroskopowego i umieszczono w aparacie. Pomiar prowadzony był z krokiem $0,1^\circ$ w zakresie 2θ od 10° do 60° . Z otrzymanych dyfraktogramów można określić średni rozmiar krystalitu, korzystając ze wzoru Scherrera:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta\sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}}$$

gdzie:

D – średnia wielkość krystalitu [nm],

λ – długość fali promieniowania X [nm],

ε – szerokość mierzona w połowie wysokości pasma, przyłożonego przy kącie radialnym θ ,

ε^0 – współczynnik aparaturowy dyfraktometru.

2.1.2 Widma emisji wzbudzenia i emisji

Rejestracje widm wzbudzenia prowadzono za pomocą monochromatora SpectraPro 250 produkcji Acton Research Corporation z siatką dyfrakcyjną 1200 l/mm rozświetlaną przy 250 nm. Rejestracje widm emisji prowadzono przy użyciu monochromatora SpectraPro 750 tej samej firmy, który był wyposażony w fotopowielacz Hamamatsu R928 oraz siatkę dyfrakcyjną 1200 l/mm rozświetlaną przy 500 nm. Źródłem wzbudzenia była lampa ksenonowa o mocy 400 W. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

Widma wzbudzenia zmierzono w zakresie 180-550 nm, natomiast widma emisji w zakresie 200-750 nm.

2.1.3 Analiza transmisyjnym mikroskopem elektronowym

Badania morfologiczne prowadzono za pomocą wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego FEI Tecnai G2 20 X TWIN, sterowanego komputerowo. Urządzenie wyposażone było w:

1. działo z katodą LaB_6 ,
2. kamerę CCD FEI Eagle 2K,
3. detektor HAADF do techniki skaningowo-transmisyjnej STEM,
4. mikroanalizator rentgenowski EDAX.

Poniższa tabela przedstawia parametry mikroskopu użytego do pomiarów.

Tabela 1 Parametry techniczne transmisyjnego mikroskopu elektronowego

Table 1 Technical parameters of electron transmission microscope

Parametry	Wartości
Napięcie przyspieszające	200 kV
Rozdzielczość punktowa TEM	0,25 nm
Rozdzielczość liniowa TEM	0,102 nm
Rozdzielczość STEM	1,0 nm
Zakres kątów dyfrakcji	$\pm 12^\circ$
Minimalny krok regulacji ostrości	1,8 nm
Minimalne powiększenie	20 x
Maksymalne powiększenie	930 000 x
Maksymalne nachylenie preparatu	30°

2.2 Synteza

$Y_2O_3:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Eu^{3+}, Tb^{3+}$) zawierający różne koncentracje jonów aktywnych w stosunku do jonów itru otrzymano stosując tzw. metodę spaleniową używając glicyny jako paliwa [7]. Stechiometryczne ilości azotanów metali i paliwa rozpuszczono w małej ilości wody w zlewce, a następnie suszono w temperaturze $150^\circ C$ przez 3 h.

W przypadku $Ca_3Y_2(Si_3O_9)_2$ dodano również $Ca(NO_3)_2$. Otrzymaną mieszaninę wprowadzono do pieca wstępnie nagrzanego do temperatury $600^\circ C$ i wygrzewano przez 2 h, aby rozłożyć pozostające w próbce grupy azotanowe. Żół krzemionkowy otrzymano na drodze kwasowo katalizowanej hydrolizy tetraetyloortokrzemianu (TEOS) z dejonizowaną wodą i dodatkiem C_2H_5OH , aby rozpuścić TEOS. pH ustalono na 2 przy pomocy rozcieńczonego kwasu azotowego. Stosunki molowe $[TEOS] : [H_2O] : [etanol]$ wynosiły 1 : 4 : 8. Żół mieszało ze stechiometryczną ilością $Y_2O_3:Ln^{3+}$ lub $CaO \setminus Y_2O_3:Ln^{3+}$ bezpośrednio po zakończeniu hydrolizy, a następnie suszono w suszarce w temp. $80^\circ C$ przez 12 h. Próbkę wypalano w piecu w atmosferze redukującej ($25\% H_2 + 75\% N_2$) w następujący sposób:

1. Próbkę zawierającą $SiO_2 \setminus CaO \setminus Y_2O_3:Ln^{3+}$ wygrzewano w powietrzu do temperatury $700^\circ C$, a następnie w atmosferze redukującej do temperatury $1100^\circ C$, którą utrzymywano przez 5 h. Otrzymane próbki były proszkami o barwie żółtej.
2. Próbkę zawierającą $SiO_2 \setminus Y_2O_3:Ln^{3+}$ podzielono

na dwie części. Jedną z nich wypalano w powietrzu do temperatury $700^\circ C$, a następnie w atmosferze redukującej do temperatury $1150^\circ C$, którą utrzymywano przez 5 h. Drugą część wypalano w atmosferze powietrza do temperatury $1150^\circ C$, a następnie przez 5 h w atmosferze redukującej. Otrzymane próbki miały postać białych proszków.

