

УДК 546.284: 546.661: 535.37

**С. М. Левшов, И. П. Ковалевская, Н. П. Ефрюшина, З. Д. Клименко,
В. П. Доценко**Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Отдел химии лантанидов,
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина
e-mail: SSCLab@ukr.net**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТА
КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu^{2+}**

Проведен термодинамический анализ возможных химических процессов, протекающих в системе $\text{CaO}:\text{SiO}_2=3:2$. Установлены оптимальные условия получения твердых растворов замещения состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$. Показано, что эффективная люминесценция ионов Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ с максимумом при 625 нм создает предпосылки для использования этого материала в качестве люминофора для светоизлучающих диодов белого свечения.

Ключевые слова: силикаты ЩЗМ, европий, синтез, люминесценция.

Очевидные преимущества светоизлучающих диодов (СИД) белого свечения по сравнению с традиционными электрическими источниками света стимулируют поиск новых люминофоров, которые частично или полностью преобразуют электролюминесценцию (In,Ga)N-структур ($\lambda_{\text{em}} = 360\text{-}470$ нм) в видимый свет. Считается, что одним из наиболее эффективных излучателей для создания новых люминесцентных материалов для СИД являются ионы Eu^{2+} , характеризующиеся широкополосным свечением, обусловленным межконфигурационным переходом $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$. Влияние химического состава и кристаллической структуры соединения на спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu^{2+} послужило предметом многочисленных исследований, результаты которых систематизированы в обзорной работе [1].

Среди наиболее перспективных материалов для создания СИД важное место занимают активированные ионами Eu^{2+} силикаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), что обусловлено высокой эффективностью их люминесценции при возбуждении в области 360-470 нм и сравнительно слабо выраженным эффектом температурного тушения свечения вплоть до 450 К [2]. В работах [3-5] отмечена потенциальная возможность использования активированного ионами Eu^{2+} силиката состава $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ в качестве люминофора для создания СИД белого свечения. Получение люминесцентных материалов состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ осуществляются методом твердофазных реакций при температуре не менее 1300 °С, но даже в этом случае в зависимости от условий синтеза некоторые количества примесных фаз (CaSiO_3 , $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) могут быть обнаружены в конечных продуктах посредством рентгенофазового анализа (РФА) либо люминесцентной спектроскопии [3,5]. Сведения о спектрально-люминесцентных свойствах $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ имеют ограниченный характер, в частности, отсутствуют данные о результатах люминесцентных и кинетических измерений при низких температурах, что не позволяет сделать заключение о микроструктуре центров свечения Eu^{2+} в материалах состава $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$.

Силикат кальция состава $Ca_3Si_2O_7$ встречается в природе в виде минерала ранкинита, характеризующегося моноклинной кристаллической структурой и пространственной группой $P2_1/a(14)$. Результаты рентгеноструктурного исследования ранкинита, проведенного автором [6], указывают на присутствие в его структуре трех кристаллографически неэквивалентных позиций атомов кальция с координационным числом Ca^{2+} , равным 7. Полиэдры CaO_7 неэквивалентны и заметно искажены, о чем свидетельствуют средние значения межатомных расстояний $Ca-O$: $Ca1-O$ 2.49 ± 0.20 Å, $Ca2-O$ 2.42 ± 0.12 Å, $Ca3-O$ 2.47 ± 0.13 Å. Так как при формировании твердых растворов состава $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$ ионы Eu^{2+} изоморфно замещают ионы Ca^{2+} , следует ожидать формирования трех типов центров свечения Eu^{2+} в $Ca_3Si_2O_7$. Цель настоящей работы заключалась в оптимизации подходов к синтезу материалов состава $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$, а также в более детальном исследовании их спектрально-люминесцентных свойств.

Методика синтеза твердых растворов состава $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$.

