

УДК 546.284.42.661:535.37

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu^{2+}

Левшов С.М., Березовская И.В., Доценко В.П.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
65080, Одесса, ул. Люстдорфская дорога, 86; e-mail: ssclab@ukr.net*

Очевидные преимущества светоизлучающих диодов (СИД) белого свечения по сравнению с традиционным электрическими источниками света стимулируют поиск новых люминофоров, которые частично или полностью преобразуют электролюминесценцию (In,Ga)N-структур (360–470 нм) в видимый свет. Одним из наиболее эффективных излучателей для создания новых люминесцентных материалов для СИД являются ионы Eu^{2+} , обладающие широкополосным свечением, обусловленным межконфигурационным переходом $4f^65d \rightarrow 4f^7$. Среди наиболее перспективных материалов для создания СИД белого свечения важное место занимают активированные ионами Eu^{2+} силикаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), что вызвано высокой эффективностью их люминесценции при возбуждении в области 360–470 нм и сравнительно слабо выраженным эффектом температурного тушения свечения вплоть до 450 К [1, 2].

В недавно опубликованных работах [3–5] отмечена потенциальная возможность использования в качестве люминофоров для создания СИД белого свечения активированной ионами Eu^{2+} низкотемпературной модификации (LT) хлорсиликата кальция состава $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$. Согласно данным [6], кристаллическая структура LT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ образована полиэдрами кальция нескольких типов и изолированными группами SiO_4^{4-} . В кристаллической решётке имеются три неэквивалентные позиции атомов кальция, в каждой из которых атомы металла окружены как атомами хлора, так и атомами кислорода

групп SiO_4^{4-} . Полиэдры кальция $\text{Ca}(1)\text{O}_2\text{Cl}_4$, $\text{Ca}(2)\text{O}_4\text{Cl}_3$ и $\text{Ca}(3)\text{O}_6\text{Cl}$ сильно искажены, о чем свидетельствуют найденные авторами [6] значения межатомных расстояний, которые изменяются в интервале от 2.282 до 2.647 Å для расстояний Ca–O и от 2.787 до 3.126 Å для расстояний Ca–Cl, соответственно. Известна также высокотемпературная модификация (HT) $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ [7, 8], однако детальная расшифровка её структуры не проводилась. Люминесцентные свойства ионов Eu^{2+} в HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ описаны в работе [8]. Показано, что спектр излучения Eu^{2+} в HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ состоит из широкой полосы, максимум которой ($\lambda_{\text{max}} = 572$ нм) существенно смещён в длинноволновую сторону по сравнению с максимумом эмиссии ионов Eu^{2+} в LT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 509$ нм [4]). Благоприятное положение максимума излучения ионов Eu^{2+} в HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, её относительно высокая интенсивность позволили авторам [8] получить сравнительно высокоэффективные СИД посредством нанесения на поверхность (In,Ga)N-структуры, излучающей в области ~ 400 нм, слоя люминесцентного материала состава HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$. Следует отметить, что приведенные в [8] сведения о спектрально-люминесцентных свойствах ионов Eu^{2+} в HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ имеют ограниченный и противоречивый характер. Цель данной работы заключалась в выяснении основных факторов, обуславливающих существенные различия спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu^{2+} в низко- и высокотемпературной модификациях $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$.

Экспериментальная часть

Твёрдые растворы состава LT- и НТ- $\text{Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.001-0.01$) были получены методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов были использованы CaCO_3 квалификации (о.с.ч.), CaCl_2 (ч.д.а.) и наноразмерный (10-40 нм) SiO_2 (аэросил марки А-175). Активатор вводили в шихту в форме водного раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ известной концентрации. Рассчитанные количества реагентов измельчали, смешивали в шаровой мельнице и затем подвергали термической обработке, условия которой приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза LT- и НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ и твёрдых растворов на их основе.

