

Struktura in luminiscentne lastnosti SnO₂:Eu luminoforja

Structure and Luminescence of SnO₂:Eu phosphor

Županc-Mežnar L.¹, IEVT, Ljubljana

B. Orel, Kemijski inštitut, Ljubljana

P. Bukovec, FNT Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana

V delu so predstavljene priprava in lastnosti oranžne luminiscentne snovi SnO₂:Eu, ki se uporablja za izdelavo zaslonov v katodnih in nizkonapetostnih prikazalnikih. SnO₂ smo pripravili po sol-gel postopku in ga dopirali z 1-20 mol% evropija. Preučevali smo strukturne, morfološke, fotoluminiscentne in katodoluminiscentne lastnosti kserogelov in prahov, ki smo jih toplotno obdelovali pri različnih temperaturah in v različnih atmosferah.

Ključne besede: luminofor, SnO₂:Eu, sol-gel postopek

Orange phosphor SnO₂:Eu which can be used in cathode-ray tubes and other low-voltage displays has been prepared and its properties evaluated. The sol-gel method has been used for the synthesis. SnO₂ was doped with 1-20 mol% of europium. We studied structural, morphologic, photo- and cathodoluminescent characteristics of xerogels and powders prepared at different temperatures and in various atmospheres.

Key words: phosphor, SnO₂:Eu, sol-gel method

1. Uvod

Nedopiran kositrov(IV) oksid je polprevodnik n-tipa s široko energijsko režo $E_g=3.97$ eV. Kristalizira v tetragonalni rutilni strukturi. SnO₂ se zaradi svojih posebnih lastnosti uporablja na mnogih področjih: v proizvodnji detektorjev plinov, uporov, prozornih grelnih elementov in tranzistorjev, kot tanka prozorna prevodna elektroda ali prozorna antistatična plast. Podroben opis fizikalnih lastnosti SnO₂, postopkov priprave in literature je podal Jarzebski¹. Z dopiranjem kositrovega oksida pa so pripravili materiale z novimi lastnostmi.

Zaradi visokega luminiscentnega izkoristka in občutljivosti na polje ligandov v raztopini ali na kristalno polje v trdni snovi so evropij uporabljali pri študiju strukturnih sprememb pri prehodih oborina-sol-gel-steklo. S fluorescentno spektroskopijo Eu³⁺ so preučevali TiO₂² in SnO₂ gele in kserogeje^{3,4} ter SiO₂ stekla⁵.

Pri sintezi luminoforjev je bil evropij uporabljen kot aktivator v mnogih anorganskih matrikah v obliki Eu³⁺ iona (rdeči luminoforji) ali Eu²⁺ iona (modri luminoforji). Crabtree⁶⁻⁹ je pripravil monokristale SnO₂ s hidrolizo SnCl₄ v kremenovi cevi pri temperaturi 1250°C, jih nato dopiral z Eu³⁺ ter drugimi lantanoidi in določil njihove foto-, katodo- in termoluminiscentne lastnosti. Razliko v naboju kationov matrike in

aktivatorja je kompenziral z dodatkom elementov Li, H, P ali Nb^{6,9}.

Matsuoka^{10,11} je pripravil polikristalinični SnO₂:Eu iz raztopine SnCl₂ in EuCl₃ (0,01-10 at% Eu), ki jo je oboril z oksalatom. Kositrov(II) oksalat je žaril v kisikovi atmosferi pri 1000°C dve uri. Po tem postopku je v osnovno matriko vgradil le 0,01-0,05 at% evropija, medtem ko se je pri koncentracijah >0,5 at% pojavila nova faza Eu₂Sn₂O₇. Ugotovil je, da je SnO₂:Eu primeren luminofor tudi za vzbujanje z nizkoenergijskimi elektroni v ploskovnih prikazalnikih (LEEE, low-energy electron excitation), saj emitira rdeče-oranžno svetlobo že pri 10 V, ne da bi se pri tem na površini kopičil naboj. Luminiscentne lastnosti faze Eu₂Sn₂O₇, ki nastane na površini delcev SnO₂, je podrobno opisal Blasse¹². Kynev¹³ navaja podobne rezultate kot Matsuoka in dodaja, da vmesni oksidi, ki nastajajo pri oksidaciji Sn²⁺ v Sn⁴⁺, pomagajo pri vgrajevanju evropija v osnovno matriko SnO₂.

