

SOL-GEL POSTOPEK ZA PRIPRAVO LUMINESCENČNIH SPOJIN (1. del)

Lea Županc-Mežnar, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30,
1000 Ljubljana

Preparation of luminescent films by sol-gel technique (Part I)

ABSTRACT

Sol-gel method enables the preparation of homogeneous and pure materials. From the sol state various special forms of the products can be obtained such as thin films, plates, monoliths, fibers and monosized powders. The advantages that sol-gel method offers can also be applied to solid luminescent material (phosphor) preparation. In the first part the main properties and applications of luminescent materials are presented together with the fundamental principles of sol-gel process. Two synthesis routes are shown for the preparation of $\text{SnO}_2:\text{RE}^{3+}$ and $\text{SiO}_2:\text{RE}^{3+}$ luminescent compounds.

POVZETEK

Sol-gel postopek omogoča sintezo čistih in homogenih snovi. Iz pripravljenega sola kot izhodne spojine lahko pripravimo različne oblike končnega produkta: tanke plasti, ploščice, monolite, vlakna ali prahove, katerih delci imajo želeno morfologijo - obliko in velikost delcev. Vse navedene prednosti sol-gel metode so odgovor na zahteve pri luminescenčnih snoveh.

V prvem delu so predstavljene najpomembnejše lastnosti in uporaba luminescenčnih snovi ter osnove sol-gel postopkov. Podani sta dve sintezni poti za pripravo $\text{SnO}_2:\text{RZ}^{3+}$ in $\text{SiO}_2:\text{RZ}^{3+}$ luminescenčnih spojin.

1 Uvod

Luminescenčna snov ali luminofor (angl. phosphor) je trdna snov, ki pretvarja določeno vrsto energije v elektromagnetno valovanje /1-3/. Luminescenčne snovi morajo imeti ustrezne morfološke značilnosti (okrogla zrna s premerom pribl. 1 mikrometer), optične lastnosti (barva izsevane svetlobe, čas pojemanja svetlosti po končanem vzbujanju, učinkovitost) in veliko kemijsko stabilnost, da snov ohrani svoje lastnosti med postopkom nanašanja plasti in vzbujanjem.

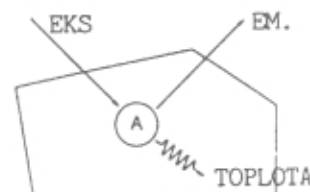
Luminescenčne snovi srečujemo na vsakem koraku, najdemo jih v fluorescenčnih svetilih ali njihovih pomajšanih različicah, varčnih žarnicah, v osrčju laserjev, so sestavni del zaslonov pri računalnikih ali pa televiziji, rentgenskih aparatih itn. (tabela 1). Če snov segrevamo, oddaja infrardeče valovanje, medtem ko luminescenčne snovi najpogosteje sevajo v vidnem delu spektra.

Opisanih je mnogo vrst luminescence, ki se med seboj razlikujejo glede na način vzbujanja in se po njem tudi imenujejo. Če v visokem vakuumu zberemo snop elektronov in ga potem vodimo po zaslonu, imenujemo pojav **katodoluminescenca** /4/. To je osnovni princip delovanja velike in najstarejše družine prikazovalnikov - katodnih elektronk. Navadne katodne elektronke imajo eno elektronsko puško, ploskovni prikazovalniki pa emitirajo elektrone iz nove generacije hladnih katod (angl. field emitters, /5/).

Pojav **fotoluminescence**, kjer snov vzbujamo z UV-žarki, se izkorišča v industriji fluorescenčnih svetil /6,7/, pa tudi pri proizvodnji trdninskih laserjev /8/. **Elektroluminescenčne** snovi sevajo svetlobo, če skozi steče električni tok /9/. Plazemski prikazovalniki delujejo na osnovi iono- ali anodoluminescence /10,11/. Če neko

snov vzbujamo z visokoenergijskimi rentgenskimi žarki, je pojav znan kot **rentgenoluminescenca** /3/, **kemoluminescenca** pa je emisija svetlobe kot posledica energije, ki se sprosti pri kemijski reakciji. **Bioluminescenca** srečamo pri živih organizmih, npr. globokomorskih ribah in kresnicah. Manj znani pojavi so še: **triboluminescenca** (trenje), **radioluminescenca** (radioaktivne snovi), **sonoluminescenca** (zvok visokih frekvenc) in **termoluminescenca** (višja temperatura).

