

$(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ нунтаг материал гарган авах болон түүний гэрлийн цацаргалтын судалгаа

С.Баасанжав¹, Цогхүү², Н.Төвжаргал^{1*}, Ж.Даваасамбуу¹, О.Төгс²

¹Монгол улс, Улаанбаатар хот 14210, Монгол Улсын Их Сургууль,
Шинжлэх ухааны сургуулийн Физикийн тэнхим

²БНХАУ, Хөх хот, Өвөр Монголын багшийн их сургуулийн
Функционал материалын физик, химийн төв лаборатори

Энэ ажлаар улаан гэрэл цацруулагч $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ нунтаг материалыг тодорхой молийн харьцаа бүхий Si_3N_4 , Sr_3N_2 , Ca_3N_2 нитридүүд болон EuB_6 дээж ашиглан хатуу төлөвийн урвалын аргаар Ca болон Sr-ийн янз бүрийн концентрацтай гарган авав. Рентген дифракцын хэмжилтийн үр дүнгээс үзэхэд $x = 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.59, 0.5, 0.4$ тохиолдлуудад цэвэршил өндөртэй дээжүүд амжилттай гаргаж авсан болох нь харагдаж байна. $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ дээж нь улаан гэрлийн цацаргалт хийх бөгөөд x -ийн хэмжээнээс хамааран улаан гэрлийн долгионы урт 580 нм-ээс 620 нм хооронд өөрчлөгдөж улаан шилжилт хийж байгааг үзүүлэв.

PACS numbers: 42.72.-g, 85.60.Jb, 42.25.Bs

I. Удиртгал

Хатуу төлөвийн гэрэлтүүлгийн технологид гэрэл цацруулагч(люминисцент) материалуудыг ашиглаж эхэлсэн нь үсрэнгүй хөгжлийн үндэс болсон. Үүнтэй холбоотойгоор гэрэлтүүлэг, дэлгэцийн технологид зориулсан цагаан гэрэл цацаргагч диод(wLED)-ын хөгжилд гэрэлтэгч нитрид материалууд чухал үүрэг гүйцэтгэж байна. Нитрид материалуудын бүтэц, найрлагыг өөрчлөх замаар түүний гэрэл цацруулагч шинж чанарыг хувиргалтын өндөр үр ашигтай, бага дулааны эффекттэй байхаар удирдан тохируулж болдог. Иймээс судлаачид шинэ гэрэл цацруулагч нитрид материал гарган авах болон тэдний гэрэл цацруулагч шинж чанарыг сайжруулах, хатуу төлөвийн гэрэлтүүлэг(LED, лазер г.м)-ийн янз бүрийн хэрэглээнд зориулсан судалгааг сүүлийн жилүүдэд маш эрчимтэй хийж байна[1–4].

Өндөр гэрэл цацруулагч чанар бүхий хатуу төлөвийн лазер гэрэлтүүлгийн технологид керамик материал шинэ боломжуудыг бий болгож байна[5]. Лазер диод(LD) нь гэрэл цацруулагч диод(LED)-тай харьцуулахад өндөр чадал бүхий лазераар гэрэлтүүлж, гаралтад өндөр эрчих бүхий гэрэл цацруулдагаараа онцгой байдаг. Лазер гэрэлтүүлгийн технологид, лазер диодоор үүсгэсэн цэнхэр өнгийн лазерын цацрагийг өөр гэрэлтэгч материал дээр нарийн фокуслан тусгахад тэндээс өндөр эрчимтэй лазерын гэрэл цацаргах тул энд уламжлалт гэрэл цацруулагч диодын технологид ашиглагдаг полимерт гэрэл цацруулагч суулгах аргыг ашиглах боломжгүй юм. Иймээс лазерын гэрэлтүүлгийн төхөөрөмжийг дулааны эффектгүй ашиглах шинэлэг материал хэрэгтэй болдог. Шилэнд гэрэл цацруулагч суулгах арга нь

шилэн хэв материалд гэрэл үүсгэгч нунтгийг тодорхой хэмжээний тархалттай суулгах арга шинэ тутам хөгжиж байна[6]. Органик полимертэй харьцуулахад шилний дулаан дамжуулалт болон дулааны эсэргүүцэл илүү байдаг[7].

