

ОДНОЭТАПНЫЙ МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ СМЕСЕВОГО ЛЮМИНОФОРА ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

© 2021 г. М. В. Кескина^{1, 2, *}, М. А. Еремеева², М. М. Сычёв^{1, 2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: keskinova88@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2021 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Разработан одноэтапный метод синтеза смешанного люминофора $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ в микроволновой печи. Изучен фазовый состав и спектрально-яркостные свойства люминофоров в зависимости от условий синтеза. Определены оптимальные условия синтеза люминофоров в микроволновой печи: 750°C, 10 мин. Люминофор, синтезированный в оптимальных условиях, обладает широким спектром свечения, закрывающим всю видимую область, что обеспечивает высокий индекс цветопередачи и теплый белый цвет свечения источника света на его основе.

Ключевые слова: силикатные люминофоры, микроволновый синтез, европий

DOI: 10.31857/S0132665121040119

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной задачей является производство экономичных источников света на основе светодиодов. При этом важно обеспечивать достоверность восприятия цветовых характеристик объектов, освещенных данным источником белого света (повышения индекса цветопередачи). Индекс цветопередачи тем выше, чем больше спектр излучения источника совпадает со спектром солнца. Люминофоров с подобным спектром не существует, поэтому приходится использовать смеси люминофоров, каждый из которых излучает в определенной области спектра. В связи с этим представляет интерес разработка энергоэффективных методов синтеза, позволяющих за один этап получить смесь люминофоров, обеспечивающих высокий индекс цветопередачи.

Интерес представляют силикатные и хлорсиликатные люминофоры, легированные ионами Eu^{2+} . Они обладают высокой химической и термической стабильностью, долговечностью и способностью образовывать широкий спектр твердых растворов. Кроме того, имеют высокий квантовый выход и интенсивность излучения [1–5]. Для их синтеза можно использовать одинаковый набор исходных реагентов, что открывает возможность одновременно синтезировать несколько люминофоров в одном цикле.

В частности, люминофор $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ является широко изученным [1–3]. Первоначально он исследовался для применения в ртутных газоразрядных лампах [3]. Ши-

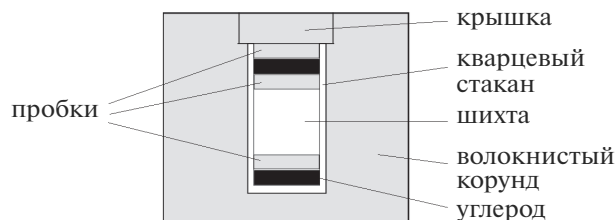


Рис. 1. Контейнер для синтеза люминофоров.

роко исследовался на предмет генерации белого света с помощью светодиодов ближнего УФ-диапазона [1, 2], однако его люминесценция имеет зеленый цвет.

Большой интерес представляют люминофоры $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$. При добавлении иона галогена в силикатную основу, наблюдается сдвиг спектров возбуждения и люминесценции в сторону больших длин волн благодаря координационному эффекту иона галогена. Усиливается расщепление кристаллического поля вокруг ионов Eu^{2+} . Хлорсиликаты синтезируются при более низких температурах по сравнению с силикатами и они химически и термически стабильны, что делает их перспективными материалами для основы люминофоров [4, 5].

Комбинируя эти люминофоры можно получать источники света с широким спектром излучения.

Обычно силикатные люминофоры синтезируются в муфельной печи под слоем угля [6] или в атмосфере водорода [7]. Как показано в наших работах [8, 9], перспективным является метод микроволнового синтеза, так как он обладает рядом преимуществ: меньшие временные, температурные и энергетические затраты при синтезе и высокие показатели люминесценции синтезируемых образцов. Актуальной задачей является определение оптимальных условий синтеза в микроволновой печи для получения люминофоров с оптимальным комплексом свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихта для синтеза была приготовлена с использованием метода твердофазового смешения исходных порошков. Были использованы реагенты аналитической чистоты. Порошки SiO_2 , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Eu_2O_3 предварительно измельчали в ступке и гомогенизировали в барабанном смесителе в течение 4 ч.

Синтез люминофоров был выполнен в микроволновой печи с рабочей частотой 2.45 ГГц. Для преобразования Eu^{3+} в Eu^{2+} , в системе обеспечивались восстановительные условия путем упаковки шихты между слоями углерода (рис. 1).