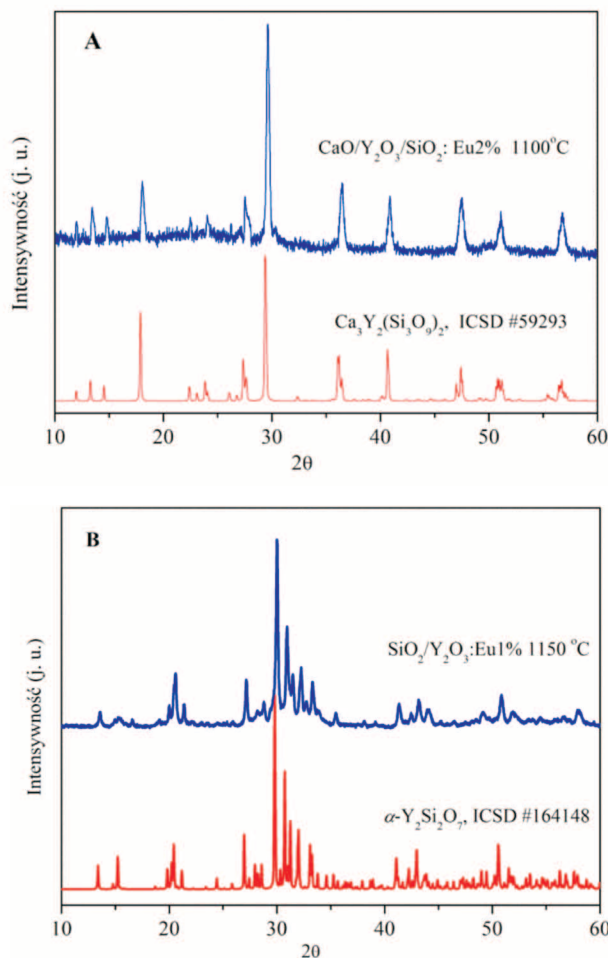
2.3 Wyniki pomiarów i dyskusja

Rysunek 1 przedstawia dyfraktogramy otrzymanych związków zestawione z dyfraktogramami teoretycznymi z bazy krystalograficznej związków nieorganicznych ICSD. Na obydwu dyfraktogramach linie dyfrakcyjne zeszytegowanych próbek pokrywają się z liniami dyfrakcyjnymi dyfraktogramów literaturowych, co świadczy o tym że, badane związki są tymi, które chciano uzyskać: $Ca_3Y_2(Si_3O_9)_2$ (CYS) i $Y_2Si_2O_7$ (YPS). Nie obserwuje się żadnych obcych faz. Linie dyfrakcyjne były nieco szersze od linii dyfrakcyjnych dyfraktogramów literaturowych, ze względu na to, że związki badane składały się z krystalitów o rozmiarach nanometrycznych, natomiast związki porównawcze to z reguły mikroproszki. Średni rozmiar krystalitów był szacowany z równania Scherrera. Rozmiar krystalitów dla związku CYS mieścił się w przedziale 25-30 nm, natomiast dla związku YPS mieścił się w przedziale 20-40 nm.

2.3.1 $Ca_3Y_2(Si_3O_9)_2$ (CYS)

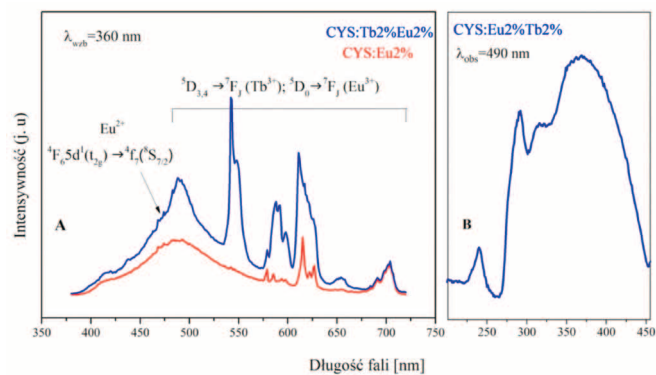
Rysunek 2 przedstawia widmo emisyjne CYS domieszkowanego 2% Eu^{3+} i 2% $Eu^{3+} + 2\% Tb^{3+}$ oraz widmo wzbudzenia szerokopasmowej emisji. Emisja pobudzana była w obszarze 300 – 450 nm (Rysunek 2A). Szerokie pasmo w obszarze 400 – 600 nm z maksimum przy 480 nm odpowiada znanemu przejściu emisyjnemu $4f^65d^1(t_{2g}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ w jonie Eu^{2+} . Na pasmo to nakłada się wąskopasmowa emisja trójwartościowych domieszek (Eu^{3+}, Tb^{3+}). Oznacza to, że w warunkach syntezy Eu^{3+} częściowo zredukował się do Eu^{2+} , podstawiając za dwuwartościowe jony wapnia. Niezredukowane jony Eu^{3+} i jony Tb^{3+} zajmują miejsce jonów Y^{3+} . W związku z tym widmo emisji jest wypadkową emisji tych trzech jonów, natomiast kolor emitowanego światła musi zależeć od wzajemnych stosunków intensywności tych emisji, a co za tym idzie od koncentracji jonów domieszkowanych w matrycy. Dla koncentracji 2% Eu^{3+} oraz 2% Eu^{3+} i 2% Tb^{3+} barwa emisji jest postrzegana gołym okiem jako biała, a ze względu na duży