Мөн дулааны эффект, квант үр ашиг зэрэг люминисцентийн шинж чанарын сайжруулалт хийснээр гэрэл цацруулагч керамик материалууд шилэнд гэрэл цацруулагч суулгах технологиос олон давуу талуудтай болох ба ийм керамик материалуудын нэг бол $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ нитрид юм[8]. Энэ төрлийн материалыг гарган авах, гэрлийн цацаргалтыг судлах ажлыг өмнө бид гүйцэтгэж байсан[9].

Янз бүрийн гэрэл цацруулагч нитрид материалыг гарган авахдаа нитрид нэгдлүүд(AlN_4 , SiN_4 , MgN_4 , LiN_4 , GaN_4 , GeN_4 , CN_4 , PN_4 г.м)-ийг агуулсан бүтцүүдийг ихэвчлэн ашигладаг. Иймээс эдгээрийг маш олон янзын комбинацаар гарган авах туршилтуудыг гүйцэтгэх боломжтой.

Түүнчлэн, гэрэл цацруулагч материалууд нь янз бүрийн люминисцентийн төвүүдтэй байж болох бөгөөд тэдгээрийг гэрэл цацруулагч нитрид материалуудыг Eu^{2+} хольцот, Ce^{3+} хольцот, идэвхжүүлэгчгүй болон бусад идэвхжүүлэгчээр чанаржуулсан гэж ангилж болно[10]. Eu^{2+} нь гэрэл цацруулагч материалын идэвхжүүлэгчээр хамгийн өргөн ашиглагддаг элементийн нэг бөгөөд энэ түүний тэгш-зөвшөөрөгдсөн $4f^7 \longleftrightarrow 4f^6 5d^1$ төлөвүүдийн электроны шилжилт, өндөр хэлбэлзлийн хүч(10^{-2})-тэй холбоотой үүсэх эрчим ихтэй, өргөн фотолюминисцентийн спектртэй холбоотой. Eu^{2+} ионы 5d төлөвийн электронууд нь бүрэн дүүрээгүй байдаг тул энергийн төвшнүүд нь сууж буй орчны байдлаас хүчтэй хамаардаг. Тиймээс Eu^{2+} -ийн гэрлийн цацаргалтыг хэт ягаан, хөх, ногоон, шар, улаан хүртэл маш өргөн мужид өөрчилж болно[11].

Eu^{2+} -аар идэвхжүүлсэн $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) материал нь маш өргөн өдөөлтийн бүстэй,

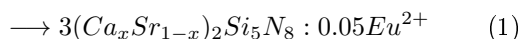
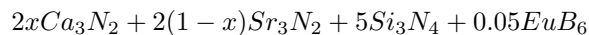
*E-mail: tuvjargal@num.edu.mn

гэрлийн цацаргалтыг нь тохируулж удирдах боломжтой, өндөр квант үр ашигтай зэрэг олон сайн шинж чанартай чухал улаан гэрэл цацруулагч материал болох нь тогтоогдоод байна[12–16].

Иймээс энэ ажлаар улаан гэрэл цацруулагч $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ материалыг тодорхой молийн харьцаа бүхий Si_3N_4 , EuB_6 , Sr_3N_2 болон Ca_3N_2 нитридүүдийг ашиглан хатуу төлөвийн урвалын аргаар Ca болон Sr-ийн янз бүрийн концентрацтай гарган авч, түүний гэрлийн цацаргалт Ca болон Sr-ийн хэмжээнээс хамааран хэрхэн өөрчлөгдөж байгааг судлах зорилготой.