В синтезируемом люминофоре присутствовал избыток хлорида, который отмывали после синтеза. Использовали систему, состоящую из воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Порошок люминофора, предварительно диспергированный в воде, пропускали через систему, в которой был установлен бумажный фильтр, промывали дополнительным количеством дистиллированной воды. После промывки фильтр с находящимся на нем осадком переносили в чашку Петри и помещали в сушильный шкаф на 1–2 ч при температуре 120°C.

Рентгенофазовый анализ образцов после отмывки и сушки при 120°C проводили при на дифрактометре RIGAKU SmartLab3 с медной анодной трубкой (длина волны 1.5418 Å) в Инжиниринговом центре СПбГТИ(ТУ). Для расшифровки полученных дифрактограмм использовали программу SearchMatch и картотеку ICDD PDF. Спек-

Таблица 1. Процентное соотношение фаз Sr_2SiO_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ в синтезируемых образцах (после отмытки)

| Условия синтеза | Sr_2SiO_4 , мас. % | $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$, мас. % | $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$, мас. % |
|-----------------|------------------------------------|--|---|
| 10 мин, 650°C | 42 | 32 | 26 |
| 10 мин, 700°C | 45 | 34 | 21 |
| 10 мин, 750°C | 40 | 33 | 27 |
| 5 мин, 700°C | 32 | 35 | 33 |
| 15 мин, 700°C | 26 | 38 | 36 |

тры фотолюминесценции измеряли с помощью спектрофлуориметра AvaSpec-3648 при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{ex}} = 376$ нм. Яркость измеряли с помощью яркомера IL 1700. Для люминофоров, синтезированных в течении 10 мин при разной температуре, рассчитывались координаты цветности в программе RGB с использованием спектров фотолюминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показал рентгенофазовый анализ (рис. 2), использование предложенного состава шихты позволяет за один этап получить смесь люминофоров, активированных европием.

Синтезированные силикатные люминофоры содержат фазы Sr_2SiO_4 (карточка 24-1231), $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ (48-827), $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ (43-85), а так же примесь исходного SrCl_2 (6-537). Соотношение фаз Sr_2SiO_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ представлено в табл. 1.

При увеличении температуры синтеза фазовые изменения незначительны. Выход фазы $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ варьируется в пределах 1–2%. Наибольший выход фазы Sr_2SiO_4 наблюдается при температуре синтеза 700°C, при этом выход фазы $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$, наоборот, минимальный.

При увеличении времени синтеза с 5 до 10 мин при температуре 700°C выход фазы Sr_2SiO_4 возрастает (на 13%), тогда как выход фаз $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$, наоборот, снижается. Преимущественное образование фазы Sr_2SiO_4 связано с тем, что она оказывается более устойчива в данных условиях синтеза по сравнению с фазами хлорсиликатов. По-видимому, это связано с более активным и преимущественным встраиванием атомов Sr в решетку силикатной матрицы по сравнению с ионами Cl^- .

При дальнейшем увеличении времени происходит сильное уменьшение процентного содержания фазы Sr_2SiO_4 в образцах (в 1.7 раз) и увеличение выхода $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ и $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$. Сильный рост выхода фазы хлорсиликатов при более длительном времени синтеза можно связать с более активным взаимодействием кристаллогидрата хлорида стронция с микроволновым излучением в реакционном объеме, что приводит к его более полному плавлению и участию в процессе синтеза.

Спектры фотолюминесценции люминофоров, синтезированных при разных температурах и времени синтеза разложены на составляющие полосы (рис. 3а) [1, 4, 5, 10, 11].

В результате синтеза получили смешанной люминофор с люминесценцией во всей видимой области, причем он гораздо в большей степени соответствует спектру солнечного света по сравнению с белым светодиодом с использованием Yag:Ce, наиболее распространенным на сегодняшний день (рис. 3б).