Фаза	Мольный состав шихты	Т, °С	Время, ч	Среда
LT	2.0 CaCO_3 1.05 CaCl_2 1.0 SiO_2	850	4.0	СО
НТ	2.0 CaCO_3 1.10 CaCl_2 1.0 SiO_2	970	8.0	СО

С целью компенсации потерь CaCl_2 , связанных с его летучестью при высоких температурах, в исходную шихту вводили избыток CaCl_2 в количестве 5.0-10.0 мол.%. Для стабилизации ионов европия в состоянии окисления +2 синтез проводили в среде монооксида углерода (СО). Следует отметить, что газовая среда и наличие легирующих добавок оказывают заметное влияние на ход химических превращений. Так при использовании в качестве газовой среды монооксида углерода оптимальная температура получения твёрдых растворов на основе НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ составляет $\sim 970^\circ\text{C}$, а начало инконгруэнтного плавления мы отмечали уже при $\sim 990^\circ\text{C}$, т.е. при температурах меньших, чем температура плавления НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ (1033°C), приведенная в работе [7]. Индивидуальность и фазовую чистоту объектов исследования контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на аппарате ДРОН-0.5 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$; $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). ИК-спектры поглощения объектов исследования измерены на спектрометре Vertex 70 (Bruker). Люминес-

центные свойства изучали при комнатной температуре на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon), снабженном ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения люминесценции. Полученные спектры были скорректированы с учётом спектральных характеристик всех элементов прибора, включая спектральное распределение энергии излучения ксеноновой лампы.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РФА образцы, полученные при 850°C , являются однофазными, а их рентгенограммы соответствовали данным JCPDS (№ 23-0873) для LT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$. Рентгенограммы образцов, полученных путём двухстадийной термической обработки шихты при 970°C в течение 8 ч, оказались подобными, приведенным в работе [8] для высокотемпературной модификации $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, хотя отличия в относительных интенсивностях отдельных рефлексов имели место. Типичная рентгенограмма приведена на рис. 1.

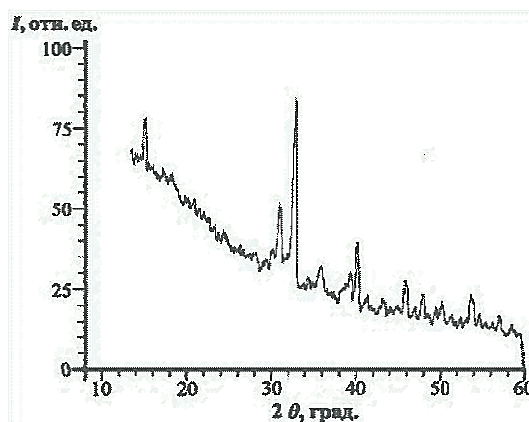


Рис. 1. Рентгенограмма НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$.

На рис. 2 представлены спектры ИК-пропускания LT- и НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ в области $400-1200 \text{ cm}^{-1}$. Согласно результатам теоретико-группового анализа и экспериментальным данным [9, 10], изолированная группа SiO_4 симметрии T_d характеризуется следующими четырьмя колебаниями: в области ~ 975 и 926 cm^{-1} (антисимметричное валентное колебание ν_3), 872 cm^{-1} (симметричное валентное колебание ν_1), а также ~ 406 и 578 cm^{-1} , обусловленными симметричным и антисимметричным деформацион-

ними колебаниями (ν_2 и ν_4 , соответственно). Известно, что понижение точечной симметрии групп SiO_4 до C_s или C_1 приводит к появлению в спектрах ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света некоторых силикатов ЦЗМ света до 9 полос, в том числе трёх в области антисимметричных валентных колебаний связи Si-O [9, 10]. Таким образом, интенсивные полосы поглощения в области $400\text{--}580\text{ см}^{-1}$ и полосы с максимумами при $\sim 873, 926$ и 976 см^{-1} в спектре $\text{LT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ можно приписать деформационным и антисимметричным валентным колебаниям групп SiO_4 , соответственно. Спектр ИК-пропускания $\text{HT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ имеет аналогичный характер и содержит в области антисимметричных валентных колебаний групп SiO_4 интенсивные, перекрывающиеся полосы поглощения с локальными максимумами при $887, \text{ и } 937\text{ см}^{-1}$. Хотя на основании данных ИК-спектроскопии сложно сделать заключение о строении полиэдров SiO_4 в $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, характер спектров указывает на отличие точечной симметрии этих групп в HT- и LT-модификациях.

