

ALKOKSIDNA SOL-GEL SINTEZA IN LUMINESCENČNE LASTNOSTI SiO₂:Eu

ALKOXIDE SOL-GEL SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF SiO₂:Eu

Lea Županc-Mežnar¹, Romana Cerc-Korošec², Peter Bukovec², Gerry Sorce³

¹Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana

²Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

³Phosphor Technology, Middle Street, Nazeing, Essex EN9 2LP, England

Prejem rokopisa – received: 1999-04-01; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-05-20

Z alkoksidsnim sol-gel postopkom smo pripravili nedopiran in z evropijem dopiran silicijev dioksid (SiO₂:Eu). Kot prekursorja smo uporabili tetraetilortosilikat (TEOS) in evropijev(III) klorid. SiO₂ dopiran z 1 in 5 mol% Eu smo sintetizirali v obliki monolitov in prahov in vzorce primerjali z nedopiranimi. Pri prozornih monolitih smo izmerili transmisijo v UV-vidnem področju. S termično analizo smo preučili segrevalni del priprave prahov. S fluorescenčno spektroskopijo smo določili posamezne prehode trivalentnega evropija.

Ključne besede: luminescenčne snovi, sol-gel sinteza, TEOS, evropij, karakterizacija

Silica doped with europium (SiO₂:Eu) was prepared by alkoxide sol-gel method using tetraethoxysilane (TEOS) and europium(III) chloride precursors. SiO₂ monoliths and powders doped with 1-5 mol% Eu were synthesized and compared with undoped ones. The transmission of transparent monoliths was measured in UV-visible region. The heating process, which is the final stage in the preparation of powders, was studied by thermal analysis. The Eu³⁺ transitions were determined with fluorescence spectroscopy.

Key words: luminescent materials, sol-gel synthesis, TEOS, europium, characterization

1 UVOD

Sol-gel postopek je posebej primeren za pripravo homogenih in čistih produktov¹. Z njim je mogoče pripraviti finostrukturne prahove določene oblike z ozko porazdelitvijo velikosti delcev², tanke plasti³ ali monolite⁴.

Za trdne luminescenčne snovi ali luminoforje je značilno, da izsevajo svetlobo, če jih vzbudimo z elektromagnetnim valovanjem ali snopom elektronov. Največ se uporabljajo v prikazalnikih in fluorescenčnih svetilih⁵. Luminofor sestavljata osnovna spojina in aktivator. Pri pripravi luminoforjev so se v zadnjem desetletju kot aktivatorji zelo uveljavili elementi redkih zemelj. Njihovi ioni M³⁺ imajo zaradi prehodov znotraj f orbital ozke emisijske vrhove in nadomeščajo sulfidne snovi s širokimi emisijskimi vrhovi⁶. Za pripravo zelo učinkovitih in stabilnih oksidnih luminoforjev, ki izsevajo svetlobo v rdečem delu vidnega spektra, se uporablja evropij (Eu³⁺).

Razvoj luminescenčnih materialov je usmerjen predvsem v pripravo snovi, ki so primerne za nizkonapetostno vzbujanje v ploščatih prikazalnikih. Prikazalnik FED (field emission display) je eden izmed kandidatov nove generacije. Glavna pomanjkljivost, ki zaenkrat še preprečuje širšo uporabo te tehnologije, so premalo učinkoviti luminoforji. Navadni barvni luminoforji za katodne elektronke prehitro izgubljajo svetlobni odziv zaradi visokih tokovnih obremenitev v FED-prikazalniku⁷.