Chadha¹⁴ je pripravil polikristalinični SnO₂ dopiran z 0,2 at% evropija z žganjem SnO₂ prahu in EuCl₃ pri 1500°C. Tanke plasti iste snovi pa je nanesele s pršenjem aerosola - raztopine organokovinskih prekurzorjev na safirne podlage pri 460°C in jih kalciniral. Tako pripravljene plasti je uporabil kot rdeč luminofor v FED (field emitter display) prikazalnikih.

Po klasičnem postopku priprave luminoforjev z mešanjem oksidov je potrebno prahove večkrat kalcinirati in vmes drobiti, ker je difuzija ionov aktivatorja v osnovno matriko majhna. Takšen način

¹ Lea ŽUPANC-MEŽNAR, dipl. inž. kem.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko
61111 Ljubljana, Teslova 30

priprave je dolgotrajen, hkrati pa z drobljenjem znižujemo svetlobni odziv in vnašamo nečistoče. Namen našega dela je bil pripraviti SnO₂:Eu s sol-gel metodo iz anorganskih prekurzorjev, optimizirati koncentracijo aktivatorja glede na svetlobni odziv, nanesti tanke plasti z dip-coating metodo, s primerno termično obdelavo pripraviti luminiscentne prahove in z njimi izdelati zaslone za miniaturno katodno elektrotrono.

2. Eksperimentalni del

Priprava SnO₂:Eu

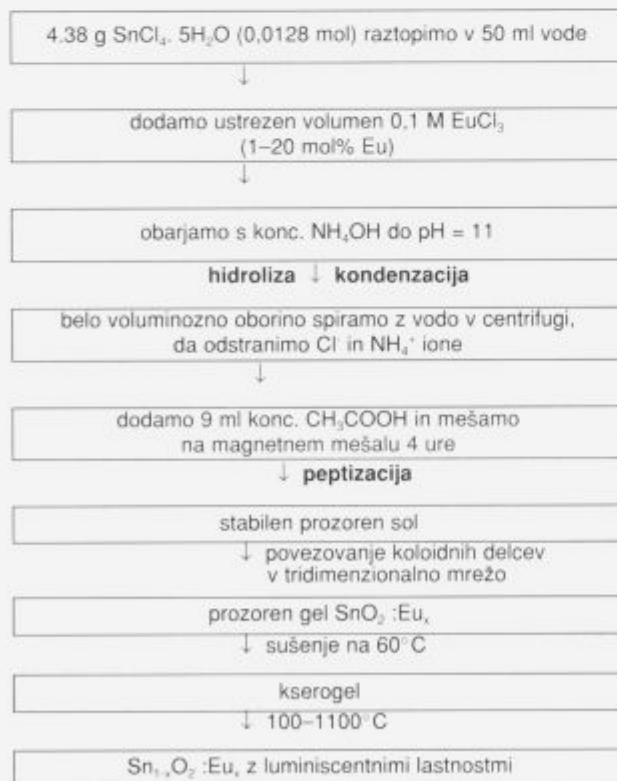
Z evropijem dopiran SnO₂ smo pripravili po podobnem postopku, kot ga je opisal Ribeiro s sod.³, le da smo za peptizacijo pri koncentracijah Eu >5 mol% uporabili očetno kislino namesto amoniaka (**slika 1**). Raztopino EuCl₃ smo pripravili tako, da smo Eu₂O₃ (99,99%, Johnson Matthey) raztopili v 2 M HCl.

Postopek termične obdelave prahov

Po končani sintezi smo sole segrevali na vodni kopeli pri 60 °C, tako pripravljene kserogeje pa 12 ur v sušilniku pri 120 °C. Potem smo kserogeje žgali v temperaturnem območju od 100-1100 °C na zraku, v zaščitni atmosferi N₂ ali v reduktivni atmosferi N₂ - 10 % H₂. Prah smo segrevali v korundnih lončkih po stopnjah (100 °C, 2 uri), ga ohladili in mu določili luminiscentne in strukturne lastnosti.

Nanos tankih plasti

Tanke plasti smo nanесли iz koloidne raztopine



Slika 1: Shema priprave z evropijem dopiranega SnO₂
Figure 1: Experimental path for preparation of SnO₂
doped with europium

dopiranega kositrovega(IV) oksida z dip-coating metodo. Uporabili smo očiščene steklene podlage z ITO plastjo, hitrost vlečenja podlage je bila od 1-10 cm/min. Plasti smo najprej posušili na zraku, potem pa še v peči 15 minut pri 500 °C. Potapljanje in žarjenje smo za dosego večjih debelin ponovili.