II. Туршилт

$(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ -ийг гарган авахдаа хатуу төлөвийн урвалын аргаар тодорхой молийн харьцаа бүхий Si_3N_4 , EuB_6 , Sr_3N_2 болон Ca_3N_2 нитридүүдийг ашиглан тэгш.(1)-д үзүүлсэн урвалын тэгшитгэлийн дагуу гарган авна.



Ингэхдээ $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ - ийг Ca болон Sr-ийн хэмжээ x -ээс хамааруулан гарган авахад шаардагдах нитридүүдийн хэмжээг тэгш.1-ийн дагуу тооцсоныг хүснэгт.1-д үзүүлэв.

Хүснэгт I: Янз бүрийн x агуулга бүхий $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ -ийг гарган авах нитридүүдийн хэмжээ

№	Ca ₃ Na ₂ (г)	Sr ₃ Na ₂ (г)	Si ₃ Na ₂ (г)	EB ₆ (г)	x
1	3.00	0.0	5.67	0.331	1.0
2	2.28	0.5	4.79	0.280	0.9
3	2.02	1.0	4.79	0.280	0.8
4	1.77	1.5	4.79	0.280	0.7
5	1.45	2.0	4.79	0.280	0.6
6	1.26	2.5	4.79	0.280	0.5
7	1.01	3.0	4.79	0.280	0.4
8	0.00	3.5	2.87	0.168	0.0

Sr_3N_2 , Ca_3N_2 нэгдлүүд нь агаарт амархан исэлддэг материал тул тодорхой молийн харьцаагаар бэлтгэсэн дээжүүдийг исэлдлээс хамгаалж Glove box-т нэгэн төрөл болтол нунтаглаж хольж өгөх бөгөөд ингэхдээ урвалжид шаардагдах бүх зүйлсийг Glove box-ийн дамжуулах хоолойн хэсэгт N_2 -оор гурван удаа угааж ариутгана. Нэгэн төрөл болтол хольж бэлтгэсэн дээжүүдээ өндөр цэвэршилтэй N_2 орчин бүхий шатаах зууханд дараах горимын дагуу шатааж бэлтгэнэ. Үүнд:

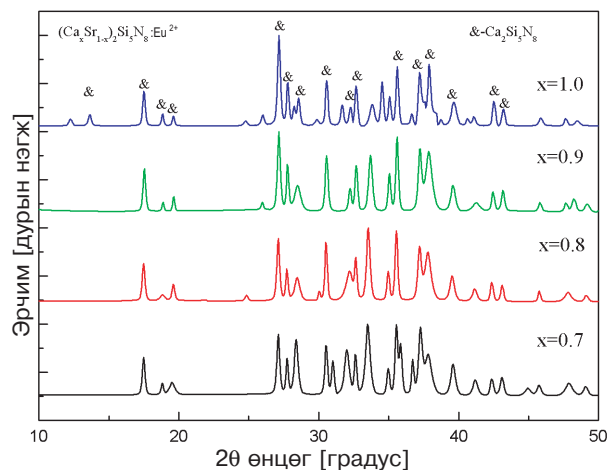
- $0^\circ C$ -ээс $\sim 800^\circ C$ хүртэл нэг цаг халаана
- $\sim 800^\circ C$ температурт 30 минут шатаана
- $800^\circ C$ -ээс $\sim 1550^\circ C$ хүртэл 80 минут халаана
- $\sim 1550^\circ C$ температурт 4 цаг шатаана
- Эцэст нь тасалгааны температур хүртэл аажим хөргөнө.

Энэ шатлан шатаах процесс нь урвалын горимыг тохируулах зорилготой хатуу төлөвийн урвал явуулахад түгээмэл хэрэглэдэг арга юм.