Объектами исследования служили твердые растворы состава $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$ ($x = 0.0001-0.01$), полученные путем твердофазных реакций и золь-гель методом. Для получения объектов исследования методом твердофазного синтеза были использованы $CaCO_3$ (х.ч.), SiO_2 (аэросил А-300), H_3BO_3 (ч.д.а.). Активатор вводили в шихту в форме водного раствора $Eu(NO_3)_3$ известной концентрации. Содержание плавня H_3BO_3 в исходной шихте составляло 5.0 – 20.0 мол.%. Исходную шихту подвергали трехстадийной термической обработке при $1300^\circ C$ в течение 12 ч на воздухе. Для обеспечения восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} полученные на воздухе образцы подвергали дополнительной термической обработке при $900^\circ C$ в среде 5% $H_2-95\% N_2$ в течение 3 ч.

Для получения объектов исследования золь-гель методом в качестве исходных реагентов были использованы растворы $Ca(NO_3)_2$ (ч.д.а.), $Si(OC_2H_5)_4$ (х.ч.) и $Eu(NO_3)_3$ известной концентрации. Раствор, содержащий нитраты металлов и $Si(OC_2H_5)_4$ в стехиометрическом соотношении, выдерживали при $65 \pm 2^\circ C$ и pH 0-1 в течение 4-5 ч для обеспечения гелеобразования. Полученный гель высушивали при $80^\circ C$ до образования ксерогеля, который затем тщательно измельчали и подвергали двухстадийной термической обработке при $1300^\circ C$ в течение 8 ч на воздухе. Для обеспечения восстановления ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} полученные на воздухе образцы подвергали дополнительной термической обработке при $900^\circ C$ в среде 5% $H_2-95\% N_2$ в течение 3 ч.

Фазовый состав продуктов синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА), выполненном на дифрактометре ДРОН-0.5 (CuK_α -излучение). Регистрацию спектров возбуждения и люминесценции в ближней УФ- и видимой области спектра проводили на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) при температурах 77 и 293 К.

Результаты и их обсуждение

В системе $CaO - SiO_2$ существуют соединения $CaSiO_3$ ($CaO \cdot SiO_2$), $Ca_3Si_2O_7$ ($3CaO \cdot 2SiO_2$), Ca_2SiO_4 ($2CaO \cdot SiO_2$) и Ca_3SiO_5 ($3CaO \cdot SiO_2$). Известно, что первичным соединением, образующимся в системе $CaO - SiO_2$ вне зависимости от соотношения исходных компонентов, является Ca_2SiO_4 . Формирование соединений

иного химического состава в указанной системе термодинамически менее вероятно [7]. Для анализа химических процессов, протекающих в системе при соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ для избранной температуры синтеза $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1573 K), нами были проведены дополнительные термодинамические расчеты. В качестве источника необходимых термодинамических данных была использована работа [7]. Расчет изменения величины свободной энергии Гиббса системы $\Delta G_{1573, \text{p-ции}}^\circ$ при соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ в результате протекания химических процессов при 1573 K проводили по известным уравнениям:

$$\Delta H_{\text{T, p-ции}}^\circ = \Delta H_{298, \text{p-ции}}^\circ + \int_{298}^{1573} \Delta C_p dT \quad (1)$$

$$\Delta S_{\text{T, p-ции}}^\circ = \Delta S_{298, \text{p-ции}}^\circ + \int_{298}^{1573} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{T, p-ции}}^\circ = \Delta H_{\text{T, p-ции}}^\circ - T \Delta S_{\text{T, p-ции}}^\circ \quad (3)$$

где $\Delta H_{298, \text{p-ции}}^\circ$ и $\Delta H_{\text{T, p-ции}}^\circ$ – изменение энтальпии системы, вследствие химического превращения, при температуре 298 K и T , Дж/моль; $\Delta S_{298, \text{p-ции}}^\circ$ и $\Delta S_{\text{T, p-ции}}^\circ$ – изменение энтропии системы, вследствие химического превращения, при температуре 298 K и T , Дж/моль·К; ΔC_p – изменение изобарной теплоемкости системы, Дж/моль; $\Delta G_{\text{T, p-ции}}^\circ$ – изменение свободной энергии Гиббса системы, вследствие химического превращения, при температуре T , Дж/моль.