Namen našega dela je bil z alkoksidsnim sol-gel postopkom pripraviti kemijsko stabilne SiO₂:Eu monolite in prahove ter preučiti nekatere osnovne lastnosti pripravljenih spojin.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Priprava spojin

Pripravili smo nedopirane in z evropijem dopirane sole, ki so ustrezali sestavi: SiO₂, SiO₂:1 ali 5mol%Eu. Tetraetoksisilanu (TEOS, Merck) smo primešali polovico etanola (Carlo Erba). Eu₂O₃ (Johnson Matthey) smo raztopili v 8 M HCl (Carlo Erba) in ga razredčili z drugo polovico etanola; dobljeno raztopino smo po kapljicah dodajali med mešanjem k raztopini TEOS. Molarno razmerje posameznih komponent TEOS: H₂O: EtOH: HCl: Eu³⁺ je bilo 1: 4: 3: 0,002: 0,05 (pri SiO₂:5Eu). Po enournem mešanju smo raztopino alkoksida hidrolizirali 20 ur pri 60°C. Monolite smo postopno sušili v polipropilenskih lončkih pri sobni temperaturi 30 dni. Zdrobljene gele smo sušili 5 ur pri 60°C in 6 ur pri 120°C. Posušene vzorce smo toplotno obdelali v peči do 1000°C, tako da smo vsako uro zvišali temperaturo za 100°C.

Merilne metode

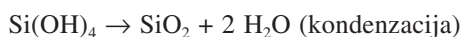
Termična in diferenčna termična analiza sta bili izvedeni na aparaturi Perkin Elmer TGA7/DTA7 v

pretoku zraka, hitrost segrevanja je bila 5°C/min, v območju od sobne temperature do 1100°C. Pri TGA-meritvah smo uporabili Pt-lonček premera 8 mm. Temperaturo v peči smo umerili z feromagnetnimi standardi, masa vzorca je bila približno 18 mg. DTA-analizo smo izvedli v korundnem lončku, kot referenco smo uporabili prazen lonček. Masa vzorca je bila približno 10 mg. Pred meritvijo smo izvedli dvotočkovno kalibracijo z znano temperaturo tališč aluminija in zlata. Morfološke lastnosti smo preučili z elektronskim mikroskopom JEOL JXA 840, prepustnost monolitov smo pomerili v spektrofotometru Perkin-Elmer Lambda 9, fotoluminescenčne spektre pa s Perkin-Elmer Luminescence Spectrometer LS-50B.

3 REZULTATI

Termična analiza

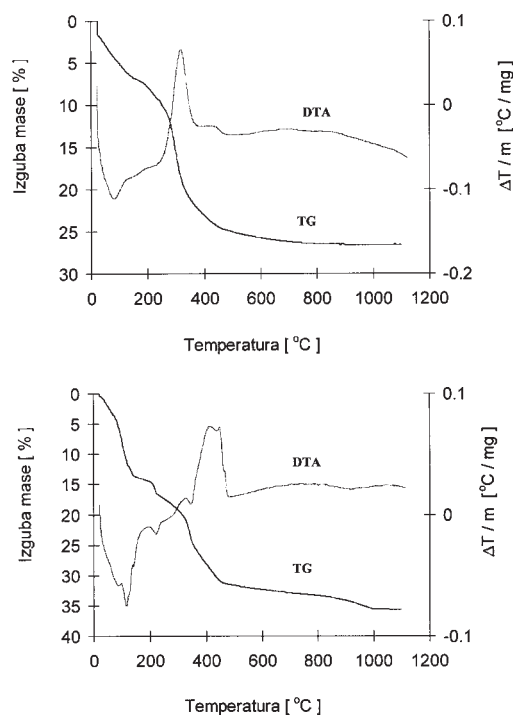
Za pripravo SiO₂, dopiranega z evropijem, smo uporabili alkoksidni sol-gel postopek, dopant smo vnesli v obliki anorganske soli (EuCl₃), kot katalizator za pospešitev hidrolize smo uporabili 8 M HCl. Osnova sol-gel postopka sta naslednji reakciji:



Pri kondenzaciji nastaja zamrežena trodimenzionalna struktura, v katero se vključijo tudi ioni dopanta. Zaradi močno kislega medija poteka kondenzacija počasi, saj ima pri pH=2 minimum⁴. Po končani hidrolizi in kondenzaciji smo dobljene gele posušili in segrevali do 1000°C. Pri tem so se z vodikovo vezjo povezane silanolne skupine združile v -Si-O-Si- vezi ob sočasnem sproščanju vode pri 120°C in organskih preostankov pri 330 do 470°C. Produkti so bili brezbarvni in prozorni ter so izsevali rdečo svetlobo, če smo jih vzbujali z elektronskim snopom v elektronskem mikroskopu ali z UV-svetlobo pri 254 nm.