Дээжийн цэвэршилт болон кристалжилтыг тасалгааны температурт Cu анод бүхий Shimadzu MAXima X XRD7000 нунтаг дээжийн рентген дифрактометр, гэрлийн цацаргалтыг дээжийг тодорхой долгионы урт бүхий гэрлээр өдөөж HITACHI F-4600 спектрофотометр ашиглан хэмжинэ.

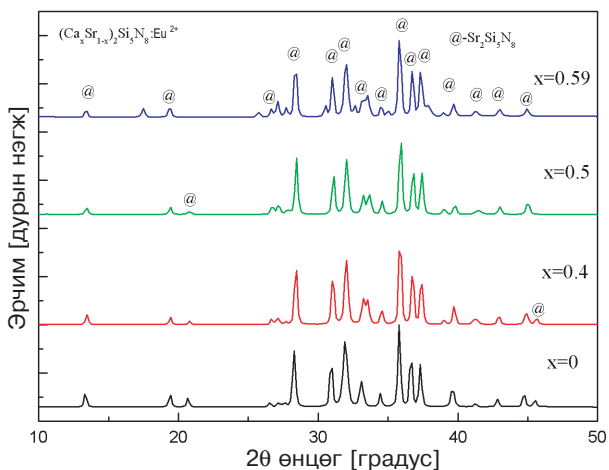
III. Үр дүн

$(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($x=0, 0.4, 0.5, 0.59, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) нунтаг дээжүүдийн цэвэршилт болон кристалжилтыг шалгасан рентген дифракцын хэмжилтийн үр дүнг зураг 1, 2-т үзүүлэв. Зураг.1-д &-ээр тэмдэглэсэн пикүүд нь $Sr_2Si_5N_8$ бол зураг.2-т @-ээр тэмдэглэсэн пикүүд нь $Ca_2Si_5N_8$ болно.



Зураг 1: $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($x=1.0, 0.9, 0.8, 0.7$) дээжүүдийн рентген дифракцын спектр, энд &-өөр тэмдэглэсэн пикүүд нь $Ca_2Si_5N_8$ болно

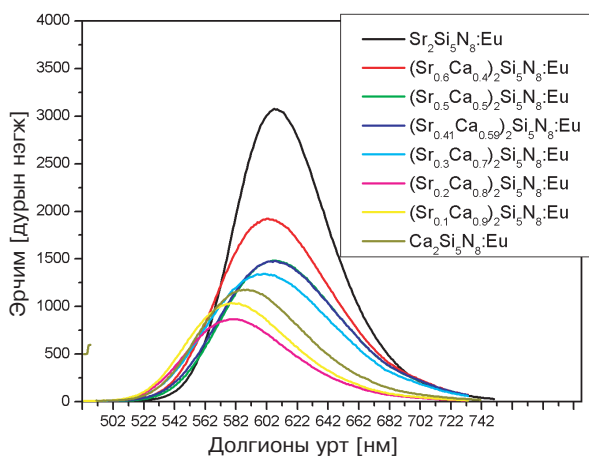
Хэмжилтийн үр дүнг $SrSi_5N_8$ -ийн кристаллографийн өгөгдөлтэй жишиж Ритвелдын арга ашиглан боловсруулалт хийж $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ системийн кристалл бүтэц нь орторомбик, орторгуйн групп нь $Pmn2_1$, эгэл торын параметрууд нь $a=5.7069(1)\text{\AA}$,



Зураг 2: $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($x=0.59, 0.5, 0.4, 0$) дээжүүдийн рентген дифракцын спектр, энд @-өөр тэмдэглэсэн пикууд нь $Sr_2Si_5N_8$ болно

$b=6.8142(1)\text{\AA}$, $c=9.3269(1)\text{\AA}$ гэж тодорхойлов. Энд Eu^{2+} ион болон Ca атомууд нь $SrSi_5N_8$ системийн Sr-ийн атомын байрлалд халж суух бөгөөд яг аль байрлалд сууж байгааг тодорхойлох боломжгүй. Эндээс үзэхэд хангалттай сайн цэвэршилт болон кристалжилттай дээжүүд гарган авч чадсан болох нь туршилтын үр дүн, бусад судлаачдын ажлаас харагдаж байна[13].