Pri vzbujanju zrna luminescenčne snovi potekajo naslednji procesi: aktivator absorbira valovanje, s katerim snov vzbujamo, zaradi česar preide v vzbujeno stanje (slika 1). Iz vzbujenega stanja se vrne v osnovno, pri tem pa izseva svetlobo. Proces, ki tekmuje z luminescenco, je nesevalni, kjer se energija vzbujenega stanja porabi za vzbujanje višjih vibracijskih stanj osnovne mreže (za segrevanje). Pri $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubin) in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (rdeč luminofor za izdelavo zaslonov ali svetil) sta osnovni mreži aluminijev in itrijev oksid, aktivatorja pa kromov in evropijev ion, oba v oksidacijskem stanju 3+.



Slika 1: Luminescenčni ion (A) v osnovni mreži vzbujamo (eks), pri tem lahko odda energijo v obliki svetlobe (em.) ali toplote

Pri spremljanju luminescenčnih procesov sta pomembna emisijski in ekscitacijski spekter ter razmerje sevalnih in nesevalnih prehodov, ki določa učinkovitost luminescenčne snovi. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, ki daje temnordeč odziv pri vzbujanju z UV ali vidno svetlobo, je preučeval Becquerel že leta 1867. Za vzbujanje je uporabil kar sončno svetlobo. Ugotovil je, da potekata absorpcija in emisija le na ionu Cr^{3+} , osnovna mreža brezbarvnega Al_2O_3 pa v optičnih procesih ne sodeluje in se uporablja le kot nosilec (gostitelj) za vgradnjo aktivatorja.

Na sliki 2 je prikazan proces, kjer energijo vzbujanja absorbirajo atomi enega elementa (sensitizer, S) in jo potem oddajo atomom aktivatorja. Primer je luminofor s kemijsko sestavo $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, ki se uporablja v fluorescenčnih svetilih. UV-svetlobo absorbira le antimon, emisija pa lahko poteka tako na ionih Sb^{3+} (modra svetloba) kot na Mn^{2+} (rumena svetloba). Če v bližini vzbujenega iona Sb^{3+} ni ionov Mn^{2+} , luminofor emitira le modro svetlobo. Procese ponazarjajo naslednje enačbe:

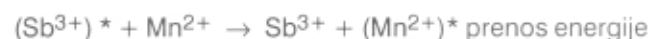


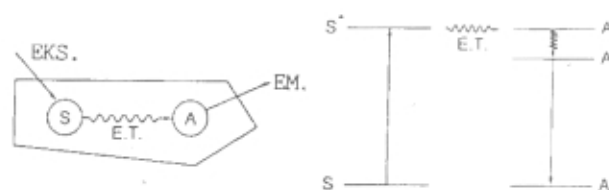
Tabela 1: Načini vzbujanja luminescenčnih snovi in naprave, v katerih se uporabljajo

vzbujanje	naprave		
Elektroni v vakuumu (1-30 kV)	Katodna elektronka v televizorju	Barvna TV Črno-bela TV Projekcijska TV Iskalo pri kameri	
	Katodna elektronka kot zaslon pri PC	Barvna Monokromatska	
	Merilne katodne elektronke	Osciloskop Osciloskop s spominom	
	Druge elektronke	"Flying spot scanner" Radar	
	Vakuumski fluorescenčni prikazovalnik	Izpisi nizke ločljivosti	
(1-10 kV)	Prikazovalnik s hladnimi katodami	PC-zaslone	
	Veliki zasloni za zunanjo uporabo		
UV-žarki (254 nm)	Fluorescenčna svetila	Svetila za široko porabo	Širokopasovni tip Tribarvni tip
		Posebna uporaba	LCD osvetlitev Zunanji prikazovalniki Kopirni stroji V medicini V kmetijstvu
(250-400 nm)	Visokotlačna živosrebrna žarnica	Ulične svetilke	
(UV v vakuumu)	Plazemski prikazovalnik Neonski znaki, neonske cevi	PC-zaslone	
UV-vidna-IR	Luminescenčne barve in pigmenti, označbe, pretvorba IR-vidna Laserji		
Visokoenergijska sevanja (rentgenski žarki idr.)	Profesionalne naprave za raziskave v fiziki in medicini	Zaslone za ojačanje slike Scintilatorji Slikovni ojačevalniki (vhodni zaslon) Rtg.-zaslone Dozimetri	
Električno polje	Elektroluminescenčni (EL) prikazovalniki	Tankoplastni EL Debeloplastni EL Svetleče diode Polprevodniški laserji Za osvetlitev LCD	