В рассматриваемой системе возможно протекание следующих химических реакций:

- 1) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \alpha\text{-CaSiO}_3 + \frac{1}{2} \text{CaO}$;
- 2) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$;
- 3) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{CaO} + \frac{1}{2} \text{SiO}_2$;
- 4) $\frac{3}{2} \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \frac{1}{2} \text{Ca}_3\text{SiO}_5 + \frac{1}{2} \text{SiO}_2$.

Расчетные значения величин $\Delta H_{1573, \text{p-ции}}^\circ$, $\Delta S_{1573, \text{p-ции}}^\circ$ и $\Delta G_{1573, \text{p-ции}}^\circ$ для указанных выше реакций приведены в таблице 1.

Видно, что наиболее термодинамически вероятной является химическая реакция (3), приводящая к образованию $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. При дальнейшем обжиге полученной по реакции (3) шихты можно ожидать протекания следующих процессов, потенциально приводящих к образованию $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$:

- 5) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$;
- 6) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-CaSiO}_3$;
- 7) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-CaSiO}_3 = \text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$.

Таблица 1

Расчетные значения ΔH°_T , ΔS°_T и ΔG°_T для химических процессов, протекающих в системе при соотношении исходных компонентов $CaO:SiO_2 = 3:2$ при $T = 1573$ К (1300°C)

| Реакция | $\Delta H^\circ_{1573, p-ших}$, кДж/моль | $\Delta S^\circ_{1573, p-ших}$, Дж/моль·К | $\Delta G^\circ_{1573, p-ших}$, Дж/моль |
|---------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| 1 | -94.66 | -1.38 | -92.49 |
| 2 | -110.20 | -5.08 | -102.21 |
| 3 | -124.67 | 10.45 | -141.11 |
| 4 | -108.92 | 15.19 | -132.81 |
| 5 | -95.72 | -20.63 | -63.27 |
| 6 | -94.66 | -1.38 | -92.49 |
| 7 | -1.06 | -19.22 | +29.17 |

Приведенные в табл. 1 данные указывают, что образование $Ca_3Si_2O_7$ возможно только в результате реакции (5) и требует значительных энергетических затрат. С учетом этого нами была предпринята попытка устранения кинетических барьеров на пути образования $Ca_3Si_2O_7$ путем применения плавня и посредством проведения синтеза целевого соединения золь-гель методом.

Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при температуре 1300°C и различной длительности термической обработки, приведены на рис. 1. Видно, что рентгенограмма продукта обжига, полученного с использованием H_3BO_3 в течение 8 ч (рис. 1б), содержит рефлексы фаз $Ca_3Si_2O_7$ и $\beta-Ca_2SiO_4$, что соответствует результатам термодинамической оценки (см. табл. 1). Последние отсутствуют на дифрактограммах образцов при увеличении длительности обжига до 12 ч. На основании результатов РФА и измерений интегральной интенсивности люминесценции $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$ установлено, что оптимальное содержание H_3BO_3 в исходной шихте составляет 20.0 мол. %.

Согласно данным РФА на первом этапе синтеза $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$ золь-гель методом происходит формирование $\beta-Ca_2SiO_4$ с незначительным содержанием $Ca_3Si_2O_7$. При этом профиль соответствующих рентгеновских дифрактограмм оказался идентичен дифрактограмме, приведенной на рис. 1б. Полное превращение $\beta-Ca_2SiO_4$ в $Ca_3Si_2O_7$ наблюдается при увеличении длительности обжига реакционной смеси до 8 ч. Очевидно, что применение золь-гель метода к синтезу люминесцентных материалов на основе $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$, позволяет сократить время термической обработки и не требует применения посторонних веществ в качестве плавня.