На рис. 4а показаны спектры фотолюминесценции люминофоров в зависимости от температуры синтеза. Наибольшую относительную интенсивность во всех спектрах имеет полоса при 560 нм, которая относится к $5d-4f$ переходам ионов Eu^{2+} , занимаю-

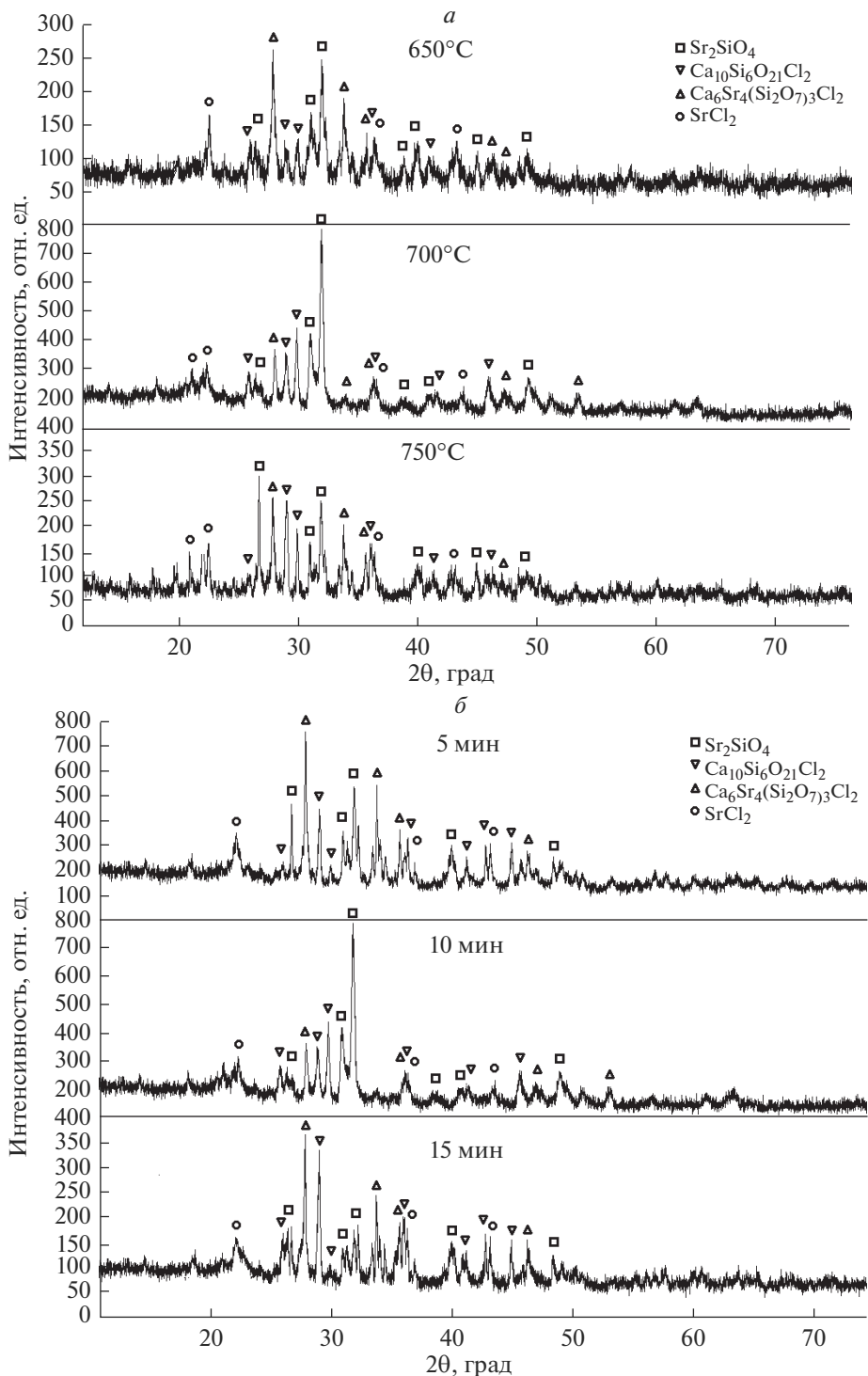


Рис. 2. Дифрактограммы люминофоров, синтезированных: в течение 10 мин и разной температуре синтеза (а), при температуре 700°C и разным времени синтеза (б).