udział szerokopasmowej emisji współczynnik oddawania barw CRI powinien być wysoki. Rysunek 2B przedstawia widmo wzbudzenia szerokopasmowej emisji monitorowanej przy jej maksimum (490 nm) dla próbki CYS: 2% Eu^{3+} i 2% Tb^{3+} .

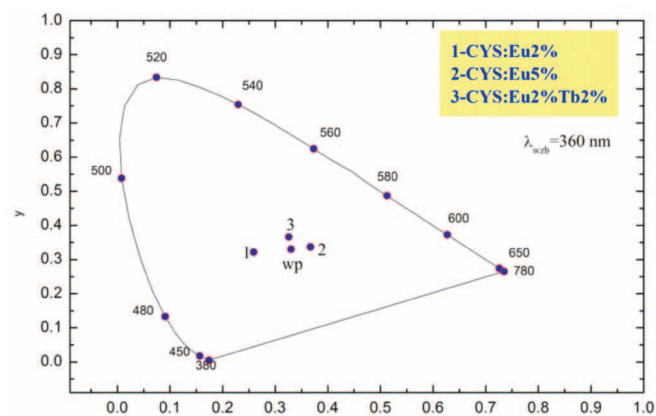


Rysunek 1 Zestawienie dyfraktogramów literaturowych z dyfraktogramami syntezowanych związków: **(A)** dyfraktogram próbki CYS: 2% Eu^{3+} wypalanej w temperaturze 1100°C, **(B)** dyfraktogram próbki YPS: 1% Eu^{3+} wypalanej w temperaturze 1150°C
Figure 1 Combination of literature XRD patterns with the XRD patterns of the samples obtained: **(A)** XRD pattern of CYS: Eu2% heated at 1100°C, **(B)** XRD pattern of YPS: Eu1% heated at 1150°C

Widoczne jest szerokie pasmo w obszarze 275-450 nm, z trzema maksimummi odpowiadającymi przejściom absorpcyjnym w jonie Eu^{2+} z poziomu $^8\text{S}_{7/2}$ do poziomów konfiguracji 5d. Widoczny jest również mniej intensywny pik przy 240 nm, który odpowiada przejściu absorpcyjnemu $4f \rightarrow 5d$ w jonie Tb^{3+} . Szerokie pasmo absorpcyjne jonu Eu^{2+} idealnie pasuje do emisji niebieskiej diody InGaN stosowanej jako źródło wzbudzenia w diodach LED emitujących światło białe.



Rysunek 2 (A) Widma emisyjne CYS: 2% Eu^{3+} , 2% Tb^{3+} i CYS: 2% Eu^{3+} dla wzbudzenia 360 nm, **(B)** widmo wzbudzenia szerokopasmowej emisji, $\lambda_{\text{obs}}=490$ nm
Figure 2 (A) Emission spectra of CYS: Eu2%Tb2% and CYS: Eu2% for excitation at 360 nm, **(B)** Excitation spectrum of the broad band emission, $\lambda_{\text{obs}}=490$ nm



Rysunek 3 Diagram kolorów. wp-punkt achromatyczny (white point)
Figure 3 Colour coordinates diagram. wp-white point

Tabela 2 Współrzędne kolorów emisji dla różnych koncentracji domieszki. $\lambda_{\text{wzb}}=340$ nm

Table 2 Colour coordinates for different concentration of activator, $\lambda_{\text{wzb}}=340$ nm