Образцы, полученные путем твердофазных реакций и золь-гель методом, обладают идентичными спектрально-люминесцентными свойствами. Как видно из рис. 2, спектры люминесценции $Ca_{3(1-x)}Eu_{3x}Si_2O_7$ при 293 К представляют собой полосу в области 500-800 нм с полушириной $\delta = 3495$ см⁻¹ и максимумом при 625 нм, которая, очевидно, обусловлена электронными переходами $4f^65d^1(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^75d^0$ в ионах Eu^{2+} [1,5].

При понижении температуры до 77 К полоса люминесценции сужается ($\delta = 2670$ см⁻¹), а ее максимум смещается в длинноволновую сторону до 645 нм. Наблюдаемое смещение максимума полосы люминесценции при понижении

температуры может быть обусловлено двумя причинами: неэквивалентностью центров свечения Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, а также уменьшением заселенности высоколежащих компонент $4f^65d^1$ -конфигурации иона Eu^{2+} . Можно полагать, что чрезвычайно длинноволновое положение максимума полосы люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ по сравнению с типичными для оксидных соединений ЩЗМ ($\lambda_{\text{max}} = 380\text{-}460$ нм, [1]) обусловлено сильной искаженностью полиэдров EuO_7 , а также природой координирующего аниона $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$.

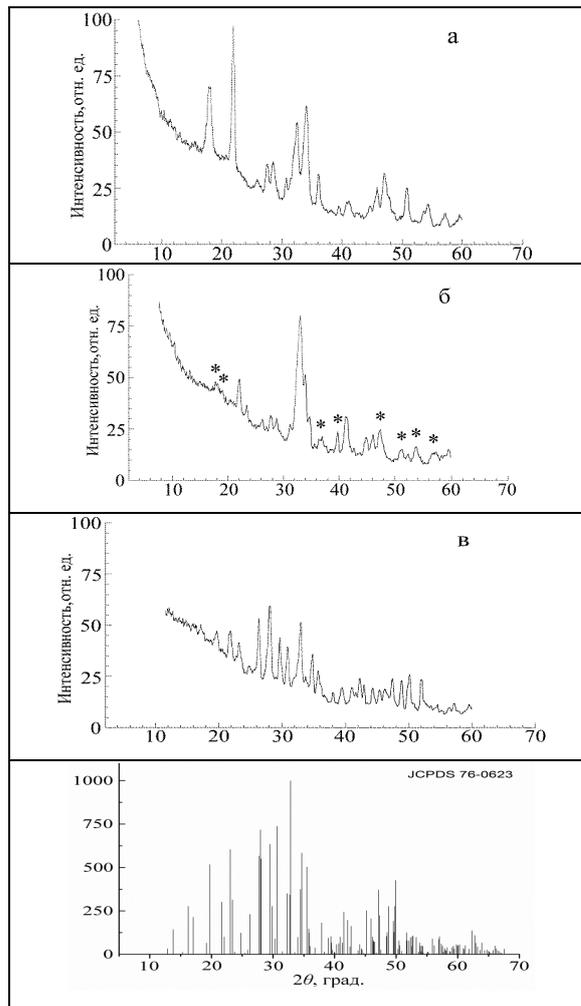


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных с использованием в качестве плавня H_3BO_3 при температуре 1300°C , при соотношении исходных компонентов $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ и длительности термической обработки на воздухе:

а) 4 ч; б) 8 ч; в) 12 ч

* – характеристичные рефлексы $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

В спектрах возбуждения этой люминесценции, представленных на рис. 3, наблюдается ряд широких перекрывающихся полос в области 250-550 нм, обусловленных переходами $4f^75d^0 \rightarrow 4f^65d^1$ в ионах Eu^{2+} .