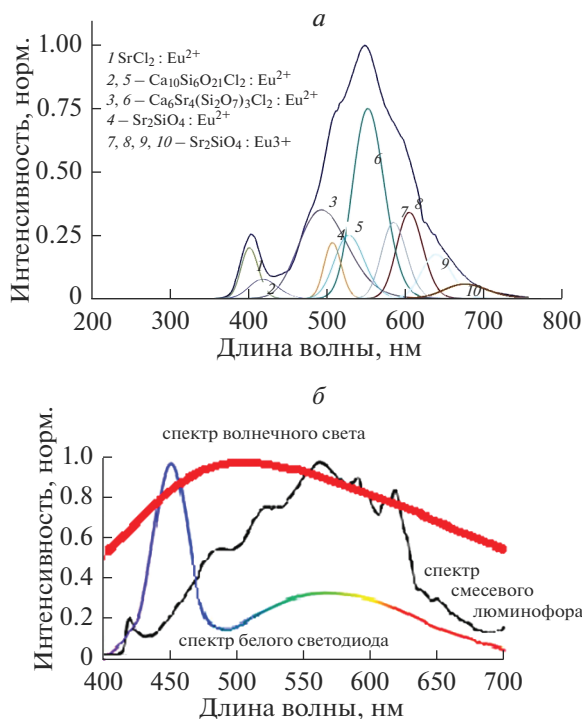


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции люминофора, синтезированного при 750°C в течение 10 мин (а), сравнение спектров фотолюминесценции (б).

щих 7-координированное положение в кристаллической решетке $\text{Ca}_6\text{Sr}_4\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$. При увеличении температуры синтеза наблюдается относительный рост “плеч” слева (490 и 520 нм) и справа (590 и 618 нм). Рост “плеч” слева, вероятно, происходит за счет улучшения кристалличности и роста среднего размера ОКР фаз Sr_2SiO_4 и $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ при большей температуре синтеза (табл. 2).

Рост “плеч” справа происходит за счет окисления части ионов Eu^{2+} до Eu^{3+} при возрастании температуры. Из табл. 3 видно, что при увеличении температуры процентное содержание Eu^{3+} увеличивается.

Спектры люминофоров, синтезированных в течение 5 и 10 мин (рис. 4б) имеют почти одинаковую форму. Это связано с незначительным изменением фазового состава образцов, синтезируемых в данных условиях, и внедрением ионов Eu^{2+} в одинаковые

Таблица 2. Средний размер ОКР разных фаз в смешанном люминофоре

| Условия синтеза | Sr_2SiO_4 , нм | $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$, нм | $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$, нм |
|-----------------|--------------------------------|--|---|
| 10 мин, 650°C | 17 | 46 | 37 |
| 10 мин, 700°C | 19 | 34 | 36 |
| 10 мин, 750°C | 25 | 34 | 42 |
| 5 мин, 700°C | 15 | 49 | 42 |
| 15 мин, 700°C | 15 | 41 | 54 |

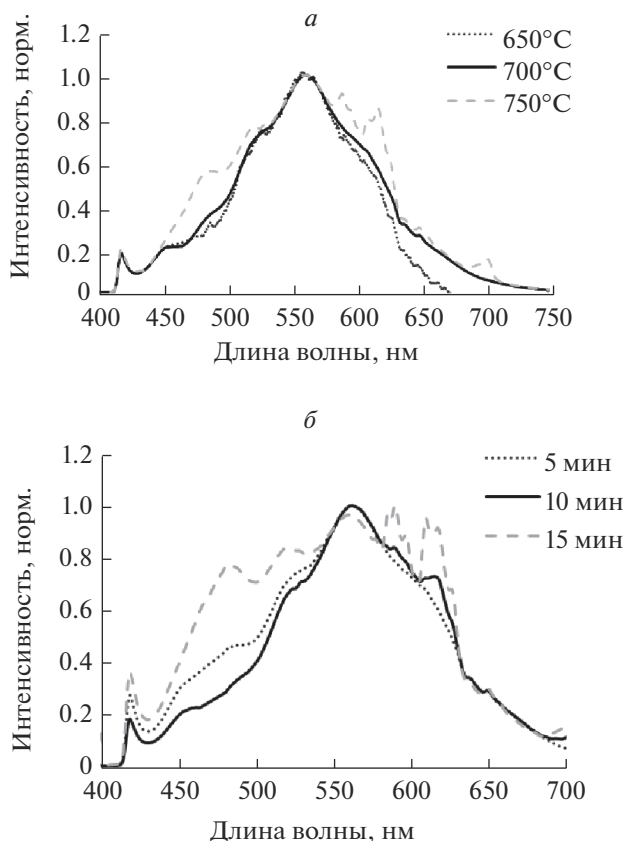


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции люминофоров (после отмывки): в зависимости от температуры синтеза (время синтеза – 10 мин) (а), в зависимости от времени синтеза (температура синтеза – 700°C) (б).

положения решеток синтезируемых фаз. В спектре образца, полученного при 15 мин синтеза, полосы при 490, 520, 560, 590 и 618 нм наиболее интенсивны. Характер изменения полос в спектре при увеличении времени синтеза аналогичен описанному выше характеру изменения спектра при увеличении температуры синтеза.