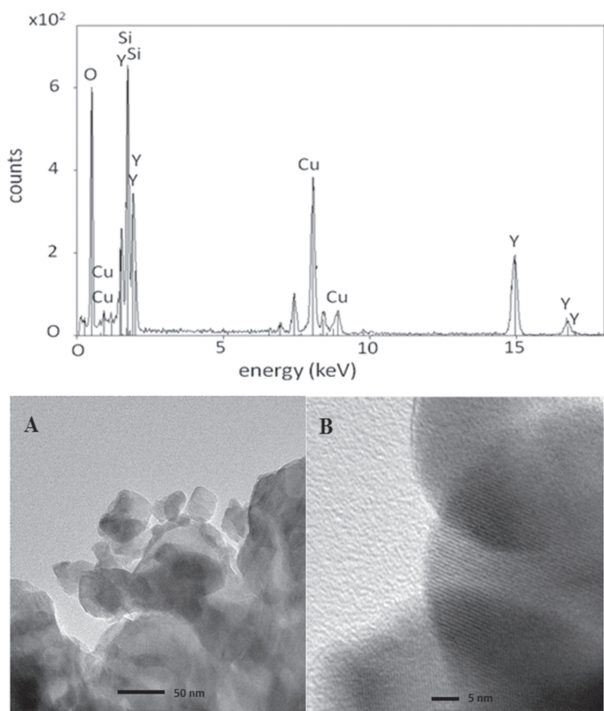
Próbka	Współrzędne kolorów
CYS:2% Eu^{3+}	x=0,259, y=0,322
CYS:5% Eu^{3+}	x=0,367, y=0,337
CYS:2% Eu^{3+} , 2% Tb^{3+}	x=0,326, y=0,366

Dla wszystkich badanych próbek policzono współrzędne kolorów. Ich wartości pozwoliły na stwierdzenie, że otrzymane luminofory emitują promieniowanie białe w odcieniach barwy od ciepłej do chłodnej.

2.3.2 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (YPS)

Rysunek 4 przedstawia reprezentatywne zdjęcia wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym dla próbek YPS:Eu otrzymanych dwiema,

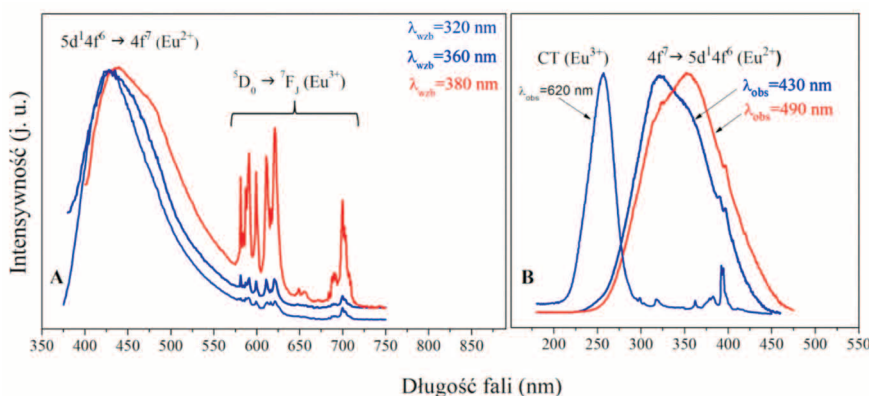
opisanymi wyżej, metodami, jak również widmo EDAX. Z obrazu TEM wynika, że YPS, niezależnie od metody syntezy, krystalizuje w postaci cienkich, częściowo zaglomerowanych płytek o nieregularnych kształtach. Badanie mikroanalizatorem rentgenowskim EDAX, służącym do analizy fluorescencji rentgenowskiej, pokazały, że wszystkie rodzaje krystalitów mają taki sam skład chemiczny, czyli próbka jest jednorodna. Wykryta miedź pochodzi od siatki, na której naniesiona była próbka.



Rysunek 4 Przykładowa analiza rentgenowska EDAX próbki YPS:Eu oraz zdjęcia TEM.

A-rodzielczość 50 nm, B-rodzielczość 5 nm

Figure 4 Exemplary EDAX analysis and TEM micrographs of YPS:Eu. A-resolution 50 nm, B-resolution 5 nm



Rysunek 5 (A) Widmo emisyjne 1YPS:Eu1% wykonane dla różnych linii wzbudzenia: 380 nm, 360 nm, 300 nm, **(B)** Widma wzbudzenia zarejestrowane dla próbki YPS: Eu1% przy długościach fal 430 nm, 490 nm i 615 nm

Figure 5 (A) Emission spectra of 1YPS:Eu1% excited at different wavelengths: 380, 360, 300 nm, **(B)** excitation spectra of 1YPS:Eu1% monitoring the emission at different wavelengths: 430, 490 and 615 nm

Próbki pierwszej serii oznaczane dalej jako 1YPS otrzymano wygrzewając materiał wyjściowy do temp. 700°C w powietrzu, a następnie do temperatury 1150°C w atmosferze 25% H₂ + 75% N₂. Atmosferę redukującą zastosowano, aby utrzymać jony terbu na 3+ stopniu utlenienia i ewentualnie zredukować jony Eu³⁺ do Eu²⁺.