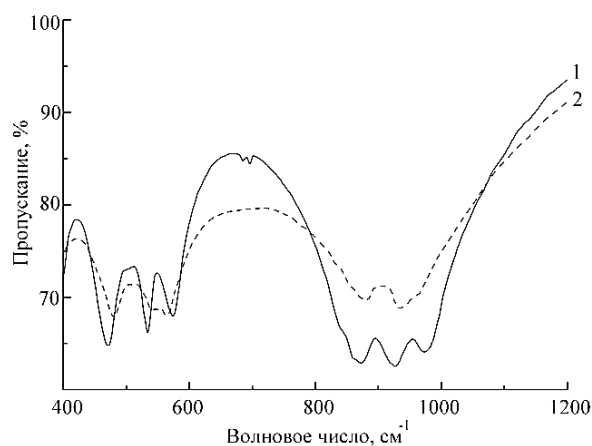


Рис. 2. ИК-спектры пропускания $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$:
1 – LT-модификация; 2 – HT-модификация.

Спектр люминесценции образца $\text{LT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$) представляет собой широкую полосу в области $450\text{--}650\text{ нм}$ с максимумом при 512 нм (рис. 3). Форма спектра, положение максимума полосы люминесценции согласуются с известными литературными данными для ионов Eu^{2+} в $\text{LT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ [4, 5]. Установлено, что спектр люминесценции твёрдых растворов состава $\text{LT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.001\text{--}0.01$) остается неизменным при изменении содержания

активатора в указанном интервале и варьировании длины волны возбуждающего света. Данное обстоятельство может указывать либо на формирование лишь одного типа центров свечения ионов Eu^{2+} в $\text{LT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, либо на значительное спектральное перекрывание полос излучения ионов Eu^{2+} , занимающих в структуре $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ несколько неэквивалентных позиций ЦЗМ. Как видно из рис. 3, полоса люминесценции может быть аппроксимирована двумя Гауссовыми составляющими с максимумами при 504 и 540 нм , соответственно, тогда как аналогичная процедура для трёх составляющих не дала удовлетворительных результатов.

I, отн. ед.

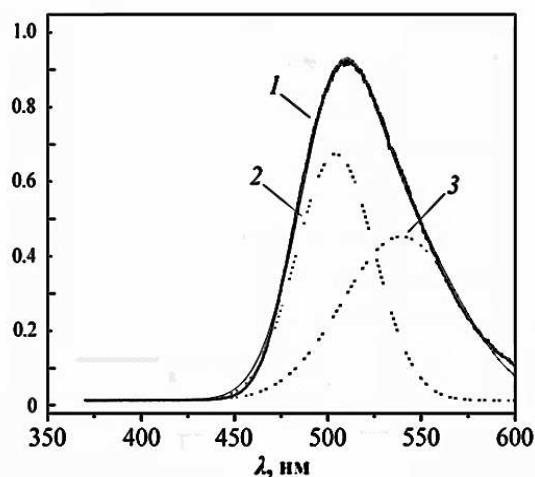


Рис. 3. Спектр люминесценции (1)
 $\text{LT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$) при $\lambda_{\text{возб}}=370\text{ нм}$:
2, 3 – Гауссовы составляющие спектра с $\lambda_{\text{max}}=504$
и 540 нм .

На рис. 4 представлен спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{LT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, в котором наблюдаются перекрывающиеся полосы при $276, 342, 364\text{ нм}$ и простирающиеся вплоть до 500 нм плечо с локальным максимумом при $\sim 445\text{ нм}$. Очевидно, что этот спектр обусловлен переходами с основного уровня ($4f^7$) на расщепленные кристаллическим полем компоненты $4f^65d^1$ -конфигурации ионов Eu^{2+} . Изменений в спектре при варьировании $\lambda_{\text{люм}}$ нами не наблюдалось. Как указывалось выше, фазовый переход LT-фаза \rightarrow HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ сопровождается изменением спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu^{2+} .