Termična analiza je dala podatke o temperaturnih območjih, kjer potekajo določene kemijske reakcije in jih spremlja izguba mase in sprememba entalpije. **Slika 1** prikazuje TG- in DTA-krivulji SiO₂ in SiO₂:5mol%Eu; oba vzorca sta bila predhodno sušena 5 ur pri 60°C. Za nedopiran vzorec je izguba mase v območju od sobne temperature do 200°C približno 7%, za dopiran pa 15%. Od 200 do 500°C se kaže največja razlika v termogramih obeh vzorcev. Nedopiran vzorec izgublja maso bolj zvezno (nadaljnjih 18%), pri dopiranem pa zasledimo dve stopnji, prvo od 180 do 270°C (izguba mase je 2,6%) in drugo od 280 do 500°C (nadaljnjih 14,5%). Nedopiran vzorec od 500 do 800°C se kondenzira zelo počasi, pri dopiranem pa okoli 900°C poteče še ena reakcija.

DTA-krivulji dopolnjujeta termograma vzorcev (**slika 1**). Pri obeh vzorcih opazimo pri 100°C endotermni vrh, ki mu pripišemo izgubo šibko vezane

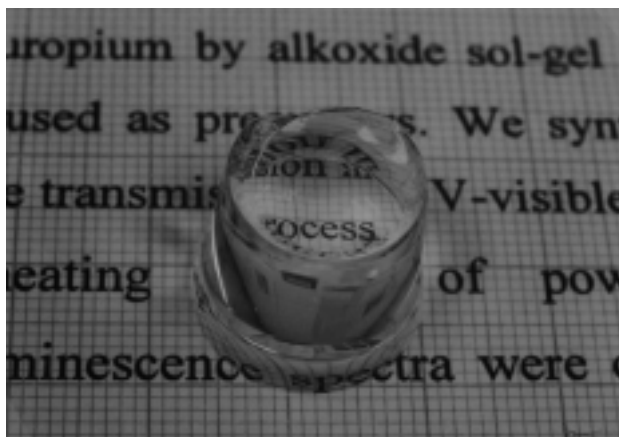


Slika 1: TG- in DTA-krivulji a) nedopiranega SiO₂ in b) SiO₂:5mol%Eu

Figure 1: TG and DTA curves of a) undoped silica and b) SiO₂:5mol%Eu

vode. Večja površina vrha pri dopiranem vzorcu je v skladu z večjo izgubo mase tega vzorca. Dopiran vzorec kaže dva manjša endotermna vrhova pri 140°C in 230°C, česar pri nedopiranem ne zasledimo. Od 300 do 500°C pride do zgorevanja organskih skupin, kar opazimo kot močno eksotermno reakcijo. Potekata vsaj dve reakciji, ki sta pri nedopiranem vzorcu skoraj ločeni, pri dopiranem pa se prekrivata. Pri dopiranem vzorcu zasledimo manjši vrh pri 900°C, ki ustreza manjši entalpijski spremembi. DTA-krivulja nedopiranega vzorca kaže pri višjih temperaturah premik bazne linije zaradi večanja toplotne kapacitete vzorca.

Pri pripravi monolitov je faza sušenja še posebej kritična. Gele smo sušili pri sobni temperaturi v polipropilenskih lončkih, prekritih s parafinsko folijo z majhno luknjico, približno mesec dni. Presek osušenih vzorcev je imel obliko trapeza zaradi vpliva sten lončka na odhlapevanje topila. V povprečju so se monolitni geli silicijevega dioksida skrčili s premera 30 mm na 18 mm (zgoraj) oz. 14 mm (spodaj), pri višini 12 mm (**slika 2**). Hitrejša sušenje je povzročilo, da je gel razpadel v več kosov nepravilnih oblik, velikosti približno 5x5 mm. **Slika 3** prikazuje površino monolita nedopiranega vzorca po termični obdelavi. Opazne so pore premera 10 do 20 nm, ki so enakomerno porazdeljene. Mikrostruktura se ujema z opisom v literaturi, kjer je gel predstavljen kot neurejena polimerna mreža, vmes pa so prazni prostori ali pore koloidnih dimenzij¹.