Оптимальное сочетание интенсивности люминесценции и индекса цветопередачи обеспечивают условия синтеза: 10 мин, 750°C.

Из табл. 3 видно, что наибольшую интенсивность имеют люминофоры, синтезированные при 700°C. Рост интенсивности при увеличении температуры от 650 до 700°C и времени от 5 до 10 мин связан с усилением электродиффузионного переноса массы под действием СВЧ излучения и, в следствие этого, лучшим внедрением ионов Eu^{2+} в узлы кристаллических решеток основы синтезированного люминофора. Уменьшение интенсивности при дальнейшем увеличении температуры (от 700 до 750°C) и времени синтеза (10–15 мин) связано, с изменением фазового состава люминофора.

Цветовые координаты люминофоров, синтезированных при разной температуре синтеза, показаны на рис. 5.

Из рисунка видно, что образцы, синтезированные при 650°C в течение 10 мин, характеризуются желтым цветом свечения, тогда как люминофоры, полученные при 700

Таблица 3. Спектральные характеристики образцов

| Основные характеристики | Условия синтеза | | | | |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | 10 мин, 650°C | 10 мин, 700°C | 10 мин, 750°C | 5 мин, 700°C | 15 мин, 700°C |
| Полуширина, нм | 100 | 120 | 152 | 110 | 220 |
| Интенсивность, отн. ед. | 1746 | 3255 | 3010 | 935 | 2339 |
| Коррелированная цветовая температура, К | 3831 | 3649 | 3703 | 3719 | 5156 |
| Цветовые координаты | $x = 0.404$ $y = 0.443$ | $x = 0.419$ $y = 0.461$ | $x = 0.401$ $y = 0.408$ | $x = 0.405$ $y = 0.426$ | $x = 0.34$ $y = 0.319$ |
| Индекс цветопередачи | 77 | 74 | 83 | 79 | 91 |
| Процент Eu^{3+} , мол. % | 15 | 23 | 32 | 20 | 27 |