Rysunek 5 przedstawia widma emisyjne próbki 1YPS zawierającej 1% Eu³⁺, otrzymanej metodą dla różnych linii wzbudzenia oraz widma wzbudzenia zarejestrowane przy długościach fal 430 nm, 490 nm i 615 nm.

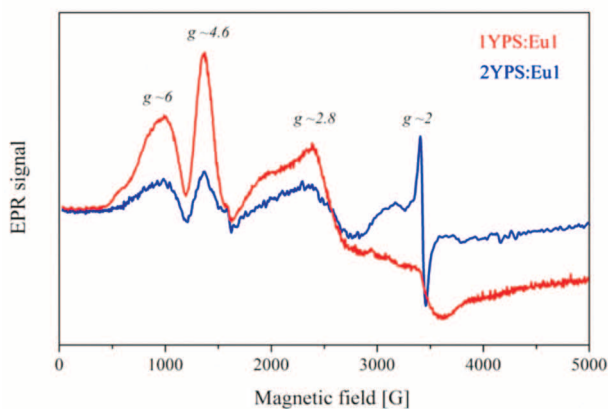
Widma emisyjne (Rys. 5A) składają się z szerokiego pasma w obszarze 375 nm – 600 nm z maksimum przy 430 nm i ostrych wąskich linii w obszarze spektralnym 575 nm – 715 nm pochodzących od emisji jonów Eu³⁺ (przejścia ⁵D₀ → ⁷F_J). Dla linii wzbudzenia 380 nm i 360 nm niskoenergetyczna część pasma ulega poszerzeniu ujawniając przebiegię przy około 480 nm. Wzbudzenie linią 380 nm skutkuje najbardziej intensywną emisją Eu³⁺, ponieważ jest ona dopasowana do przejść absorpcyjnych jonu Eu³⁺.

Widmo wzbudzenia otrzymane monitorując emisję przy 615 nm, czyli w maksimum emisji Eu³⁺ (Rys. 5B) składa się z szerokiego pasma z maksimum przy 255 nm odpowiadającemu przejściu CT O²⁻ → Eu³⁺ i szeregu węższych, mniej intensywnych linii, odpowiadających przejściom wewnątrzkonfiguracyjnym 4f → 4f w jonie Eu³⁺. Brak pasma szerokopasmowej emisji w widmie wzbudzenia Eu³⁺ świadczy o braku transferu energii między oboma emitującymi centrami. Emisja Eu³⁺ pojawiająca się na niskoenergetycznym ogonie pasma Eu²⁺ jest wynikiem jednoczesnego pobudzenia obu emisji.

Widmo wzbudzenia szerokopasmowej emisji monitorowano przy 430 nm i 490 nm. W pierwszym przypadku (430 nm) otrzymujemy szerokie pasmo w przedziale 250 nm – 425 nm z maksimum przy 320 nm i przebiegiem przy 355 nm. W drugim przypadku (490 nm) otrzymujemy szerokie pasmo w obszarze spektralnym 250 nm – 450 nm z maksimum przy 355 nm i przebiegiem przy 320 nm. Świadczy to, że szerokopasmowa emisja pochodzi od więcej niż jednego centrum emitującego. Warto

podkreślić, że emisja ta pojawia się tylko dla próbki wypalanej w atmosferze redukującej i domieszkowanej jonami europu.

W YPS jony Ln^{3+} podstawiają jony Y^{3+} . Kwestią sporną jest, czy w tej pozycji mogą się zredukować do drugiego stopnia utlenienia. Emisja Eu^{2+} podstawiającego Y^{3+} w YPS nie została nigdy zarejestrowana, co więcej, teoretyczne obliczenia wskazują, że stan $5d$ Eu^{2+} nie jest stabilny w takiej matrycy [8]. Jednak obecność Eu^{2+} w próbce można wykazać rejestrując widmo EPR. Eu^{2+} ma konfigurację elektronową $4f^7$, a więc trwałą, a spin $7/2$, czyli powinien wykazywać sygnał EPR. Jon Eu^{3+} z konfiguracją elektronową $4f^6$ nie wykazuje sygnału EPR.

