



## Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne nanometrycznych proszków tlenku cyrkonu domieszkowanych jonami itru, europu i prazeodymu

ZYGMUNT MIERCZYK, GRZEGORZ KAŁDOŃSKI,  
JADWIGA MIERCZYK, WITOLD ŁOJKOWSKI<sup>1</sup>, JANUSZ D. FIDELUS<sup>1</sup>,  
AGNIESZKA OPALIŃSKA<sup>1</sup>

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

<sup>1</sup>Polska Akademia Nauk, Instytut Wysokich Ciśnień,  
01-142 Warszawa, Sokołowska 29/37

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badań materiałów luminescencyjnych na osnowie dwutlenku cyrkonu, domieszkowanych jonami itru, europu i prazeodymu, przeznaczonych do nowoczesnych półprzewodnikowych źródeł światła białego. Przeprowadzono pomiary charakterystyk wzbudzeniowo-emisyjnych i wyznaczono podstawowe parametry optyczne luminoforów.

**Słowa kluczowe:** spektrofluorymetria, fotoluminescencja, luminofory, półprzewodnikowe źródła światła białego, diody elektroluminescencyjne

### 1. Wstęp

Jedną z metod generowania światła widzialnego jest wykorzystanie luminoforów jako konwerterów promieniowania [1, 2], które posiadają zdolność pochłaniania energii świetlnej, a następnie emitowania jej w postaci światła widzialnego w wyniku stopniowego „uwalniania” zmagazynowanej energii. W ostatnich latach znaczny wysiłek naukowo-badawczy skierowany jest na opracowanie technologii nowej generacji luminoforów w oparciu o materiały nanocząsteczkowe domieszkowane jonami ziem rzadkich, np.:  $Ce^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ . Technologie te mają na celu połączenie właściwości optycznych lantanowców z korzystnym wpływem małych kryształitów na intensywność fotoluminescencji.

Luminofory wykazujące efekt fotoluminescencji dla celów użytkowych łączone są z innymi materiałami, w szczególności z tworzywami sztucznymi, i są szeroko stosowane w życiu codziennym, m.in. jako:

- diody LED,
- znaki i elementy bezpieczeństwa i ratownictwa,
- konwertery promieniowania do modułów fotowoltaicznych,
- elementy na tarcze zegarków,
- taśmy,
- farby i atramenty,
- wyświetlacze.

Poszukiwanie nowych materiałów luminescencyjnych zapewniających bardziej efektywną generację promieniowania przez luminofor oraz wydajną konwersję promieniowania do ściśle określonego zakresu widmowego jest głównym kierunkiem działania wielu zespołów ludzi [3]. Przede wszystkim zaś tych, które opracowują technologię syntez materiałów zaawansowanych, jakimi są luminescencyjne nano-proszki, oraz tych, które badają ich właściwości optyczne. Badania fotoluminescencji nanoproszków różnych materiałów oraz ich spieków, nanokrystalicznych, transparentnych ceramik, spotykają się z dużym zainteresowaniem środowiska naukowego na całym świecie.

Zwiększenie wydajności emisji promieniowania luminoforów wymaga zastosowania w materiale osnowy luminoforu odpowiedniej domieszki — centrum luminescencji charakteryzującego się szybkim przejściem międzykonfiguracyjnym. Intensywnie badany jest wpływ struktury matrycy krystalicznej i domieszki aktywnej oraz technologii otrzymywania luminoforów na charakterystyki widmowe, wzbudzeniowe i emisyjne nowych materiałów, mogących znaleźć zastosowanie jako fluorofory do diod LED przeznaczonych do systemów oświetleniowych nowej generacji [4, 5].

## 2. Materiały i metody pomiarowe

Istnieje szereg materiałów zdolnych do fotoluminescencji. Jednym z pierwszych jest nadal szeroko stosowany siarczek cynku z domieszką miedzi i kobaltu ( $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ). Znane są również nieorganiczne związki aluminium z różnymi domieszkami np.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  lub  $\text{Al}_2\text{O}_3$  domieszkowany głównie pierwiastkami ziem rzadkich. Prowadzone są prace badawcze również nad takimi materiałami jak:  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$  [6].

W pracy zbadano matryce cyrkonowe otrzymane w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN, w zespole badawczym nanomateriałów metodą syntezy HP-MW, w której zastosowano połączenie technik mikrofalowych i ciśnieniowych do syntez luminescencyjnych nanoproszków granatu itrowo-glinowego i tlenku cyrkonu IV, domieszkowanych jonami ziem rzadkich [6].