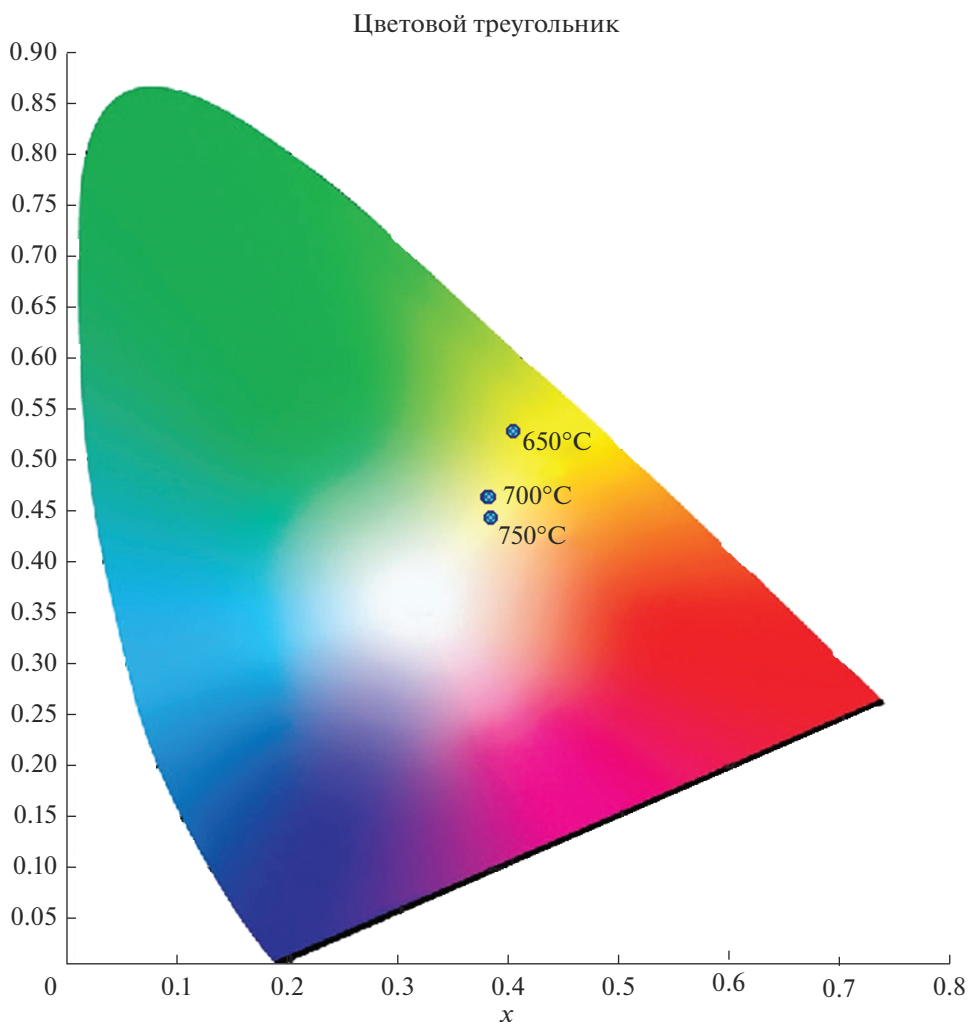


Рис. 5. Цветовые характеристики люминофоров в зависимости от температуры синтеза.

и 750°C в течение 10 мин, обладают теплым белым свечением, благоприятным для домашнего освещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан одноэтапный метод синтеза смесового люминофора $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ с использованием микроволнового нагрева. В ходе работы были оптимизированы условия синтеза силикатных люминофоров, активированных Eu^{2+} , в микроволновой печи. Определено, что оптимальными условиями синтеза являются температура – 750°C, время – 10 мин. Люминофор, синтезированный в оптимальных условиях, обладает широким спектром свечения, закрывающим всю видимую область, что обеспечивает высокий индекс цветопередачи и теплый белый цвет свечения источника света на его основе.

Работа выполнена при поддержке госзадания АААА-А19-119022290092-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park J.K., Choi K.J., Kim C.H., Park H.D., Choi S.Y. Optical Properties of Eu^{2+} -Activated Sr_2SiO_4 Phosphor for Light-Emitting Diodes // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004. V. 7. № 5. P. H15–H17.
2. Kim J.S., Jeon P.E., Choi J.C., Park H.L. Emission color variation of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (M = Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode // *Solid State Communications*. 2005. P. 187–190.
3. Barry T.L. Fluorescence of Eu^{2+} activated phase in binary alkaline earth orthosilicate systems // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. № 11. P. 1181.
4. Wang J., Qin L., Huang Y., Wei D., Seo H.J. Color centers and dynamic emission of Eu^{2+} ion doped halosilicate $\text{Ca}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2$ // *Applied Physics*. 2014. V. 115A. P. 1215–1221.
5. Li Z., Gao S., Chen X., Yu Q. Synthesis and luminescence properties of green phosphors $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ for white light emitting diodes // *J. Luminescence*. 2012. V. 132. P. 1497–1500.
6. Xia Z., Sun J., Laamanen T. Luminescence of Eu^{2+} in alkali earth chlorosilicate phosphor and their color-tunable properties // *Optical Materials*. 2006. V. 28. P. 524–529.
7. Sasaki Y., Daicho H., Auyagi S., Sawa H. Phosphor and light-emitting device. US Patent № 0256222. 2012.
8. Keskinova M.V., Ogurtsov K.A., Sychov M.M., Kolobkova E.V., Turkin I.A., Nakanishi Y., Hara K. Synthesis of chlorine-silicate phosphors for white light-emitting diodes // *Advanced Materials Research*. 2015. V. 1117. P. 48–51.
9. Turkin I.A., Keskinova M.V., Sychov M.M., Ogurtsov K.A., Hara K., Nakanishi Y., Shilova O.A. Microwave Synthesis of Eu-doped Silicate Phosphors // *JJAP Conf. Proc.* 2016. P. 0111081–0111086.
10. Voloshinovskii A.S., Pushak A.S., Vistovskyy V.V., Myagkota S.V., Demkiv T.M., Antonyak O.T., Dacyuk J.R., Savchyn P.V. Luminescence properties of SrCl_2 -Eu microcrystals embedded in NaCl host // *Funct. Mater.* 2010. V. 17. № 3. P. 294–299.
11. Hongli Liu, Yuying Hao, Hua Wang, Junfu Zhao, Ping Huang, Bingshe Xu Luminescent properties of R^{2+} doped $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R}^{2+} = \text{Li}^{2+}, \text{Na}^{+}$ and K^{+}) red-emitting phosphors for white LEDs // *J. Luminescence*. 2011. V. 131. P. 2422–2426.