

## ОКСИФТОРИДНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ КРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

**В.А. Асеев, Е.В. Колобкова, Я.А. Некрасова, Н.В. Никоноров\*, А.С. Рохмин**

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,  
механики и оптики, Биржевая линия 4, 199034, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: Nikonorov@oi.ifmo.ru

**Аннотация.** Разработаны и синтезированы оксифторидные стекла, активированные различными активаторами. Проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств оксифторидных стекол. Обсуждаются перспективы применения этих стекол в качестве красного люминофора для белых светодиодов.

### 1. Введение

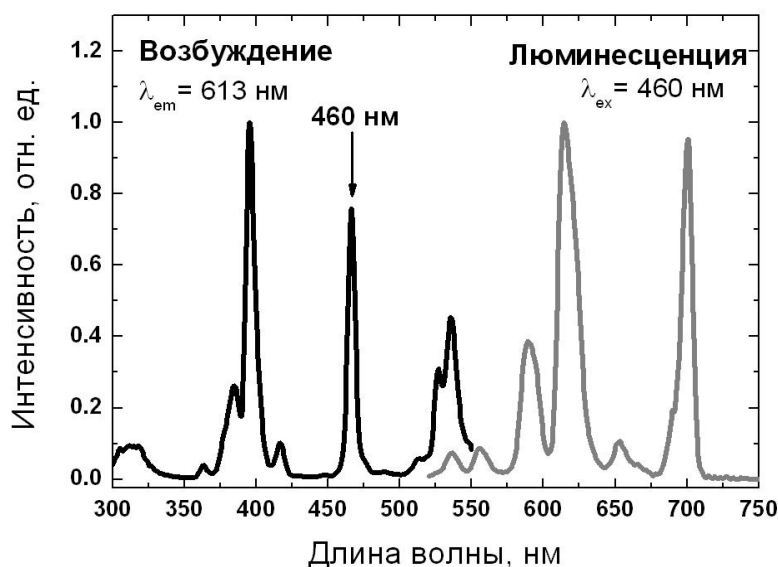
Одной из основных задач, связанных с массовым применением светодиодов, является получение белого света [1-3]. Именно белые светильники наиболее востребованы в основных сферах применения светодиодов, связанных с освещением. На сегодняшний день наиболее распространенной технологией получения белого света является нанесение желтого люминофора – кристаллов алюмоиттриевого граната, активированных ионами церия, на полупроводниковую основу – синий диод на базе InGaN. Однако такие светодиоды обладают низким коэффициентом цветопередачи (CRI) и так называемым «холодным» белым светом, т.к. их излучение не охватывает всего видимого диапазона. Для получения нейтрального или «теплого» белого света (более востребованного в освещении жилых помещений) в современных светодиодах такого типа необходимо увеличивать красную составляющую спектра свечения, то есть, добавлять к существующему желто-зеленому люминофору красный (длина волны 580-650 нм). Изменение толщины слоя люминофора или концентрации ионов-активаторов позволит сдвигать цветовую температуру в более низкие значения вплоть до 3000 К. Наибольший интерес представляют светодиоды белого света с нейтральным (6000–6500 К) и «теплым» белым свечением (5000 К).

В основном в качестве красных люминофоров используют материалы на базе SiN<sub>4</sub> - нитридосиликаты, нитридоалюмосиликаты, сиалоны, нитриды и др. [4-5]. Их цвет варьируется преимущественно от оранжевого до красного, а оптимальная длина волны возбуждения составляет менее 450 нм. Их достоинствами является высокая химическая стабильность и низкое температурное тушение, к недостаткам же относится относительно невысокая квантовая эффективность, а также значительная стоимость. Материалы, активированные ионами европия и марганца, также достаточно давно используются в качестве красных люминофоров (например, Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Однако данные материалы представляют собой активированные порошки кристаллов, и в таких матрицах ионы-активаторы обладают узкими полосами поглощения, что отрицательно сказывается на эффективности возбуждения. В стеклах полосы поглощения более широкие за счет неоднородного уширения, однако, у них меньше излучательная вероятность за счет более высокофононного колебательного спектра. Оксифторидные стекла сочетают в себе достоинства оксидных стекол (химическую стабильность) и фторидных (высокие квантовые выходы и широкие полосы поглощения) [6-8]. Поэтому