Зураг 3-т $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($x=0, 0.4, 0.5, 0.59, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) материалд $\lambda=450\text{nm}$ долгионы урт бүхий цэнхэр гэрлийн өдөөлтөөр үүсэх цацаргалтын спектрийг спектрофотометр ашиглан хэмжсэн хэмжилтийн үр дүнг үзүүлэв.



Зураг 3: $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ ($x=0, 0.4, 0.5, 0.59, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) материалын цэнхэр гэрлийн($\lambda=450\text{nm}$) өдөөлтөөр үүсэх цацаргалтын спектр

$(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ дээжүүдийн цацаргаж байгаа улаан-улбар шар цацаргалтын төвүүд нь x -ийн хэмжээнээс хамааран 580нм-ээс 620 нм долгионы уртын хооронд өөрчлөгдөж улаан шил-

жилт хийж байна. Энэ цацаргалт нь Eu^{2+} ионы $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ төлөвүүдийн хоорондох электроны шилжилттэй холбоотой. Энэ гэрлийн цацаргалтын максимумын шилжилт нь $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ материал дахь Eu^{2+} ионы лиганд кристалл орны салалттай холбоотой.

Ca-ийн ионы радиус $\sim 0.114\text{nm}$, Sr-ийн ионы радиус $\sim 0.1\text{nm}$ орчим байдаг бөгөөд $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ дээж дэх Ca болон Sr-ийн хэмжээнээс хамааран торын параметр болон Eu^{2+} ионы кристалл орны харилцан үйлчлэл өөрчлөгддөг. Торын хэмжээ томрох тусам кристалл орны харилцан үйлчлэл суларч, кристалл орны салалт багасдаг бол торын хэмжээ багасах тусам кристалл орны харилцан үйлчлэл чангарч, кристалл орны салалт ихэсдэг байна. Үүнтэй холбоотойгоор $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ дээж дэх Ca болон Sr-ийн концентрацаас хамааран цацаргалтын спектр өөрчлөгдөж байна.

IV. Дүгнэлт

Энэ ажлаар улаан гэрэл цацруулагч $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ нитрид материалыг тодорхой молийн харьцаа бүхий Si_3N_4 , Sr_3N_2 , Ca_3N_2 нитридүүд болон EuB_6 дээж ашиглан хатуу төлөвийн урвалын аргаар Ca болон Sr-ийн янз бүрийн концентрацтай байхаар өндөр цэвэршил бүхий N_2 хийн орчинд 1550°C температурт шатааж гарган авч түүний цацаргалтын шинж чанарыг судалсан үр дүнг үзүүлэв. Рентген дифракцын хэмжилтийн үр дүнгээс цэвэршил өндөртэй, кристалжилт сайтай гарган Ca болон Sr-ийн янз бүрийн концентрацтай нунтаг нитрид материал гарган авсан болох нь харагдаж байна.

Түүнчлэн $(Ca_xSr_{1-x})Si_5N_8:Eu^{2+}$ материал $\lambda = 450\text{nm}$ долгионы урт бүхий цэнхэр гэрлийн өдөөлтөөр улаан-улбар шар гэрлийн мужид цацаргалт хийх бөгөөд x -ийн хэмжээнээс хамааран улаан гэрлийн долгионы урт 580-ээс 620 нм хооронд өөрчлөгдөж улаан шилжилт хийж байгааг тогтоов.