Koncentracija luminescenčnih centrov je navadno 1 mol%. Pri nekaterih luminoforjih pa je koncentracija aktivatorja tudi 100%, kar kaže na precej zapleteno naravo teh snovi. Najbolj znan primer je CaWO_4 , kjer je volframatna skupina luminescenčni center in hkrati gradbena enota, saj osnovno mrežo sestavljajo ioni Ca^{2+} in skupine WO_4^{2-} . Uporablja se pri rentgenskih napravah, lahko pa jo vzbuja tudi z UV-svetlobo, kar izkoriščajo rudarji pri iskanju volframove rude. Podrobneje so lastnosti luminescenčnih snovi opisane v literaturi /3, 12-14/.

V Sloveniji so v letih od 1986-1990 potekale raziskave na področjih vakuumске optoelektronike /15/ in novih materialov v profesionalni elektroniki /16/. Pripravljene in karakterizirane so bile tankoplastne elektroluminescenčne (EL) strukture ZnS:Mn z napajanjem v vakuumu /17/ ter debeloplastne EL strukture

ZnS:Mn,Cu /18,19/. Prav tako sta bili razviti dve vrsti miniaturnih katodnih elektronk /20,21/.



Slika 2: Prenos energije vzbujanja (energy transfer, E.T.) z atoma S na atom aktivatorja A; vzbujena stanja atomov aktivatorja so označena z zvezdico A*

2 Sol-gel postopek

Naj na kratko predstavim kemijske in fizikalne osnove sol-gel postopka, ki zajemajo naslednje faze: pripravo sola, geliranje sola in odstranitev topila iz gela v fazah sušenja in termične obdelave. Sol-gel raziskave so v zadnjih dvajsetih letih doživele močan razcvet (22-24). Preučili so posamezne faze sol-gel procesa in postavili trdne temelje za bodoče tehnološke razvojne dosežke. V začetku so bile študije posvečene predvsem silicijevemu oksidu in silikatnim steklom, kasneje pa se je preučevanje razširilo na mnoge keramične in kompozitne materiale. Sol-gel postopek so sprva uporabljali za nanašanje tankih plasti in za pripravo prahov, kasneje pa tudi za proizvodnjo vlaken in večjih predmetov iz stekel. Postopek ima naslednje prednosti: nižje temperature pri procesiranju, visoko homogenost in čistočo produktov ter možnost priprave različnih procesov.

Sol lahko pripravimo iz raztopin anorganskih soli ali organskih snovi (alkoksidov). Sestavljajo ga lahko kompaktni delci ali polimerne verige, ki jih z optičnim mikroskopom ne vidimo. Koloidni delci imajo nekatere specifične lastnosti, ki izhajajo iz njihovega velikega razmerja med površino in volumnom. V koloidni suspenziji so delci veliki od 1 do 1000 nm in je vpliv sile težnosti na delce zanemarljiv, nanje delujejo le sile kratkega dosega, kot so van der Waalove sile, in interakcije zaradi naboja na površini. Za koloidne suspenzije je značilno Brownovo gibanje. Prekursor ali izhodna spojina za pripravo koloida je sestavljena iz kovinskega iona, obdanega z različnimi ligandi. Prekursorji so lahko anorganske soli (ne vsebujejo ogljika) ali organske spojine, kot je npr. alkoksid $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Alkoksi

skupina je ligand, ki ga dobimo, če alkoholu, npr. metanolu (CH_3OH), odzamemo proton ($\bullet\text{OCH}_3$). Silicijev atom je vezan na alkilno skupino preko kisika.