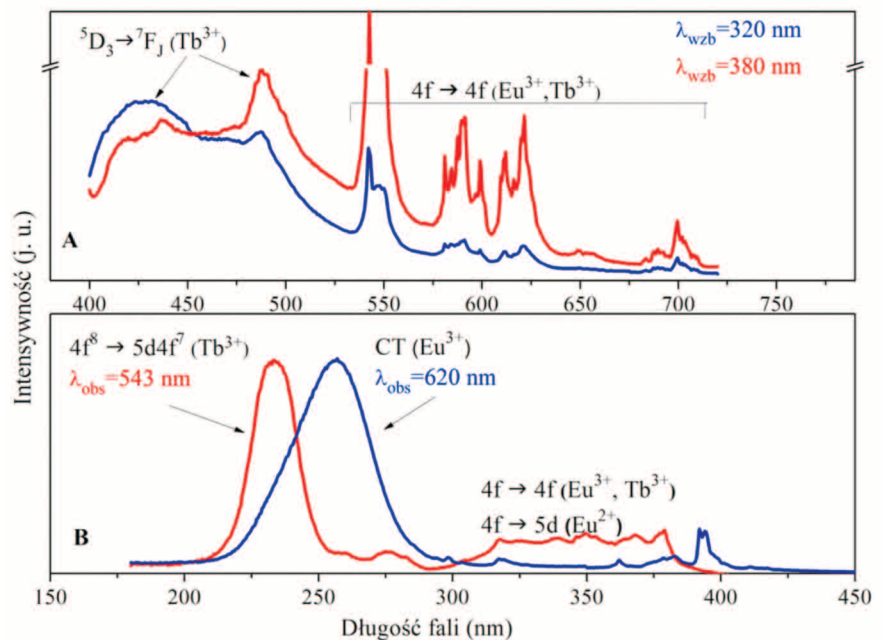


Rysunek 6 Widma EPR próbek 1YPS: 1% Eu i 2YPS: 1% Eu
Figure 6 The EPR spectra of 1YPS:Eu1% and 2YPS:Eu1%

Rysunek 6 przedstawia widma EPR próbek 1YPS: Eu1% i 2YPS: Eu1%. Sygnał pojawia się dla $g=1,99$; $g=2,28$; $g=4,86$ i jest charakterystyczny dla Eu^{2+} [9]. Różnice w widmach próbek obu serii wskazują na różne otoczenia chemiczne jonów Eu^{2+} w obu przypadkach. Tak więc szerokopasmową emisję można przypisać do Eu^{2+} , który niekoniecznie musi podstawić Y^{3+} w sieci YPS. Prawdopodobnie w warunkach syntezy 1YPS Eu^{2+} krystalizuje jako Eu_2SiO_4 . Taka struktura związku Eu^{2+} jest znana i znajduje się w bazie ICSD. Zgodnie z nią Eu^{2+} zajmuje dwie różne pozycje krystalograficzne, co jest zgodne z wynikami badań spektroskopowych wykazujących obecności dwóch centrów emitujących Eu^{2+} .

Rysunek 7 przedstawia widmo emisji i wzbudzenia 1YPS domieszkowanego jonami europu i terbu. Widmo emisyjne (Rys. 7A) przedstawia szerokie pasmo emisyjne, które można przypisać do Eu^{2+} . Na pasma Eu^{2+} nakładają się pasma Eu^{3+} i Tb^{3+} , których intensywność zależy od długości fali wzbudzenia. Jony terbu wprowadzono po to, by rozszerzyć emisję w obszarze zielonym i czerwonym widma tam, gdzie wykazują emisję, aby w konsekwencji uzyskać barwę białą. Emisja Tb^{3+} pochodzi zarówno od przejść z poziomu 5D_3 (obszar niebieski widma), jak i 5D_4 (obszar zielony widma) na multiplet podstawowy 7F_J . Dla emisji wzbudzonej długością fali 380 nm policzono współrzędne kolorów, które wynoszą 0,271 i 0,310 jest to obszar zimnej bieli.

Na Rysunku 7B przedstawiono widma wzbudzenia emisji Eu^{3+} , Tb^{3+} . Na widmie europu obserwuje się brak przejść absorpcyjnych Tb^{3+} , co świadczy o tym, że nie ma między tymi jonami transferu energii. Widmo wzbudzenia Tb^{3+} otrzymano monitorując emisję przy długości fali 545 nm, to jest w maksimum emisji terbu. Widmo składa się z szerokiego pasma odpowiadającego przejściu między konfiguracyjnym $4f^8 \rightarrow 5d^1 4f^7$ w jonie Tb^{3+} oraz mniej intensywnego pasma odpowiadającego temu samemu przejściu międzykonfiguracyjnemu, tylko ze zmianą spinu. Szereg mało intensywnych linii w obszarze 315-380 nm odpowia-



Rysunek 7 (A) Widmo emisyjne 1YPS: 1% Eu^{3+} , 0,5% Tb^{3+} wykonane dla różnych linii wzbudzenia 320 nm, 80 nm, 380 nm
(B) Widmo wzbudzenia zarejestrowane dla próbki 1YPS: 1% Eu^{3+} , 0,5% Tb^{3+} przy długościach fal 543 nm i 620 nm

Figure 7 Emission spectra of 1YPS:Eu1%, Tb0.5% for different excitation wavelengths 320, 380 nm