области 450-465 нм отсутствует. У ионов  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается интенсивная полоса с максимумом на 460 нм ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ). Добавляя ионы Eu в стекло с марганцем можно повысить эффективность накачки за счет передачи энергии с уровня  ${}^5\text{D}_2$  европия на уровень  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$  марганца.

Рассмотрим спектр возбуждения и люминесценции стекла, содержащего 3 мол.% фторида европия (Рис. 2).



**Рис. 2.** Спектры возбуждения и люминесценции иона европия в оксифторидном стекле.

В спектре люминесценции наблюдаются две относительно слабые полосы люминесценции в зеленой области спектра, а также четыре полосы в оранжевой и красной области, это переходы соответственно  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (595 нм),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (613 нм),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (650 нм) и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (700 нм). Для практических применений наиболее интересны полосы с максимумами 590 и 613 нм, поскольку данные цвета воспринимаются человеческим глазом как красный. При больших длинах волн (>650 нм) чувствительность глаза снижается, и вклад этих длин волн в восприятие красного света меньше. На спектре возбуждения видно, что максимальная эффективность возбуждения люминесценции на 613 нм будет наблюдаться для длин волн около 405 нм, но при возбуждении в области работы синих светодиодов эффективность ниже всего на 25 %. Сравним люминесценцию ионов марганца при их различных концентрациях (Рис. 3).

На спектре люминесценции наблюдаются полосы, связанные с излучением как ионов двухвалентного марганца  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ , так и трехвалентного европия  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  (595 нм),  ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  (618 нм) и  ${}^7\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  (700 нм). При увеличении концентрации марганца до 20 мол.% выделить полосы европия становится практически невозможно, поскольку они перекрыты широкой полосой марганца. Увеличение концентрации ионов-активаторов приводит к смещению максимума широкого пика люминесценции в более длинноволновую область. Это может быть связано с изменением действия поля лигандов на ионы  $\text{Mn}^{2+}$  при изменении ближайшего окружения этих ионов.

За счет безызлучательных переходов и потерь в кристаллах InGaN происходит нагрев люминофоров. В мощных светодиодах он может достигать до 200 °С. А при нагреве возрастает вероятность безызлучательной релаксации возбуждения, и соответственно снижается излучательная. Поэтому для сред, используемых в качестве люминофоров, важным параметром является температурная стабильность, то есть,



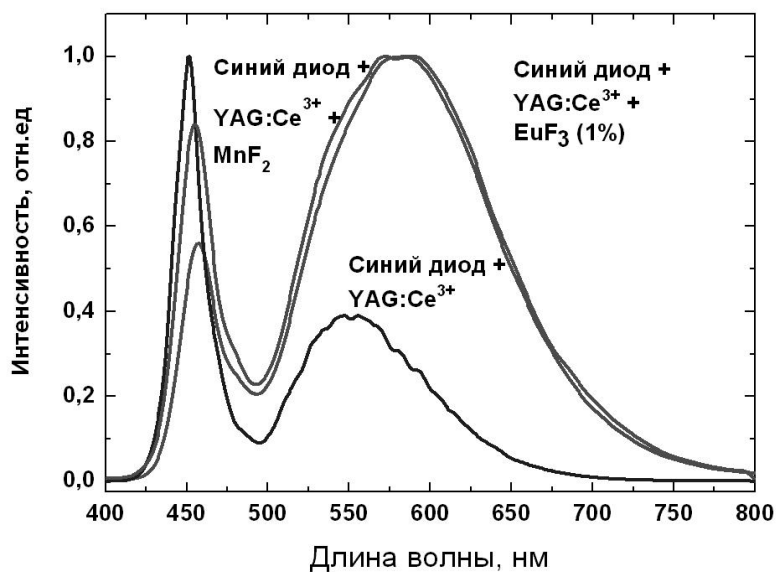


Рис. 5. Спектры светодиодов с дополнительным красным люминофором.