Koloidni delci se lahko povežejo v neurejeno in po celotnem volumnu razvejeno mrežo in pri tem nastane **gel**. Potekata dve osnovni reakciji: **hidroliza**, kjer pri prekursorju pride do zamenjave alkoksi-skupin s hidroksilnimi ($-\text{OH}$) skupinami, in **(poli)kondenzacija**, kjer pride do povezovanja med hidroksilnimi skupinami. Ker je izhodiščna snov anorganska sol v vodni raztopini ali organska spojina (alkoksid) v organskem topilu, ki omogoča tvorbo mreže, ločimo dva osnovna postopka sol-gel sinteze: anorgansko ali koloidno in organsko ali alkoksidno.

Anorganski ali koloidni postopek. Hidroliza vodne raztopine prekursorja, ki je anorganska sol, npr. nitrat, klorid ali acetat, poteče ob spremembi pH, sočasno s kondenzacijo [22]. Kadar dobimo agregate koloidnih delcev v dispergirnem sredstvu ali suspenzijo, lahko oborino **peptiziramo** z dodatkom elektrolita (kislina ali baze), kar povzroči ponovno razdružitve delcev. Pri dodatku elektrolita spremenimo potencial površine koloidnih delcev in tako vplivamo na njihovo stabilnost v raztopini. Primer sinteze anorganskega sola za pripravo spojine $\text{SnO}_2:\text{RZ}$ (RZ = Eu, Ce ali Tb) je prikazan na sliki 3, morfologija dobljenih gelov po sušenju pa na sliki 4.

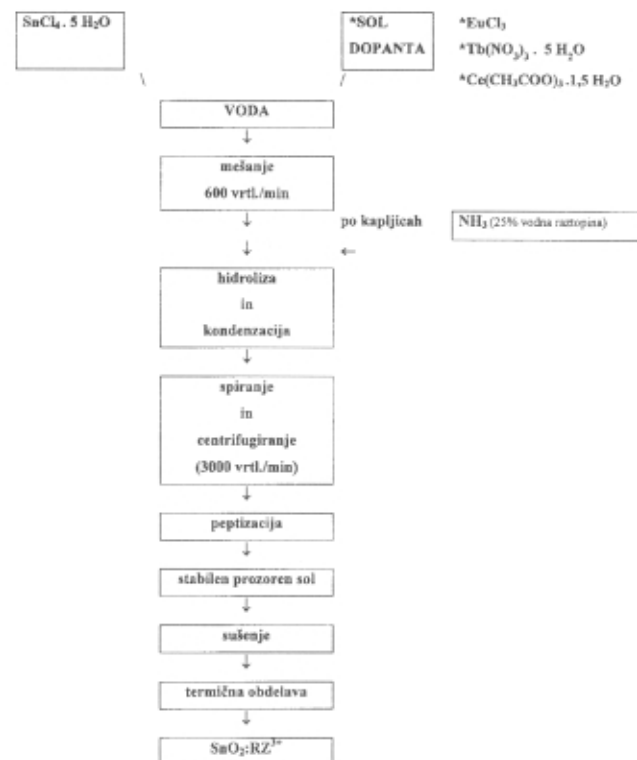
Organski ali alkoksidni postopek. Pri alkoksidni poti uporabljamo kot prekursor kovinski alkoksid, spojino, kjer je na kovino preko kisika vezana alkilna veriga poljubne dolžine. Glede na parametre (izbran katalizator je kislina ali baza) lahko nastanejo različne oblike produktov: koloidne disperzije, koloidni geli, polimerni geli ali oborine. Tabela 2 prikazuje primer sestave sola, ki je osnova za pripravo prozornih monolitnih gelov spojin $\text{SiO}_2:\text{RZ}$. Morfologija nedopiranega monolita je prikazana na sliki 5.