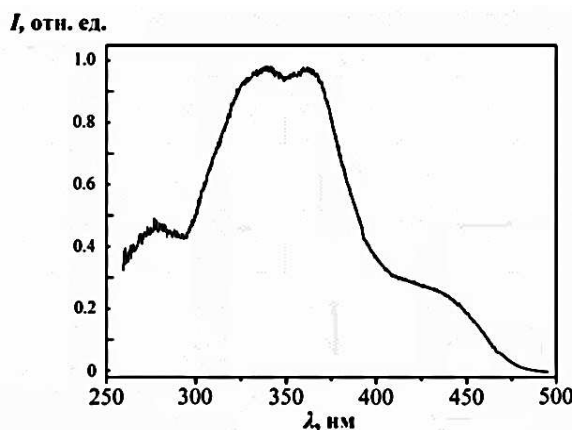


Рис. 4. Спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{LT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$). Спектр зарегистрирован для $\lambda_{\text{люм}}=510$ нм.

На рис. 5 сопоставлены нормированные спектры люминесценции твёрдого раствора состава $\text{HT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$) для двух различных длин волн возбуждения. Видно, что в этом случае в отличие от $\text{LT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, спектральный состав излучения, положение его максимума существенно зависят от длины волны возбуждения.

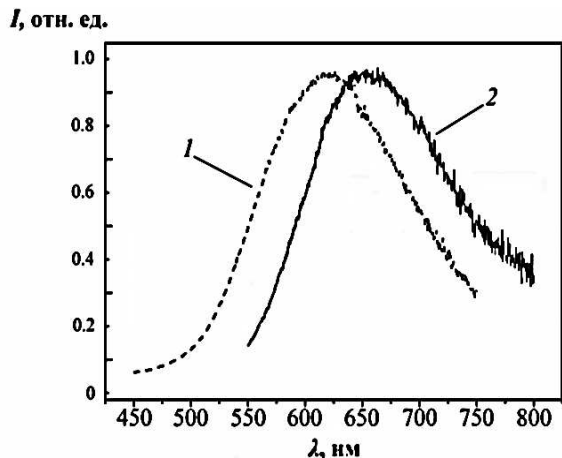


Рис. 5. Нормированные спектры люминесценции $\text{HT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$): 1- $\lambda_{\text{возб}}=395$ нм; 2- $\lambda_{\text{возб}}=550$ нм.

Установлено, что в зависимости от $\lambda_{\text{возб}}$ спектральное положение максимума полосы излучения Eu^{2+} в $\text{HT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ варьирует от 620 до 654 нм, что указывает на наличие нескольких неэквивалентных центров свечения Eu^{2+} в $\text{HT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$.

Можно полагать, что определённый вклад в неоднородное уширение спектра

люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{HT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ (рис. 5) также вносят ионы Eu^{2+} в ближайшем окружении которых находится точечный дефект. Наиболее вероятными кандидатами являются вакансии хлора и атомы кислорода в позициях Cl [11]. Проявления неэквивалентности центров свечения ионов Eu^{2+} наблюдаются и в спектрах возбуждения люминесценции $\text{HT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.001-0.01$). Как видно из рис. 6, спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{HT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ зависят от длины волны люминесценции. Так длинноволновой край спектра для $\lambda_{\text{люм}}=610$ нм находится при 550 нм и состоит из ряда полос с максимумами при 327, 371 и 426 нм, тогда как в спектре для $\lambda_{\text{люм}}=740$ нм наблюдаются полосы при 368, 435 нм и сравнительно интенсивное плечо при ~ 500 нм.