Proszki tlenku cyrkonu (IV) ( $ZrO_2$ ) należą do jednych z najintensywniej badanych materiałów. Zainteresowanie nanometrycznymi proszkami tlenku cyrkonu wynika z posiadanych przez niego właściwości. Jest przezroczysty w szerokim zakresie widma, trudno topliwy. Jego temperatura topnienia wynosi  $2715^\circ C$ , a temperatura wrzenia  $4300^\circ C$ . Poza tym  $ZrO_2$  jest bardzo odporny chemicznie. Rozpuszczalny jest jedynie w HF i gorących  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , HCl.  $ZrO_2$  ma szerokie pasmo wzbudzone ( $\sim 5,8$  eV  $\approx 212$  nm) i niski poziom drgań cieplnych sieci krystalicznej. Właściwości te powodują, że może on spełniać rolę odpowiedniej osnowy dla jonów ziem rzadkich.

Czysty  $ZrO_2$  w temperaturze pokojowej ma strukturę krystaliczną w układzie jednoskośnym, natomiast w temperaturze podwyższonej ulega transformacji do układu tetragonalnego i regularnego. W celu stabilizacji układu tetragonalnego (i/lub regularnego) do  $ZrO_2$  dodaje się np. MgO,  $Y_2O_3$ , CaO,  $Ce_2O_3$ .

Pośród dostępnych materiałów do badań wybrano następujące luminofory na osnowie dwutlenku cyrkonu  $ZrO_2$  domieszkowane jonami europu i itru lub praeodymu i itru:

- $ZrO_2:Y^{3+}$  (3%<sub>mol</sub>),  $Eu^{3+}$  (1,5%<sub>mol</sub>), synteza HP-MW 20 min/5,5 MPa, wysuszona w temperaturze pokojowej, następnie wygrzewana przez 30 minut w  $200^\circ C$ ,
- $ZrO_2:Y^{3+}$  (3%<sub>mol</sub>),  $Eu^{3+}$  (1,5%<sub>mol</sub>), synteza HP-MW 20 min/5,5 MPa, wysuszona w temperaturze pokojowej, następnie wygrzewana przez 30 minut w  $800^\circ C$ ,
- $ZrO_2:Pr^{3+}$  (0,4%<sub>mol</sub>), synteza HP-MW 35 min/6 MPa, wysuszona na powietrzu w temperaturze  $70^\circ C/24$  h, następnie wygrzewana do temperatury  $1200^\circ C$  z prędkością  $15^\circ C\ min^{-1}$  i przetrzymywana w niej przez 30 min,
- $ZrO_2:Y_2O_3$  (7%<sub>mol</sub>),  $Pr^{3+}$  (0,4%<sub>mol</sub>), synteza HP-MW 35 min/6 MPa, wysuszona na powietrzu w temperaturze  $70^\circ C/24$  h, następnie wygrzewana do temperatury  $1200^\circ C$  z prędkością  $15^\circ C\ min^{-1}$  i przetrzymywana w niej przez 30 min.