3 Sklepi

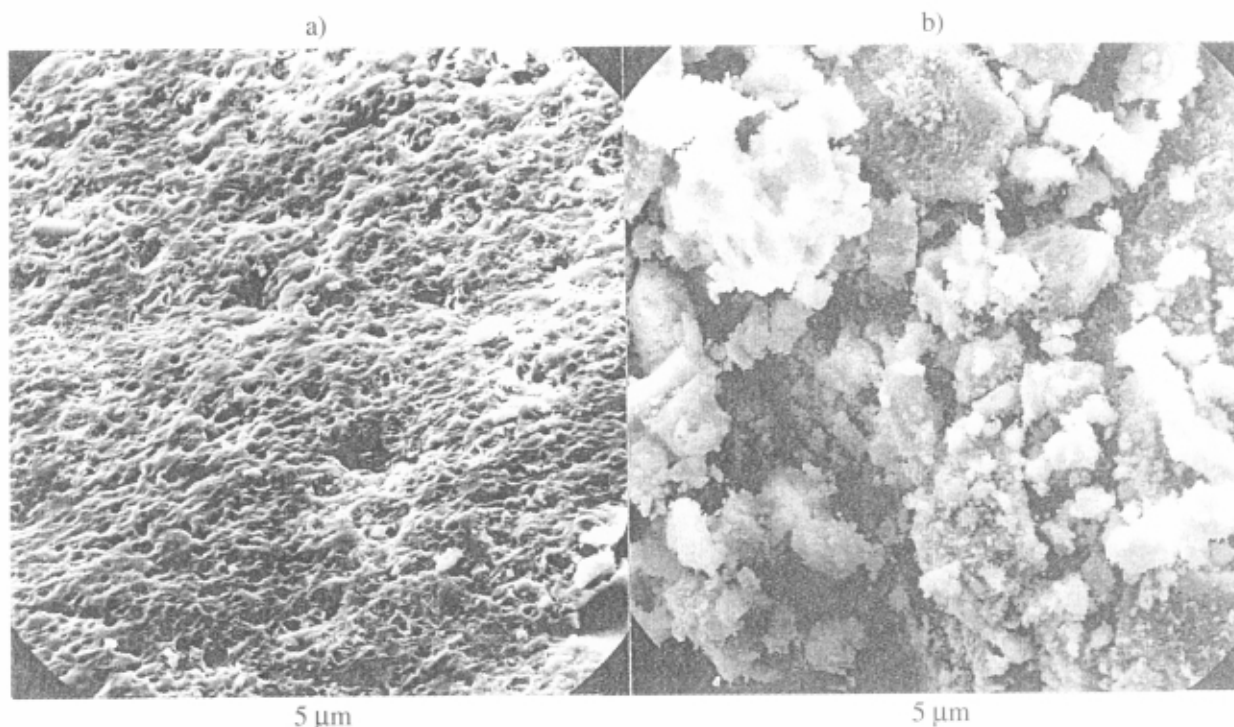
Dejstvo, da kar 90 odstotkov informacij prihaja v možgane skozi oči, s pridom ozkorišča informacijska tehnologija. Sto let stara dama - katodna elektronka ima mnogo prednosti pred ostalimi prikazovalniki in le eno slabost, preobilna je. Nadomeščajo jo ploskovni (flat panel) prikazovalniki, ki so v zadnjem desetletju doživeli velik razcvet. Luminescenčne snovi, primerne za katodno elektronko, pa ne ustrezajo pogojem delovanja v ploskovnih prikazovalnikih, zato zavzeto iščejo nove spojine in nove sintezne poti, med katerimi ima sol-gel metoda zagotovo pomembno mesto.

Tabela 2: Sestava sola za pripravo luminescenčnih $\text{SiO}_2:\text{RZ}$ -spojin

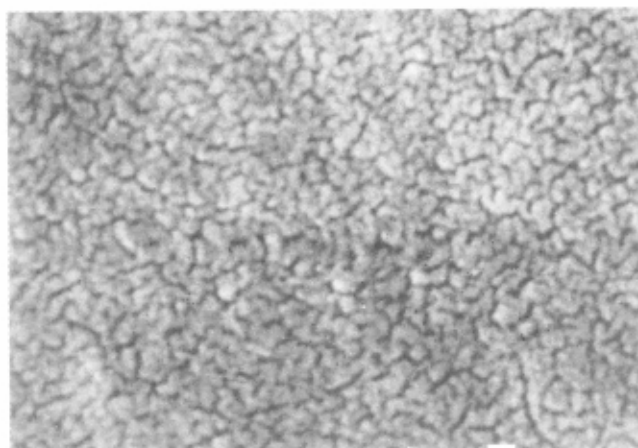
TEOS	12,5 g	
etanol	18,8 g	
H_2O	11,8 g	
5 mol% dopanta (RZ)	$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (344 mg) Eu_2O_3 (176 mg) $\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (336 mg)	
HCl (37 mas.%)	0,15 g	