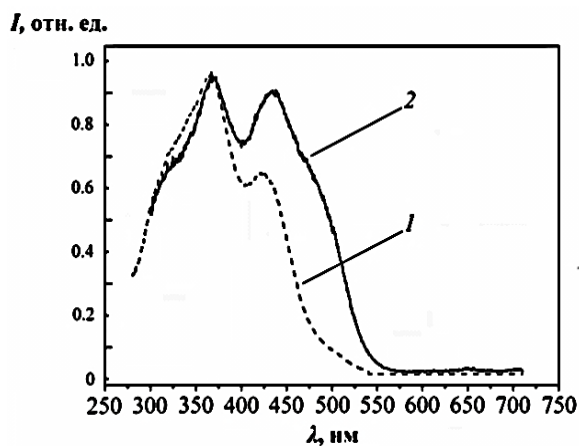


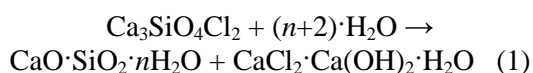
Рис. 6. Нормированные спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{HT-Ca}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($x=0.01$): 1 - $\lambda_{\text{люм}}=610$ нм; 2 - $\lambda_{\text{люм}}=740$ нм.

Следует отметить, что найденное нами положение максимума люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{HT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ при возбуждении в области 350-430 нм ($\lambda_{\text{max}}=620$ нм) отличается от данных работы [8], где максимум был зарегистрирован при 572 нм. По нашему мнению, это обусловлено сложностью получения индивидуальной высокотемпературной модификации $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$. Можно полагать, что полоса люминесценции с максимумом при 572 нм, зарегистрированная авторами [8], имеет суперпозиционный характер и является результатом перекрытия полос излучения ионов Eu^{2+} в $\text{LT-Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$

($\lambda_{\max} = 512$ нм) и НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\max} = 620$ нм). Подтверждением этого предположения является фактическая идентичность приведенных в работе [8] спектров возбуждения люминесценции ионов Eu^{2+} для ЛТ и НТ-модификаций $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$. Очевидно, что наблюдаемое длинноволновое смещение полос возбуждения и люминесценции ионов Eu^{2+} в $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ в результате полиморфного превращения обусловлено увеличением расщепления $4f^6 5d^1$ -конфигурации иона Eu^{2+} кристаллическим полем матрицы вследствие изменения геометрии координационных полиэдров кальция.

Таким образом, анализ данных ИК- и люминесцентной спектроскопии для ЛТ и НТ-модификаций $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ позволяет заключить, что фазовый переход сопровождается существенными изменениями как в симметрии групп SiO_4^{4-} , так и в строении полиэдров кальция, являющихся основными строительными единицами обеих модификаций.

После хранения синтезированных нами материалов в течение нескольких недель на воздухе повторные измерения обнаружили тенденцию к снижению эффективности их люминесценции. Эта тенденция связывается с поглощением $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ атмосферной влаги, особенно выраженной в случае ЛТ-модификации, и его гидратацией по схеме [12]:



Хотя из литературы известны технические решения, способствующие повышению гидрофобности частиц люминесцентных материалов, в том числе ЛТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ [13], более эффективной представляется оптимизация условий их синтеза, направленная на повышение кристалличности зёрен и уменьшение концентрации точечных и линейных дефектов, особенно в приповерхностном слое.

Выводы

Сопоставление данных ИК- и люминесцентной спектроскопии для ЛТ- и НТ-модификаций $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ указывает, что фазовый переход вовлекает существенные изменения как в симметрии групп SiO_4^{4-} , так

и в строении полиэдров кальция, являющихся основными строительными единицами обеих модификаций.

Эффективная люминесценция ионов Eu^{2+} в НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\max} = 620$ нм) при возбуждении в области излучения (In,Ga)N-структур (360-430 нм) дает основания рассматривать этот материал как перспективный для создания светоизлучающих диодов белого свечения. Можно полагать, что выяснение природы собственных дефектов НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, управление их концентраций является важнейшим резервом улучшения светотехнических характеристик люминофора НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$.