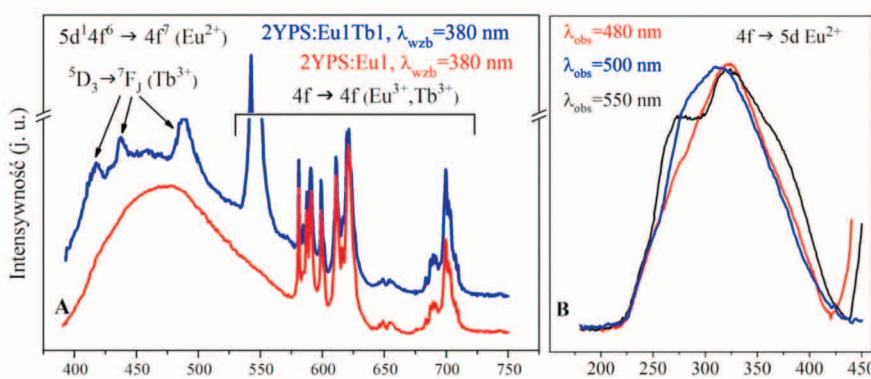
da przejściom wewnątrzkonfiguracyjnym w jonie Tb^{3+} . Pasma te nałożone są na szerokopasmową emisję Eu^{2+} .

Próbki drugiej serii oznaczane dalej jako 2YPS otrzymano wygrzewając materiał wyjściowy do temp. 1150°C w powietrzu tak, że YPS w pełni wykryształował, a następnie w tej samej temperaturze w atmosferze redukującej 25% H_2 + 75% N_2 . Rysunek 8 przedstawia widma emisyjne (Rys. 8A) i wzbudzenia (Rys. 8B) YPS domieszkowanego jonami europu lub europu i terbu. Widma wzbudzenia szerokopasmowej emisji YPS domieszkowanego jonami Eu^{2+} różnią się w zależności od długości fali monitorowania emisji. Wyróżnić można przynajmniej cztery różne maksima pasm absorpcyjnych, co jest zgodne z obecnością co najmniej

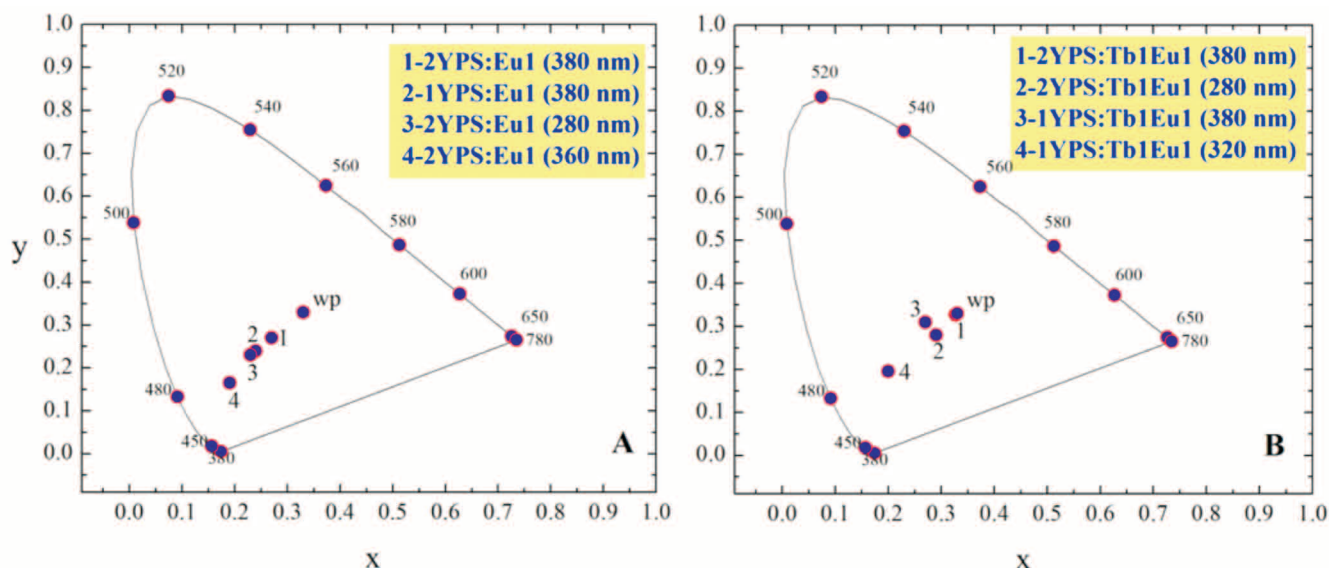
czterech różnych pozycji spektroskopowych jonu Eu^{2+} . Określenie ich dokładnej liczby nie jest możliwe, ponieważ przy tak szerokich pasmach selektywne wzbudzenie jest nie do wykonania.