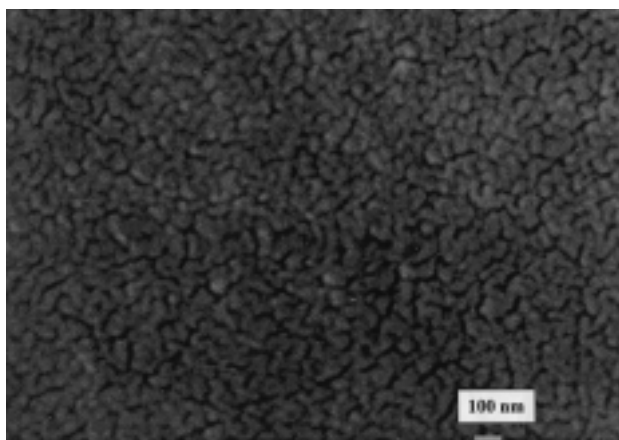
Slika 2: Monolit SiO_2 po počasnem sušenju pri sobni temperaturi (glej besedilo)

Figure 2: SiO_2 monolith obtained after slow drying at room temperature (see text)

Luminescenčne lastnosti produktov

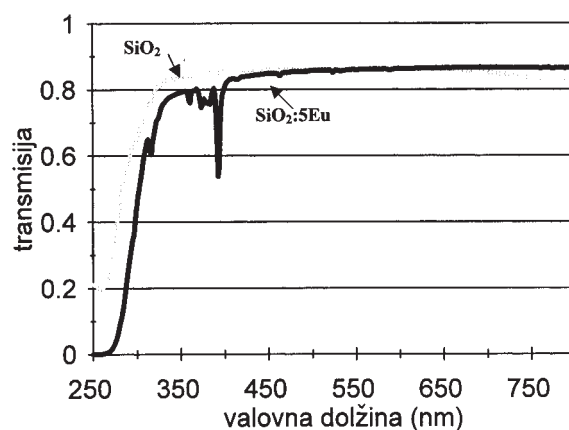
Pri dopiranem in nedopiranem monolitu smo pomerili prepustnost v območju od 250 do 800 nm (slika 4). Debelina vzorcev je bila 12 mm. Prepustnost obeh vzorcev zvezno narašča od 250 do 300 nm. Pri dopiranem vzorcu so v spektralnem območju od 300 do 400 nm opazni dobro ločeni absorpcijski vrhovi pri 316, 361, 374, 380, 384 in 393 nm. Ti vrhovi ustrezajo elektronskim prehodom aktivatorja Eu^{3+} , ki ima 6 elektronov v 4f orbitali. Tudi v ekscitacijskem delu spektra vzorca s sestavo 1mol%Eu (slika 5) opazimo vrhove pri istih valovnih dolžinah.

Silikatna stekla sestavlja naključno razporejena mreža tetraedrov SiO_2 ¹. Dodatki drugih oksidov prekinajo verige in nastanejo mesta, kjer se dopant vključi v mrežo. Ioni Eu^{3+} so preveliki ($\text{Eu}^{3+}=0,095$ nm), da bi vstopili v same tetraedre SiO_2 ($\text{Si}^{4+}=0,042$ nm), kot je to primer pri kositrovem dioksidu, dopiranem z



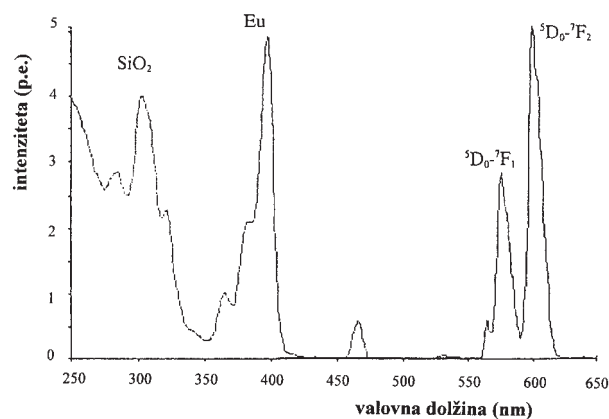
Slika 3: Mikrostruktura površine monolita SiO_2 po segrevanju do 900°C