Slika 3: Shematski prikaz priprave mešanega gela Sn-RZ^{3+} in končnega produkta - luminescenčnega prahu $\text{SnO}_2:\text{RZ}^{3+}$ (RZ = Eu, Ce ali Tb)



Slika 4: a) Morfologija površine gela $\text{SnO}_2:8\text{mol}\% \text{Eu}$, pripravljenega iz vodnega sola; b) delci kserogela $\text{SnO}_2:8\text{mol}\% \text{Eu}$, pripravljenega iz acetatnega sola [25]



Slika 5. SEM-posnetek morfologije monolita SiO_2 (katalizator pri hidrolizi: HCl) po segrevanju do 1000°C [25]

4 Literatura

1. Phosphor handbook, S. Shionoya, W.M. Yen, eds., CRC Press, Boca Raton, 1999
2. R.C. Ropp, Luminescence and the Solid State, Elsevier, Amsterdam, 1991
3. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994
4. P.A. Keller, The cathode-ray tube, technology, history, and application, Palisade Press, New York, 1991
5. J.M. Kim, N.S. Lee, J.E. Jung in drugi, Development of high voltage operated 5,2" full color field emission displays, Technical Digest of the 12th International Vacuum Microelectronics Conference, Darmstadt, 1999, 54-55
6. K.H. Butler, Fluorescent lamp phosphors, Pennsylvania State University Press, 1980
7. Proc. 5th International Symposium on the science and technology of light sources, York, 1989
8. CRC Handbook of laser science and technology, Vol. I, Laser and masers, M.J. Weber, ed., CRC Press, Boca Raton, 1982
9. T. Nire, T. Watanabe, N. Tsurumaki, A. Miyakoshi, S. Tanada, Electroluminescence, Springer Proceedings in Physics, 38, S. Shionoya, H. Kobayashi, eds., Springer, Heidelberg, 1989
10. E. Tannas, Flat-panel displays and CRTs, Van Nostrand Reinhold, New York, 1985
11. J. Koike, Present and future prospects of phosphors for plasma display, Proc. IIIrd International Conf. on Display Phosphors, 1997, 13-16
12. A. Wedam, P. Starič, V. Nemanič, L. Županc-Mežnar, S. Južnič, Sto let Braunove elektronke - začetki sodobne televizije, M. Pavlič (ured.), Tehniška založba Slovenije, 1997
13. L. Županc-Mežnar, Luminescentne snovi (I. del), Vakuumist, 16 (1996), 14-19
14. L. Županc-Mežnar, Zasloni za katodne elektronke (II. del), Vakuumist, 16 (1996), 13-17
15. B. Jenko, Vakuumska optoelektronika, RSS, Ljubljana, 1990
16. M. Jenko, E. Kinsky, A. Banovec, R. Tavzes, M. Murko-Jezovšek, Novi materiali, tehnologije in preiskovalne metode. Raziskave tankih plasti za komponente profesionalne elektronike, RSS, Ljubljana, 1986
17. B. Stariha, Študij tankoplastne elektroluminescentne strukture ZnS:Mn , diplomsko delo, Ljubljana, 1986
18. B. Paradiž, Procesi formiranja in vpliv atmosfere na električne in svetlostne karakteristike debeloplastne ZnS:Mn,Cu elektroluminescentne strukture, magistrsko delo, Ljubljana, 1993
19. V. Nemanič, B. Paradiž, D. Kohlenbrand, Gas evolution in DCPCL panels during forming process, Vacuum, 38 (1988) 853-855
20. V. Nemanič, Miniaturna katodna elektronka, Tehniška fakulteta, VTO Elektronika, računalništvo in informatika, magistrsko delo, Maribor, 1991
21. V. Nemanič, L. Županc-Mežnar, M. Žumer, SVGA-compatible 1-in. CRT, SID 94 Digest, J. Morreale, ed., 25 (1994), 523-526
22. C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol-gel science, Academic Press, New York, 1990
23. R.K. Iler, The chemistry of silica, Wiley, New York, 1979
24. J. Zarzycki, Past and present of sol-gel science and technology, J. of Sol-Gel Science and Technology, 8 (1997), 17-22
25. L. Županc-Mežnar, Sol-gel priprava in karakterizacija kositrovih, silicijevih in itrijevih oksidov, dopiranih z oksidi evropija, terbija ali cerija, doktorska disertacija, Ljubljana, 1999, str. 62-97