Widma emisyjne próbek 2YPS: 1% Eu^{3+} i 2YPS: 1% Eu^{3+} , 1% Tb^{3+} wzbudzone były długościami fali: 300 nm i 360 nm (Rys. 8A). Zielona barwa emisji promieniowania jonów Tb^{3+} oraz czerwona jonów Eu^{3+} miały stanowić część składową światła białego w przypadku tego luminoforu. Składową niebieską emisji stanowi emisja jonów Eu^{2+} , powstałych w procesie redukcji. Na otrzymanym widmie emisyjnym obserwuje się przejścia charakterystyczne dla jonów domieszek. Jak już wspomniano, Tb^{3+} i Eu^{3+} w YPS podstawią cztery różne centra itrowe, a więc ich emisja ulega poszerzeniu, co jest korzystne z punktu widzenia CRI.

Rysunek 9 przedstawia diagramy kolorów dla 1YPS i 2YPS domieszkowanych jonami Eu^{2+}/Eu^{3+} i Tb^{3+} . Współrzędne kolorów dla próbek obu serii domieszkowanych jonami europu znajdują się w obszarze niebieskim diagramu kolorów. Współdomieszkowanie jonami Tb^{3+} powoduje, że współrzędne kolorów przesuwają się w stronę obszaru białego diagramu, a nawet nakładają się na punkt achromatyczny (2YPS: $Eu1Tb1$, $\lambda_{wzb}=380nm$, CIE=0.327; 0.327).



Rysunek 8 (A) Widma emisyjne 2YPS: 1% Eu^{3+} , 1% Tb^{3+} w zestawieniu z widmem emisyjnym 2YPS: 0,5% Eu^{3+} wykonane przy wzbudzeniu 380 nm. **(B)** Widmo wzbudzenia szerokopasmowej emisji 2YPS: 0,5% Eu^{3+} , 0,5% Tb^{3+} monitorowanej przy różnych długościach fali 480 nm, 500 nm, 550 nm
Figure 8 (A) Emission spectra of 2YPS:Eu1%, Tb1% in combination with the spectrum of 2YPS:Eu0.5% excited at 380 nm, **(B)** excitation spectra of the broad band emission of 2YPS:Eu0.5%Tb0.5% monitoring the emission at different wavelengths 480, 500, 550 nm



Rysunek 9 Diagram kolorów **(A)** dla próbek serii 1YPS i **(B)** dla próbek serii 2YPS
Figure 9 Colour coordinates diagram **(A)** for 1YPS series and **(B)** 2YPS series

3. WNIOSKI I PODSUMOWANIE

Wykazano, że zastosowane metody syntezy pozwalają otrzymać krzemiany $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ i $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, w temperaturze niższej niż w metodach konwencjonalnych.

Metody dyfraktometryczne i analiza mikroskopem elektronowym TEM wykazały nanokrystaliczną strukturę otrzymanych związków i ich jednofazowość.

YPS powstaje w postaci nieregularnych, cienkich płytek o różnych rozmiarach, jest krystaliczny, jednorodny, bez form amorficznych. Posiada widoczną aglomerację kryształitów.

Badania spektroskopowe pokazały, że otrzymane próbki wykazują szerokopasmową emisję Eu^{2+} , korzystną dla wysokiego współczynnika CRI. Emisja ta uzupełniona emisją z jonów Eu^{3+} lub $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ wykazuje barwę białą, która może być wygenerowana poprzez pobudzenie próbki diodą LED operującą w obszarze ultrafioletu. Właściwości spektroskopowe badanych próbek w połączeniu z niskotemperaturową metodą syntezy sprawiają, że badane materiały są konkurencyjnymi luminoforami światła białego.

Wykazano, że w krzemianie $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ można ustabilizować Eu^{2+} , a więc krzemiany nie zawierające dwuwartościowego kationu mogą być rozważane jako wydajne matryce luminoforów opartych na tym jonie.

LITERATURA

- [1] Ye S., Xiao F., Pan Y. X., Ma Y. Y., Zhang Q. Y., *Materials Science and Engineering R* 71 (2010) 1.
- [2] Justel T., *Luminescent Materials for Phosphor-Converted LED in Luminescence: from theory to applications* edited by Cees Ronda, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [3] Lee S. H. K. H. J., Kim K. P. and Yoo J. S., *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23 (2006) 669.
- [4] Kingsley J. J., Patil K. C., *Mater. Lett.* 6 (1998) 427.
- [5] Patil K. C., Aruna S. T., Ekambaram S., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 158.
- [6] Erdei S., Roy R., Harshe G., Juwhari H., Agarwal D., Ainger F. W., White W. B., *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 745.
- [7] Daldosso M., Sokolnicki J., Kępski L., Legendziewicz J. J., Speghini A., Bettinell M., *J. Lumin.* 122-123 (2007) 858.
- [8] Dorenbos P., *Lumin J.* 128 (2008) 578-582.
- [9] Singh V., Chakradhar R. P. S., Rao J. L., Ko I., Kwak H. Y., *Lumin J.* 130 (2010) 703-708.