Merilne metode

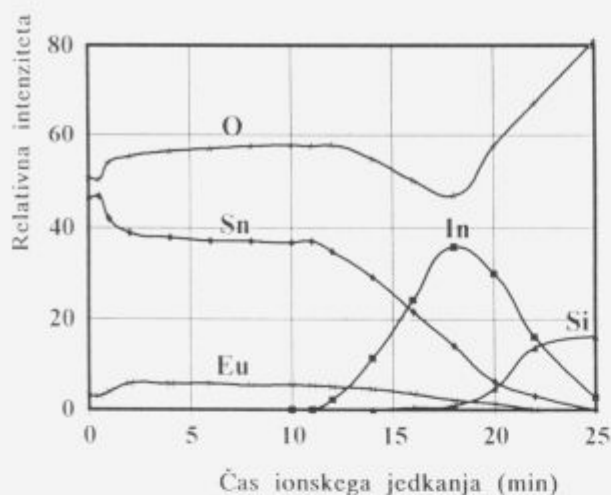
Koncentracijo evropija v kositrovem oksidu smo določili z ICP-emisijsko spektroskopijo (Atomscan 25 TJA) in z metodo EDS na elektronskem vrstičnem mikroskopu SEM Jeol JMS 35. Skozi optični del elektronskega mikroskopa smo opazovali barvni odziv vzorcev pri vzbujanju z elektronskim curkom pri različnih napetostih (5-25 kV). Na isti napravi smo določili morfološke značilnosti prahov, tankih plasti in praškastih nanosov. Sestavo in homogenost tankih plasti smo določili s spektroskopijo Augerjevih elektronov na Scanning Auger Microprobe PHI SAM 545A. Strukturno dopiranih oksidov smo določili z rentgensko difrakcijo z Guinier Camera 620 in Guinier monokromatorjem 615 s CuK₂ sevanjem. Svetlobni odziv (fotoluminiscenco) gelov, kserogelov in dopiranih oksidov smo določili tako, da smo snovi vzbudili z UV svetlobo iz nizkotlačne Hg svetilke z UV filtrom Schott UG11, pomerili svetlobni odziv s fotocelico in mikroampermetrom Keithley in ga primerjali z emisijo tržno dosegljivih P-56 in LA luminoforjev. Intenziteto emitirane svetlobe z zaslonov, izdelanih po sedimentacijskem postopku¹⁵, smo pomerili s fotometrom/radiometrom EG&G 550-I. Svetlobni izkoristek luminiscentnih zaslonov, vgrajenih v miniaturne katodne elektronke, smo določili iz pomerjene svetlosti (fotometer Gamma Scientific 2009) in toka na zaslonu (elektrometer Keithley 602) pri stalni napetosti 5 kV.

3. Rezultati

Priprava SnO₂:Eu

Pri postopnem dodajanju NH₄OH v raztopino SnCl₄ in EuCl₃ se je pri pH 3 oboril kositrov oksihidrokسيد. Analizi EDS in ICP sta pokazali, da se pri teh razmerah evropij ni koprecipitiral v oborino. Zato smo postopek nadaljevali do pH 11, ko se obarja evropijev(III) hidroksid¹⁶. Z analizo EDS smo določili, da je koncentracija Eu v kserogelu podobna kot v izhodni raztopini. Precipitat smo žgali do 1000 °C. Pri vzbujanju v SEM smo skozi optični mikroskop opazili, da snov nima homogene sestave. Zrna, ki so svetila belo, so bila nedopiran SnO₂, oranžna pa dopiran SnO₂.

Priprava koloidne raztopine ali sola je omogočila homogenizacijo sestavin na molekularni ravni. Oborino SnO₂ smo peptizirali z NH₄OH (<5 mol% Eu), pri višjih koncentracijah evropija pa je postala netopna, kar kaže na določeno spremembo snovi. Sol je bil pri sobni temperaturi stabilen več mesecev. Iz sola smo potem pripravili kserogeje in luminiscentne prahove ali pa s tehniko potapljanja nanašali tanke prozorne plasti. Profila analiza AES tankih plasti (**slika 2**) je pokazala, da so imele homogeno sestavo tako na površini kot v notranjosti. Tudi lu-



Slika 2: Profilna analiza AES tanke plasti SnO₂: 15 mol% Eu

Figure 2: AES depth profile of SnO₂: 15 mol% Eu thin film

miniscentni prahovi so bili homogeni, saj so pri vzbujanju vsa zrna svetila oranžno.