Parametry fizyczne badanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

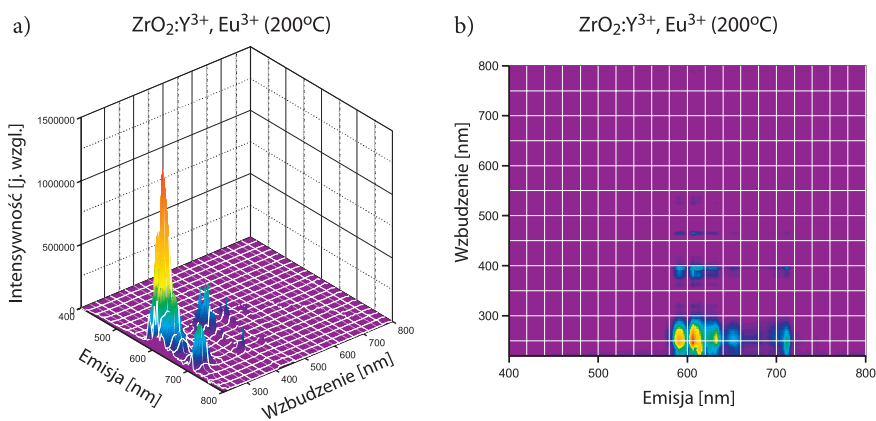
Parametry fizyczne badanych materiałów

Badana próbka	Powierzchnia właściwa	Gęstość	Wielkość ziarna
$ZrO_2:Y^{3+}$ (3% <sub>mol</sub> ), $Eu^{3+}$ (1,5% <sub>mol</sub> ), ( $200^\circ C$ )	100 m <sup>2</sup> /g	5,48 g/cm <sup>3</sup>	11 nm
$ZrO_2:Y^{3+}$ (3%), $Eu^{3+}$ (1,5%), ( $800^\circ C$ )	20 m <sup>2</sup> /g	5,7 g/cm <sup>3</sup>	54 nm
$ZrO_2:Pr^{3+}$ (0,4% <sub>mol</sub> ), ( $1200^\circ C$ )	–	6,0 g/cm <sup>3</sup>	< 100 nm (SEM)
$ZrO_2:Y_2O_3$ (7% <sub>mol</sub> ), $Pr^{3+}$ (0,4% <sub>mol</sub> ), ( $1200^\circ C$ )	–	5,9 g/cm <sup>3</sup>	< 100 nm (SEM)

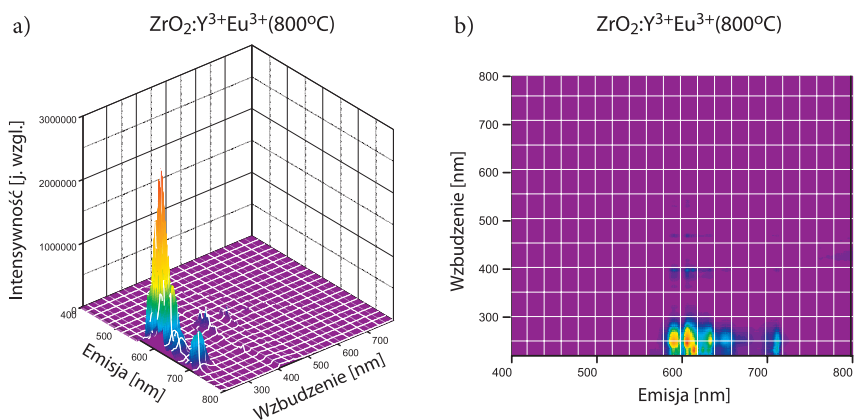
Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne badanych luminoforów wyznaczano w układzie pomiarowym ze spektrofluorymetrem Edinburgh Instruments FL900, w którym źródłem wzbudzającym fluorescencję jest lampa ksenonowa (450 W). Spektrometr może rejestrować widma w zakresie 200-1700 nm z rozdzielczością 0,1 nm.

### 3. Charakterystyki emisyjne luminoforów

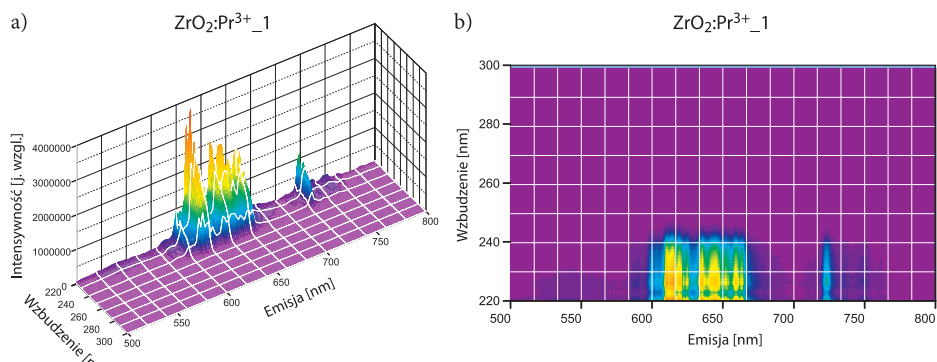
Na rysunkach 1-4 przedstawiono trójwymiarowe matryce wzbudzeniowo-emisyjne badanych luminoforów.



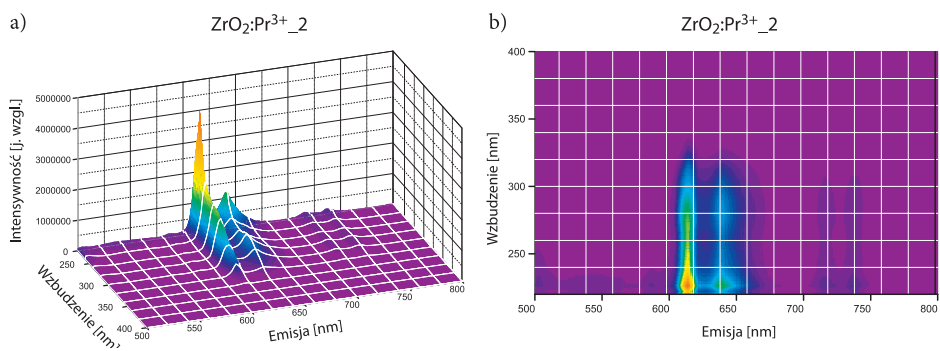
Rys. 1. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne ceramicznego  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (200°C): a) matryca 3D; b) mapa 2D