Литература

1. New silicate phosphors for white LED / K. Toda, Y. Kawakami, S. Kousaka, U. Ito, A. Komeno, K. Uematsu, M. Sato // IEICE Trans. Electron. - 2006. - E89-C, № 10. - P. 1406-1412.
2. Pardha Saradhi M., Varadaraju U.V. Photoluminescence studies of Eu^{2+} -activated $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ - a potential orange-yellow phosphor for solid-state lighting // Chem. Mater. - 2006. - V. 18. - P. 5267-5272.
3. Characterization and properties of green emitting $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ powder phosphor for white light-emitting diodes / J. Liu, H. Lian, J. Sun, C. Shi // Chem. Lett. - 2005. - V. 34, № 10. - P. 1340-1341.
4. An intense green/yellow dual-chromatic calcium chlorosilicate phosphor $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ for yellow and white LED / W. Ding, J. Wang, Z. Liu, M. Zhang, Q. Su, J. Tang // J. Electrochem. Soc. - 2008. - V. 155, № 5. - P. J122-J127.
5. Baginskiy I., Liu R.S. Significant improved luminescence intensity of Eu^{2+} - doped $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ green phosphor for white LEDs synthesized through two-stage method // J. Electrochem. Soc. - 2009. - V. 156, № 5. - P. G29-G32.
6. Czaya R., Bissert G. Die Kristallstruktur von Tricalciummonosilikatdichlorid ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$) // Acta Cryst. B - 1971. - V. 27. - P. 747-752.
7. Miskiewicz K., Pyzalski M. Polymorphism of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ - DTA studies // Cem. Concr. Res. - 1988. - V. 18. - P. 819-822.
8. Eu^{2+} -doped high-temperature phase $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ a yellowish orange phosphor for white light-emitting diodes / J. Liu, H. Lian, C. Shi, J. Sun // J. Electrochem. Soc. - 2005. - V. 152, № 11. - P. G880-G884.
9. Handke M. Force constants and chemical bond character in (SiO_4) and (GeO_4) anions in orthosilicates // J. Mol. Struct. - 1984. - V. 114. - P. 187-190.

10. Handke M., Urban M. IR and Raman spectra of alkaline earth metals orthosilicates and orthogermanates // J. Mol. Struct. – 1982. – V. 79. – P. 353-357.

11. Radiation induced defects in $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Ce}^{3+}$ storage phosphor / A.V. Sidorenko, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, P.A. Rodnyi, I.V. Berezovskaya, V.P. Dotsenko, O. Guillot-Noel, D. Gourier // J. Phys. C: Condens. Matter – 2004. – V. 16. – P. 4131-4138.

12. Miskiewicz K. The influence of basic calcium chloride nuclei on the hydration of calcium chloridesilicate // J. Therm. Analysis – 1988. – V. 33. – P. 817-820.

13. The improvement of moisture resistance and thermal stability of $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor coated with SiO_2 / J. Zhuang, Xia Z., H. Liu, Z. Zhang, L. Liao // Appl. Surf. Science – 2011. – V. 257. – P. 4350-4353.

СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ МОДИФІКАЦІЇ СИЛКАТУ КАЛЬЦІЮ $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, АКТИВОВАНОГО ІОНАМИ Eu^{2+}

Лєвшов С.М., Березовська І.В., Доценко В.П.

На підставі результатів дослідження методами інфрачервоної та флуоресцентної спектроскопії встановлено, що фазовий перехід від ЛТ-фази до високотемпературної НТ-фази $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ супроводжується суттєвими змінами як у симетрії груп SiO_4^{4-} , так і в структурі поліедрів кальцію, які є основними будівельними одиницями обох модифікацій. Ефективна люмінесценція іонів Eu^{2+} в НТ- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 620$ нм) при збудженні випромінюванням (In,Ga)N-напівпровідникових структур (360-430 нм) дає підстави вважати цей матеріал, перспективним для розробки білих світлодіодних джерел світла.

SYNTHESIS AND LUMINESCENCE STUDY OF HIGH TEMPERATURE MODIFICATION OF CALCIUM SILICATE $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ DOPED WITH Eu^{2+} IONS

Levshov S.M., Berezovskaya I.V., Dotsenko V.P.

By means of infrared and fluorescent spectroscopies it was shown that transformation of LT-phase to HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ involves significant changes in both the symmetry of SiO_4^{4-} groups and in the structure of calcium polyhedra, which are the basic building units of the both phases. The effective luminescence of Eu^{2+} ions in HT- $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 620$ nm) upon excitation with radiation from (In,Ga)N-structures (360-430 nm) allows one to consider this material as a promising phosphor for white light-emitting diodes.