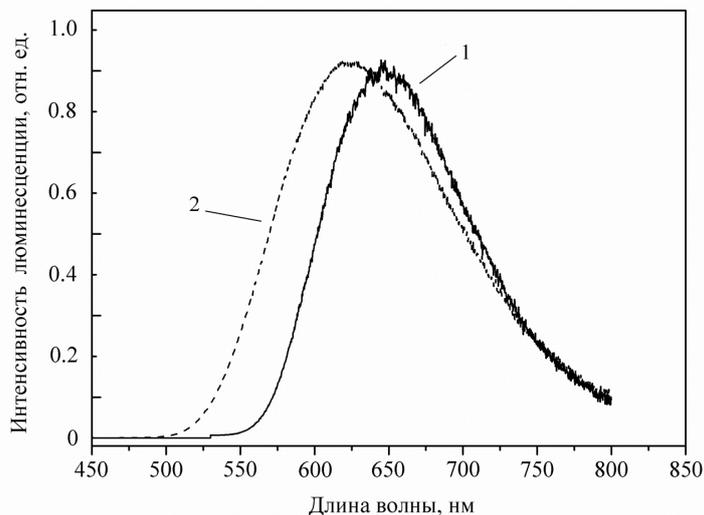


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции $Ca_{2.985}Eu^{2+}_{0.015}Si_2O_7$ при 77 К (1), 293 К (2) и $\lambda_{exc} = 440$ нм

При 293 К максимумы наиболее интенсивных из них находятся при 345 и ~ 480 нм. Эффективная люминесценция $Ca_{3(1-x)}Eu_xSi_2O_7$ при возбуждении в области излучения диодов (In,Ga)N ($\lambda_{em} = 360-470$ нм) создает предпосылки для использования этого материала в качестве люминофора для создания светоизлучающих диодов белого свечения.

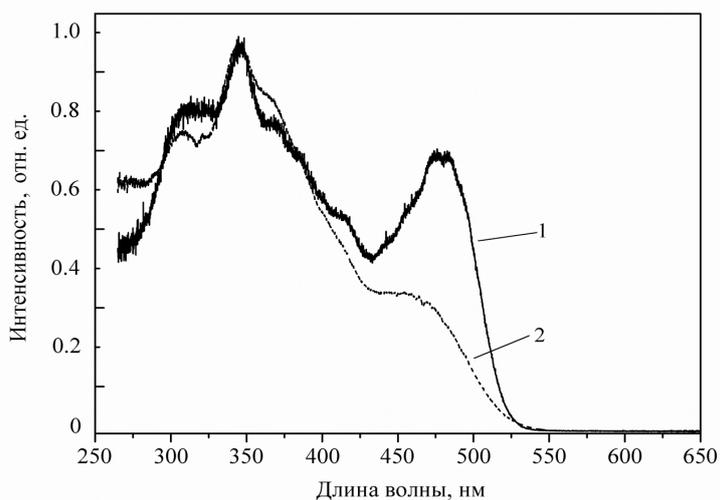


Рис. 3. Нормированные спектры возбуждения люминесценции $Ca_{2.985}Eu^{2+}_{0.015}Si_2O_7$ при 77 К (1), 293 К (2) для $\lambda_{em} = 660$ нм

Как видно из рис. 3, понижение температуры сопровождается некоторыми изменениями в спектре возбуждения люминесценции, наиболее отчетливым из которых является существенное увеличение относительной интенсивности полосы с максимумом при 480 нм. Это можно объяснить суперпозиционным характером полосы люминесценции ионов Eu^{2+} , занимающих три неэквивалентные кристаллографические позиции в структуре $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Вследствие существенного перекрытия полос люминесценции и возбуждения этих центров Eu^{2+} они не могли быть разделены спектрально в наших экспериментах. Анализ кинетики люминесценции показал, что кривые затухания для различных точек контура полосы люминесценции близки к одноэкспоненциальным и могут быть охарактеризованы временными константами (τ), равными $\tau = 3.342 \pm 0.060$ и 2.618 ± 0.042 мкс при 77 и 293 К, соответственно. Указанные значения τ являются близкими к типичным для ионов Eu^{2+} в неорганических кристаллах [8].