Rys. 2. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne ceramicznego  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  (800°C): a) matryca 3D; b) mapa 2D



Rys. 3. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne ceramicznego  $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$  (Próbka 1): a) matryca 3D; b) mapa 2D



Rys. 4. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne ceramicznego  $\text{ZrO}_2:\text{Pr}^{3+}$  (Próbka 2): a) matryca 3D; b) mapa 2D

#### 4. Analiza wyników

Rozkład widmowy promieniowania emitowanego przez luminofor, a w konsekwencji barwę świecenia można w znacznym stopniu kształtować poprzez jego odpowiedni skład chemiczny, strukturę krystaliczną, rozkład aerodispersyjny i technologię otrzymywania. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono wpływ struktury krystalicznej materiału i składu chemicznego badanych materiałów na intensywność natężenia luminescencji poszczególnych luminoforów. Materiały na osnowie dwutlenku cyrkonu domieszkowane itrem i europem najsilniej emitują światło po wzbudzeniu światłem nadfioletowym o długości fali 250 nm. Najwyższą intensywność luminescencji przy tym wzbudzeniu zaobserwowano dla materiału wygrzewanego w  $800^\circ\text{C}$ . Maksimum emisji ma miejsce przy długości fali 606 nm. Obie domieszkowane matryce cyrkonowe emitują fotony w dwóch charakterystycznych dla siebie pasmach, przy czym położenie poszczególnych maksimum luminescencji jest dla tych materiałów inne. Analizując otrzymane charakterystyki

widmowe, można uchwycić podobieństwa i różnice charakterystyk wzbudzeniowo-emisyjnych. Najistotniejsze z nich zawarto w tabeli 2.

TABELA 2  
Porównanie charakterystycznych długości fal wzbudzenia i emisji dla domieszkowanych matryc cyrkonowych wygrzewanych w różnych temperaturach

	ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> (200°C)	ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup> (800°C)
Zakres wzbudzenia [nm]	220-300	
	395 (wyraźna fluorescencja) 465 (bardzo niska intensywność luminescencji)	395 (bardzo niska intensywność luminescencji)
Zakres emisji [nm]	575-665 695-716	
Charakterystyczne maksima emisji fotonów [nm] (od najintensywniejszych)	λ <sub>EX</sub> = 245, λ <sub>EMmax</sub> = 606 λ <sub>EX</sub> = 245, λ <sub>EM</sub> = 590 λ <sub>EX</sub> = 235, λ <sub>EM</sub> = 614 λ <sub>EX</sub> = 240, λ <sub>EM</sub> = 632 λ <sub>EX</sub> = 250, λ <sub>EM</sub> = 712	λ <sub>EX</sub> = 250, λ <sub>EMmax</sub> = 606 λ <sub>EX</sub> = 230, λ <sub>EM</sub> = 612 λ <sub>EX</sub> = 250, λ <sub>EM</sub> = 590 λ <sub>EX</sub> = 250, λ <sub>EM</sub> = 634 λ <sub>EX</sub> = 206, λ <sub>EM</sub> = 712

W przypadku dwutlenku cyrkonu domieszkowanego praeodymem uzyskany efekt luminescencji był znacznie silniejszy niż dla materiału domieszkowanego itrem i europem. Najwyższą intensywność luminescencji zaobserwowano dla próbki ZrO<sub>2</sub>: Pr<sup>3+</sup>\_2 przy wzbudzeniu promieniowaniem 226 nm, przy którym emisja fotonów o długości fali 614 nm jest charakterystyczna dla obu próbek, co oznacza, że nie wpływają na nią różnice w technologii otrzymywania badanych matryc domieszkowanych praeodymem (tab. 2 i 3). Widmo świecącego luminoforu ZrO<sub>2</sub>: Pr<sup>3+</sup>\_1 jest bardzo bogate i składa się z wielu pasm emisji. Posiada również dodatkowy, charakterystyczny wąski obszar czerwonego świecenia (rys. 3), którego nie obserwujemy w przypadku próbki ZrO<sub>2</sub>: Pr<sup>3+</sup>\_2.

