

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  $\text{Eu}^{2+}$** 

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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$ , характеризующиеся широкополосным свечением, обусловленным межконфигурационным переходом  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ . Влияние химического состава и кристаллической структуры соединения на спектрально-люминесцентные свойства ионов  $\text{Eu}^{2+}$  послужило предметом многочисленных исследований, результаты которых систематизированы в обзорной работе [1].

Среди наиболее перспективных материалов для создания СИД важное место занимают активированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  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 ( $\text{CaSiO}_3$ ,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ) 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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $Ca-O$ :  $Ca1-O$   $2.49 \pm 0.20$  Å,  $Ca2-O$   $2.42 \pm 0.12$  Å,  $Ca3-O$   $2.47 \pm 0.13$  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 ( $CuK_\alpha$ -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  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1573\text{ K}$ ), 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  $1573\text{ K}$  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  $298\text{ K}$  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  $298\text{ K}$  и  $T$ , Дж/моль·К;  $\Delta C_p$  – 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  $\Delta H^\circ_T$ ,  $\Delta S^\circ_T$  и  $\Delta G^\circ_T$  для химических процессов, протекающих в системе при соотношении исходных компонентов  $CaO:SiO_2 = 3:2$  при  $T = 1573$  К (1300°C)

Реакция	$\Delta H^\circ_{1573, \text{p-цип}}$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ_{1573, \text{p-цип}}$ , Дж/моль·К	$\Delta G^\circ_{1573, \text{p-цип}}$ , 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>), 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  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ , а также уменьшением заселенности высоколежащих компонент  $4f^65d^1$ -конфигурации иона  $\text{Eu}^{2+}$ . Можно полагать, что чрезвычайно длинноволновое положение максимума полосы люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{EuO}_7$ , а также природой координирующего аниона  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ .

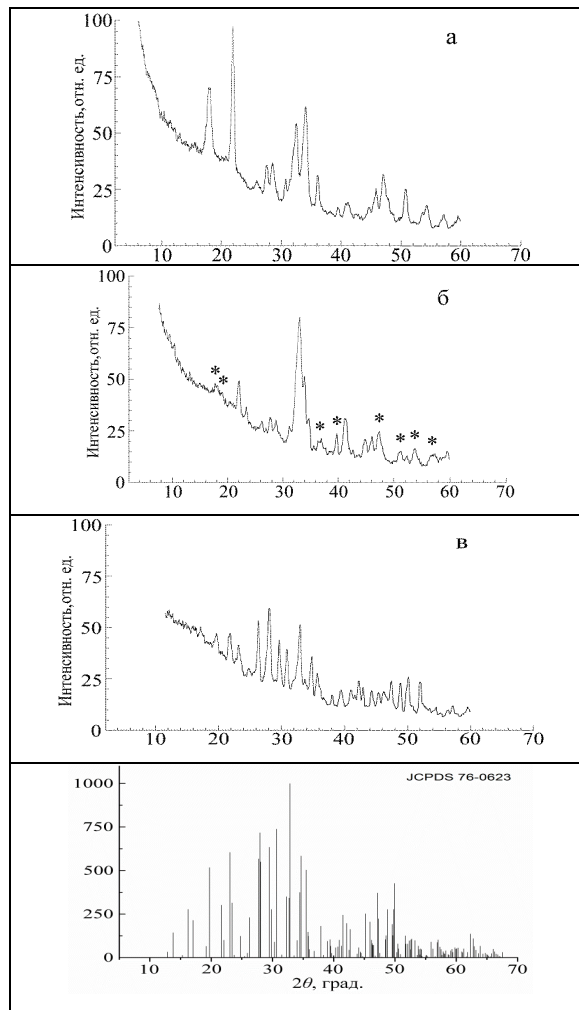


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных с использованием в качестве плавня  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при температуре  $1300^\circ\text{C}$ , при соотношении исходных компонентов  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$  и длительности термической обработки на воздухе:

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  $Eu^{2+}$ .

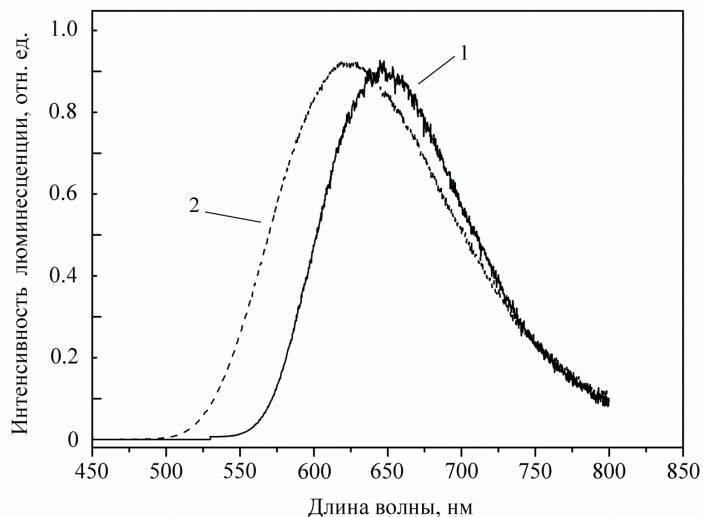


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции  $Ca_{2.985}Eu^{2+}_{0.015}Si_2O_7$  при 77 К (1), 293 К (2) и  $\lambda_{exc} = 440$  нм

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.

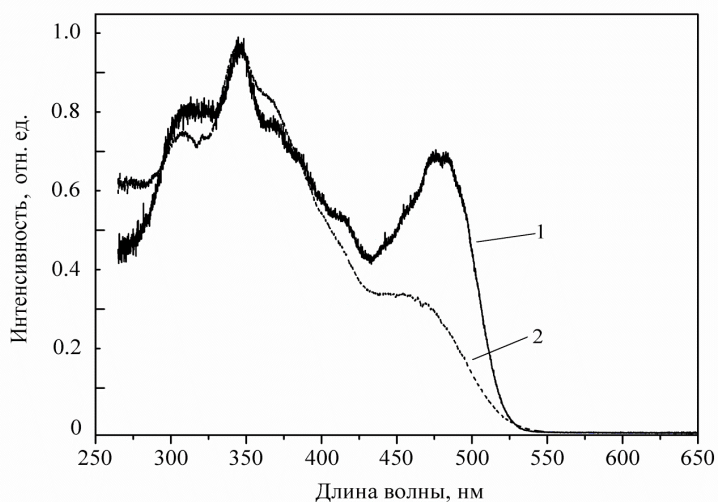


Рис. 3. Нормированные спектры возбуждения люминесценции  $Ca_{2.985}Eu^{2+}_{0.015}Si_2O_7$  при 77 К (1), 293 К (2) для  $\lambda_{em} = 660$  нм

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  $\text{Eu}^{2+}$ , 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  $\text{Eu}^{2+}$  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 ( $\tau$ ), равными  $\tau = 3.342 \pm 0.060$  и  $2.618 \pm 0.042$  мкс при 77 и 293 К, соответственно. Указанные значения  $\tau$  являются близкими к типичным для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$ -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  $\text{Eu}^{2+}$ -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