Талархал

Энэхүү ажлыг гүйцэтгэхэд дэмжлэг үзүүлж "Үзэгдэх гэрлийн мужид цацаргах шинэ төрлийн лазерын материал гарган авах, түүний шинж чанарын судалгаа" суурь судалгааны төслийг санхүүжүүлсэн ШУТС болон БСШУС -ийн яам, P2019-3738 зочин судлаачдын судалгааны тэтгэлгийг санхүүжүүлсэн МУИС, туршилтын ажлыг хамтран гүйцэтгэсэн БНХАУ-ийн ӨМӨЗО-ны Багшийн их сургуулийн Функционал материалын физик, химийн төв лабораторийн хамт олонд гүн талархал илэрхийлье.

-
- [1] Schubert.E.F, Kim.J.K, Solid-State Light Sources Getting Smart. Science 2005, 308, 1274–1278.
- [2] Pimputkar.S, Speck.J.S, DenBaars.S.P, Nakamura.S, Prospects for LED Lighting. Nat. Photonics 2009, 3, 180–182.
- [3] Xie.R.-J, Li.Y.Q, Yamamoto.H, Hirosaki.N, Nitride Phosphors and Solid State Lighting; CRC Press, 2011.
- [4] Lin.C.C, Liu.R.-S, Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes. J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 1268–1277.
- [5] Wierer.J.J, Tsao.J.Y and Sizov.D.S, Laser Photonics Rev., 2013, 7, 963.
- [6] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu and Z. Ji, J. Eur. Ceram. Soc., 2015, 35, 859.
- [7] M. Raukas, J. Kelso, Y. Zheng, K. Bergenek, D. Eisert, A. Linkov and F. Jermann, ECS J. Solid State Sci. Technol., 2013, 2, 3168.
- [8] Shuxing Li, Daiming Tang, Zifeng Tian, Xuejian Liu, Takashi Takeda, Naoto Hirosaki, Fangfang Xu, Zhengren Huang and Rong-Jun Xie, J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 1042–1051
- [9] Н.Төвжаргал, Б.Алтантулга, Цогхүү, О.Төгс, Ж.Даваасамбуу, “CaAlSiN₃:xEu²⁺-ийг гарган авах болон түүний гэрлийн цацаргалтын судалгаа” Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences Vol. 57 No 03(223), х51, 2017
- [10] Le Wang, Rong-Jun Xie, Takayuki Suehiro, et al, Down-Conversion Nitride Materials for Solid State Lighting: Recent Advances and Perspectives; Chem. Rev. 2018, 118, 4, 1951-2009
- [11] McKittrick.J, Shea-Rohwer.L.E, Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting. J. Am. Ceram. Soc. 2014, 97, 1327–1352.
- [12] Hoppe.H. A, Lutz.H, Morys.P, Schnick.W, Seilmeier.A, Luminescence in Eu²⁺-doped Ba₂Si₅N₈: Fluorescence, Thermoluminescence and Upconversion. J. Phys. Chem. Solids 2000, 61, 2001–2006.
- [13] Li.Y. Q, van Steen.J.E.J, van Kreveld.J.W.H, Botty.G, Delsing.A.C.A, DiSalvo.F.J, de With.G, Hintzen.H.T, Luminescence Properties of Red-Emitting M₂Si₅N₈:Eu²⁺ (M = Ca, Sr, Ba) LED Conversion Phosphors. J. Alloys Compd. 2006, 417, 273–279.
- [14] Suehiro.T, Hirosaki.N, Xie.R.-J, Mitomo.M, Powder Synthesis of Ca-α-SiAlON as a Host Material for Phosphors. Chem. Mater. 2005, 17, 308–314.
- [15] Piao.X.Q, Horikawa.T, Hanzawa.H, Machida.K, Characterization and Luminescence Properties of Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ Phosphor for White Light-Emitting-Diode Illumination. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 161908.
- [16] Xie.R.-J, Hirosaki.N, Suehiro.T, Xu.F.F, Mitomo.M.A, Simple, Efficient Synthetic Route to Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺-Based Red Phosphors for White Light-Emitting Diodes. Chem. Mater. 2006, 18, 5578.