TABELA 3  
Porównanie charakterystycznych długości fal wzbudzenia i emisji dla domieszkowanych praeodymem matryc cyrkonowych otrzymanych różnymi technologiami

	ZrO <sub>2</sub> :Pr <sup>3+</sup> _1	ZrO <sub>2</sub> :Pr <sup>3+</sup> _2
Zakres wzbudzenia [nm]	220-245	220-320
Zakres emisji [nm]	600-665 720-735	610-660
Charakterystyczne maksima emisji fotonów [nm] (od najintensywniejszych)	Wiele linii emisyjnych λ <sub>EX</sub> = 220, λ <sub>EMmax</sub> = 614 λ <sub>EX</sub> = 226, λ <sub>EM</sub> = 614 λ <sub>EX</sub> = 226, λ <sub>EMmax</sub> = 611 λ <sub>EX</sub> = 220, λ <sub>EM</sub> = 724	Widmo gładkie λ <sub>EX</sub> = 226, λ <sub>EMmax</sub> = 614 λ <sub>EX</sub> = 226, λ <sub>EM</sub> = 641

## 5. Podsumowanie

Zasadniczym założeniem prowadzonych badań jest dostarczenie informacji służących do optymalizacji technologii otrzymywania nanoproszkowych, krystalicznych, domieszkowanych itrem, prazeodymem i europem matryc cyrkonowych w celu uzyskania materiału o jak największej wydajności emisji promieniowania w pasmach o pożądanym zakresie widmowych. Emisja światła białego jest procesem sumowania addytywnego podstawowych barw światła. W wyniku dodania barw: czerwonej, zielonej i niebieskiej (ang. *Red-Green-Blue*, RGB) o określonej intensywności, można uzyskać światło białe. Dlatego tak istotne jest poszukiwanie luminoforów, które emitują światło w ściśle określonych obszarach widma widzialnego, tj. 635 nm (R), 520 nm (G) i 465 nm (B). Zakres przedstawionych wyników dotyczy scharakteryzowania właściwości luminescencyjnych domieszkowanych matryc na osnowie dwutlenku cyrkonu przy pomocy widm emisji.

Trójwymiarowe charakterystyki posłużyły do porównania właściwości optycznych materiałów otrzymanych metodą HP-MW w różnych warunkach procesowych, a dokładna analiza widm fluorescencji pozwoliła odpowiedzieć na pytanie, jak technologia otrzymywania wpływa na zakresy wzbudzenia i intensywność emisji promieniowania badanych materiałów.

Artykuł wpłynął do redakcji 2.02.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2010 r.

### LITERATURA

- [1] Z. MIERCZYK, G. KAŁDOŃSKI, M. WŁODARSKI, M. KALISZEWSKI, J. MIERCZYK, *Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne materiałów luminescencyjnych domieszkowanych cerem i chromem*, Biul. WAT, 58, 4, Warszawa, 2009, 17-31.
- [2] Z. MIERCZYK, *Półprzewodnikowe źródła światła białego*, w monografii *Nowoczesne technologie dla budownictwa*, Wyd. Wojskowej Akademii Technicznej, Warszawa, 2007, 425-458.
- [3] Q. Y. ZHANG, X. Y. HUANG, *Recent progress in quantum cutting phosphors*, *Progress in Materials Science* 55, 2010, 353-427.
- [4] A. ZAKAUSKAS, M. S. SHUR, R. GASKA, *Introduction to Solid State Lightening*, John Wiley and Sons, Inc., 2002, 75-81.
- [5] Z. MIERCZYK, M. WŁODARSKI, M. KWAŚNY, J. MIERCZYK, *Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne luminoforów do półprzewodnikowych źródeł światła białego*, *Komunikaty 8 Sympozjum Techniki Laserowej*, 2006, 121-123.
- [6] J. D. FIDELUS, S. YATSUNENKO, M. GODLEWSKI, W. PASZKOWICZ, E. WERNER-MALENTO, W. ŁOJKOWSKI, *Relation between structural properties of Pr<sup>3+</sup>-doped yttria-stabilized zirconia nanopowders and their luminescence efficiency*, *Scripta Materialia* 61, 2009, 415-418.

Z. MIERCZYK, G. KAŁDOŃSKI, J. MIERCZYK,  
W. ŁOJKOWSKI, J. D. FIDELUS, A. OPALIŃSKA

**Excitation-emission characteristics of zirconium dioxide nanometric  
powders doped with yttrium, europium and praseodymium ions**

**Abstract.** In this paper we focus on high-impact luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals stabilized by  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . As a class of inorganic luminescent phosphor, wide-band gap  $\text{ZrO}_2$  has received considerable attention because of its utility for existing and future optoelectronic devices as a suitable host for rare-earth ions. In the article were gathered Exciting-emitting spectra of nanocrystals obtained by the hydrothermal microwave-driven process are presented. All investigated characteristics indicate the usability of studied materials as red luminescent phosphors.

**Keywords:** spectrofluorimetry, luminescence, phosphors, optical materials, nanopowders, semiconductor sources of white light