Strukturne lastnosti

Preiskave z rentgensko difrakcijo so pokazale, da so dopirani vzorci, segreti do 600°C, amorfni in postanejo pri temperaturi nad 800°C kristalinični s kasiteritno strukturo. Evropij se je vgradil v osnovno matriko SnO₂, saj v spektrih ni vrhov za Eu₂O₃. Če je bila koncentracija aktivatorja višja od 10 mol%, se je pojavila nova faza Eu₂Sn₂O₇ (PDF-13-182). Vmesnih kositrovih oksidov, ki jih navaja Kynev¹³, nismo opazili.

Luminiscentne lastnosti

Kserogeli, geli in filmi SnO₂:Eu so oddajali oranžno svetlobo pri vzbujanju z UV svetlobo ali snopom elektronov, če je bila koncentracija Eu³⁺ > 10 mol%. To potrjuje trditev Ribeira⁴, da nastajajo po sol-gel postopku nanokristali SnO₂:Eu že pri sobni temperaturi. Evropij je vgrajen v matriko na substitucijskih mestih kositra. S segrevanjem do 900°C v inertni atmosferi (N₂ ali Ar) se svetlobni odziv snovi še zvišuje zaradi urejanja kristalne strukture in rasti zrn. Optimalna koncentracija aktivatorja, ki je dala najvišji svetlobni odziv, je bila 15 mol% Eu. S tem mate-

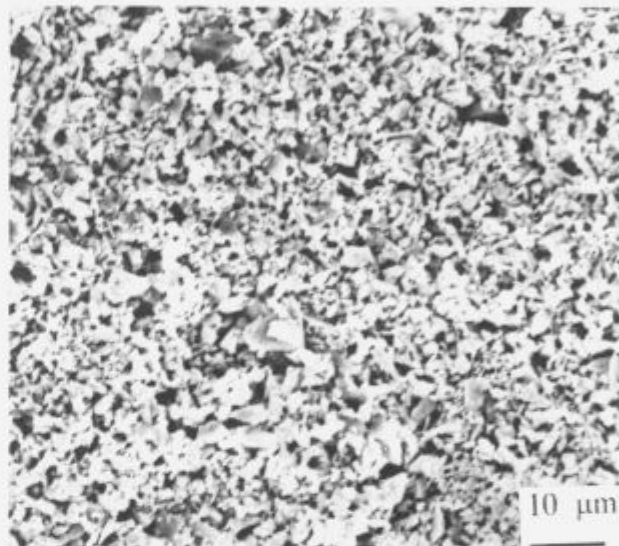
Tabela 1: Primerjava svetlosti zaslonov, nanesenih s prosto sedimentacijo

Table 1: Comparison of light output for screens deposited with sedimentation method

Luminiscentna snov	Povprečna velikost delcev (μm)	Fotoluminiscenca (μW/cm ²)
P-56 (Y ₂ O ₃ :Eu)	5,5	6,2
LA(Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Mn)	5,5	6,8
SnO ₂ : 15 mol% Eu	~ 5	2,7

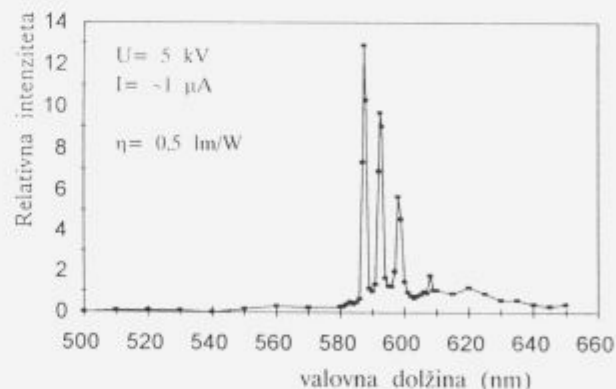
rialom so bili izdelani praškasti zasloni (slika 3), pomerili smo jim fotoluminiscentni odziv (tabela 1) in jih nato vgradili v miniaturne katodne elektronke. Emisijski spekter (slika 4) je enak, kot ga navajajo v literaturi²⁻¹³. Tudi svetlobni izkoristek katodoluminiscence 0,5 lm/W se ujema z rezultatom, ki ga je navedel Matsuoka¹¹.