Таким образом, методом термодинамического анализа установлено, что наиболее вероятным процессом, протекающим в системе $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$ при 1573 К, является образование $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Формирование индивидуального $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ в указанной системе возможно лишь при условии интенсификации процессов массопереноса. Чрезвычайно длинноволновое положение максимума полосы люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 625$ нм) позволяет рассматривать $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Si}_2\text{O}_7$ в качестве перспективного люминофора для создания СИД белого свечения.

Литература

1. Dorenbos P. Energy of the first $4f \rightarrow 4f^6 5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds // J. Lumin. – 2003. – Vol. 104. – P. 239-260.
2. Toda K., Kawakami Y., Kousaka S., Ito Y., Komeno A., Uematsu K., Sato M. New silicate phosphors for a white LED // IEICE Trans. Electron. – 2006. – Vol. E89-C, № 10. – P. 1406-1412.
3. Qian F., Fu R., Agathopoulos S., Gu X., Song X. Synthesis and luminescence properties of a broad-band red phosphor $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ for warm white light-emitting diodes // J. Lumin. – 2012. – Vol. 132. – P. 71-75.
4. Zhang X., Lu Z., Meng F., Lu F., Hu L., Xu X., Tang C. A yellow-emitting $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LEDs // Mater. Sci. – 2012. – V. 66. – P. 16-18.
5. Nakanishi T., Tanabe S. Preparation and luminescent properties of Eu^{2+} -activated glass ceramic phosphor precipitated with $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ // Phys. Status Solidi A – 2009. – Vol. 206, № 5. – P. 919-922.
6. Kusachi I. The structure of rankinite // Miner. J. – 1975. – V. 8, № 1. – P. 38-47.
7. Бабушкин Б. И., Мамеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов – М.: СтройИздат., 1986. – 371 с.
8. Poort S. H. M., Meyerink A., Blasse G. Lifetime measurements in Eu^{2+} -doped host lattices // J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – Vol. 9. – P. 1451-1456.

С. М. Левшов, І. П. Ковалевська, Н. П. Єфрюшина, З. Д. Клименко,

В. П. Доценко

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,

Відділ хімії лантанідів,

Люстдорфська дорога 86, Одеса, 65080, Україна

e-mail: SSCLab@ukr.net

СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИЛІКАТУ КАЛЬЦІЮ $Ca_3Si_2O_7$, АКТИВОВАНОГО ІОНАМИ Eu^{2+}

Резюме

Проведено термодинамічний аналіз можливих хімічних процесів, що відбуваються в системі $CaO:SiO_2=3:2$. Встановлено оптимальні умови отримання твердих розчинів заміщення складу $Ca_{3(1-x)}Eu_xSi_2O_7$. Показано, що ефективна люмінесценція іонів Eu^{2+} в $Ca_3Si_2O_7$ з максимумом при 625 нм створює передумови для використання цього матеріалу в якості люмінофору для світлодіодів білого світлення.

Ключові слова: силікати ЛЗМ, європій, синтез, люмінесценція.

S. M. Levshov, I. P. Kovalevskaya, N. P. Efryushina, Z. D. Klimenko,

V. P. Dotsenko

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Department of Chemistry of Lanthanides,

Lustdorskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

e-mail: SSCLab@ukr.net

SYNTHESIS AND LUMINESCENT INVESTIGATION ON THE CALCIUM SILICATE $Ca_3Si_2O_7$, ACTIVATED WITH Eu^{2+} IONS

Summary

The thermodynamic analysis of possible chemical processes occurring in the system $CaO:SiO_2=3:2$ was carried out. Optimized conditions for the preparation $Ca_{3(1-x)}Eu_xSi_2O_7$ firm solutions have been determined. It was shown that the effective luminescence of Eu^{2+} ions in $Ca_3Si_2O_7$ with a maximum at 625 nm creates pre-conditions for the use of this material as a phosphor for white light-emitting diodes.

Key words: silicates of the alkaline-earth metals, Europium, synthesis, luminescence.

Стаття надійшла до редакції 19.02.12