Figure 3: Microstructure of SiO_2 monolith obtained after heating up to 900°C



Slika 4: UV-Vis transmissijski spektri monolitov SiO_2 in $\text{SiO}_2:5\text{mol}\% \text{Eu}$

Figure 4: UV-Vis transmission spectra of SiO_2 and $\text{SiO}_2:5\text{mol}\% \text{Eu}$ monoliths



Slika 5: Vzbujevalni in emisijski spekter $\text{SiO}_2:1\text{mol}\% \text{Eu}$ kserogela (p.e. – poljubne enote)

Figure 5: Excitation and emission spectra of $\text{SiO}_2:1\text{mol}\% \text{Eu}$ xerogel (a.u. – arbitrary units)

evropijem⁸. Evropijevi atomi so tu vgrajeni na redna mesta kositrovih atomov ($\text{Sn}^{4+}=0,069$ nm) v rutilni strukturi.

Elektroni v f-orbitalah so zasenčeni pred delovanjem kristalne mreže, zato obdržijo lastnosti atomov. To ima za posledico ozke vrhove v njihovih f-f emisijskih spektrih. V emisijskem delu fluorescenčnega spektra (slika 5) razberemo vrhova, ki ustrezata prehodu Eu^{3+} iz vzbujenega v osnovno stanje: ${}^3\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ pri 590 nm in ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ pri 610 nm. Razmerje njunih intenzitet je približno 1:4.

4 SKLEPI

S kislinsko hidrolizo raztopine TEOS smo pripravili nedopirana in z evropijem dopirana stekla SiO_2 ter prahove. Termična analiza in primerjave njihovih optičnih lastnosti so pokazale, da ioni Eu^{3+} spremenijo strukturo in lastnosti produktov. Termogravimetrične meritve so pokazale, da je celotna izguba mase pri

nedopiranem vzorcu 26 mas.%, pri SiO₂:5mol%Eu pa 35 mas.%. S počasnim sušenjem gelov smo pripravili tudi monolite brez razpok. Meritve prepustnosti monolitov so nam omogočile določiti ekscitacijske vrhove dopanta Eu³⁺. V emisijskem spektru pa smo določili dva značilna prehoda Eu³⁺: ⁵D₀-⁷F₁ pri 590 nm in ⁵D₀-⁷F₂ pri 610 nm.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se mag. Andreju Demšarju, Fotona, za meritve prepustnosti, mag. Antonu Kovaču, Omega, in dr. Stuartu Huckinsu za meritve fotoluminescence pri Perkin-Elmerju. Prav tako se zahvaljujemo Ministrstvu za znanost in tehnologijo, ki je delo financiralo v okviru projekta J2-9084.

5 LITERATURA

- ¹ C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press, New York, **1990**
- ² W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26 (1968)** 62
- ³ H. Minti, M. Eyal, R. Reisfeld, G. Berkovic, Quantum dots of cadmium sulfide in thin glass films prepared by sol-gel technique, *Chem. Phys. Lett.*, **183 (1991)** 277-282
- ⁴ M. Yamane, Monolith formation from the sol-gel process, in *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and speciality shapes*, L. C. Klein (ed.), Noyes Publications, **1988**, 2-15
- ⁵ G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin, **1994**
- ⁶ B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon press, Oxford, **1989**, 387-406
- ⁷ L. E. Shea, R. Mays, R. J. Walko, E. P. Royer, Low-voltage efficiency of phosphor powders and screens for flat-panel displays: a 20-year chronology of progress, Proc. of the 3rd international conference on the science and technology of displays phosphors, **1997**, 269-271
- ⁸ L. Županc-Mežnar, B. Orel, P. Bukovec, Struktura in luminescenčne lastnosti SnO₂:Eu luminoforja, *Kovine, zlitine, tehnologije*, **29 (1995)** 511-514