Če smo segrevali prahove v reduktivni atmosferi, smo dobili pri vzbujanju moder svetlobni odziv, ker je prišlo do redukcije evropija Eu³⁺ v Eu²⁺, kakor tudi do redukcije kositra v osnovni mreži. Z rentgensko difrakcijo smo ugotovili prisotnost elementarnega kositra (PDF 4-672).



Slika 3: Posnetek SEM praškastega zaslonu s SnO₂: 15 mol% Eu

Figure 3: SEM micrograph of powder screen with SnO₂: 15 mol% Eu



Slika 4: Katodoluminiscentni spekter SnO₂: 15 mol% Eu

Figure 4: Cathodoluminescence of SnO₂: 15 mol% Eu

4. Sklep

S sol-gel postopkom smo pripravili SnO₂:Eu luminofor že pri 900°C, saj smo izhajali iz homogenega kserogela, dobljenega iz sola. Rezultati meritev nam kažejo, da je tako pripravljen material primerljiv z luminoforji, sintetiziranimi po drugih postopkih. Ugotovili smo, da je optimalna koncentracija aktivatorja

za SnO₂ matriko 15 mol%, prahove pa je potrebno žariti v nevtralni atmosferi.

Sol-gel postopek priprave luminoforja, izdelava praškastih zaslonov in nanos tankih luminescentnih plasti s SnO₂: 15 mol% evropija so originalni prispevek, ki doslej še ni bil objavljen.

5. Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki je delo financiralo.

6. Literatura

- ¹ Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, Physical properties of SnO₂ materials, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1976, 199C
- ² M. Lecomte, B. Viana, C. Sanchez, Proprietes optiques de sondes organiques (Rhodamine 6G, Coumarine 4) et inorganique (Eu(III), Nd(III)) dans les gels a base d'oxide de metaux de transition, *J. Chim. Phys.*, 88, 1991, 39
- ³ S. J. L. Ribeiro, R. S. Hiratsuka, A. M. G. Massabni, M. R. Davolos, C. V. Santilli, S. H. Pucinelli, Study of SnO₂ gels by Eu³⁺ fluorescence spectroscopy, *J. Non-cryst. solids*, 147&148, 1992, 162
- ⁴ S. J. L. Ribeiro, S. H. Pucinelli, C. V. Santilli, SnO₂:Eu nanocrystallites in SnO₂ monolithic xerogels, *Chem. Phys. Letters*, 190, 1992, 64
- ⁵ D. Levy, R. Reisfeld, D. Avnir, Fluorescence of europium(III) trapped in silica gel-glass as a probe for cation binding and for changes in cage symmetry during gel dehydration, *Chem. Phys. Letters*, 109, 1984, 593
- ⁶ D. F. Crabtree, Luminescence and charge compensation in SnO₂ doped with rare-earth ions, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11, 1978, 1543
- ⁷ D. F. Crabtree, Cathodoluminescence of tin oxide doped with europium, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7, 1974, L17
- ⁸ D. F. Crabtree, Luminescence of SnO₂:Eu³⁺, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 8, 1975, 107
- ⁹ D. F. Crabtree, Luminescence and charge compensation in SnO₂:Eu³⁺, *Phys. stat. sol. (a)*, 38, 1976, 217
- ¹⁰ T. Matsuoka, Y. Kasahara, M. Tsuchiya, T. Nitta, S. Hayakawa, The preparation and low energy electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu powder phosphor, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, 102
- ¹¹ T. Matsuoka, T. Tohda, T. Nitta, The low-energy-electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu powder phosphor; Fundamental characteristics, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1983, 417
- ¹² G. Blasse, J. van Keulen, Luminescence properties of Eu₂Sn₂O₇, *Chem. Phys. Letters*, 124, 1986, 534
- ¹³ K. Kynev, S. Gutzov, S. K. Peneva, A. A. Apostolov, Luminescence of SnO₂:Eu³⁺; Dependence on oxidation state of the precursor, *Cryst. Res. Technol.*, 30, 1995, 281
- ¹⁴ S. S. Chadha, D. W. Smith, A. Vecht, C. S. Gibbons, New and improved phosphors for low-voltage applications, *SID 94 Digest*, 1994, 51
- ¹⁵ L. Županc Mežnar, M. Žumer, V. Nemanič, Preparation of high-resolution one inch CRT screens with centrifugal settling method, *SID Digest of Technical Papers*, 1994, 520
- ¹⁶ S. P. Sinha, Europium, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1967, 21