Введение красной компоненты позволило сместить суммарный спектр излучения в сторону больших значений длин волн. Так, добавление люминофора на основе  $\text{MnF}_2$ , позволило сместить максимум полосы с 550 нм до 610 нм. По спектрам излучения при возбуждении светодиода с цветовой температурой 9500 К были оценены значения цветовой температуры и индекса цветопередачи для образцов с европием и марганцем (Табл. 1).

Таблица 1. Оптические характеристики полученных светодиодов (CIE – координаты цветового пространства, CCT – цветовая температура, CRI – индекс цветопередачи).

| Светодиод                                           | CIE (x,y)        | CCT (K) | CRI | $\lambda_{max}$ , нм |
|-----------------------------------------------------|------------------|---------|-----|----------------------|
| Синий диод                                          | 0.1633; 0.0436   | -       | -   | 452                  |
| ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$                               | 0.2792; 0.2984   | 9540    | 65  | 553                  |
| $\text{MnF}_2$ (2 мол.%)                            | 0.3918; 0.3466   | 3450    | 81  | 610                  |
| YAG: $\text{Ce}^{3+}$ + $\text{EuF}_3$<br>(1 мол.%) | 0.4292<br>0.3694 | 2830    | 70  | 624                  |

По полученным данным можно сделать вывод, что введение красного люминофора на основе оксифторидного стекла, активированного марганцем и европием, позволило уменьшить значение цветовой температуры с 9500 К до 2830 К, а также увеличить индекс цветопередачи с 65 до 81.

#### 4. Заключение

Синтезирован новый тип люминофора, основанный на прозрачных оксифторидных стеклах, легированных ионами марганца и европия. По результатам проведенных исследований спектрально-люминесцентных свойств полученных образцов были сделаны следующие выводы:

- введение красного люминофора позволило сместить максимум полосы в красно-оранжевой области спектра в сторону больших длин волн, что позволило получить минимальное значение цветовой температуры излучения 2830 К. Максимальный индекс цветопередачи составил ~ 81.

- при нагреве оксифторидных стекол, активированных европием, до 150 °С, время жизни люминесценции снизилось всего на 6-7 %, то есть данный материал достаточно термостабилен.

- на основе нового красного люминофора возможно создание долгоживущих (до 100000 часов свечения) энергоэффективных источников белого света с улучшенным индексом цветопередачи и спектром, максимально приближенным к солнечному. Данные источники могут найти применение в системах освещения помещений, улиц, при подсветке зданий, а также в качестве подсветки жидкокристаллических дисплеев и мониторов.

*Авторы работы выражают благодарность Усову Олегу Алексеевичу (Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН) за помощь в проведении эксперимента.*

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (ГК № 14.513.11.0019, Минобрнауки РФ).*

### Литература

- [1] *Дорожная карта "Использование нанотехнологий в производстве светодиодов"* (ГК Роснанотех, М., 2010).
- [2] *Справочник. Светодиодное освещение: Принципы работы, преимущества и области применения*, под ред. Дж. Вейнерт, Ч. Сполдинг (Philips Solid-State Lighting Solutions, Inc., 2010).
- [3] M. Zachau, D. Becker, D. Berben, T. Fiedler, F. Jermann, F. Zwaschka // *Proc. of SPIE* **6910** (2008) 691010.
- [4] M. Mikami, H. Watanabe, K. Uheda, S. Shimooka, Y. Shimomura, T. Kurushima, N. Kijima // *Science and Engineering* **1** (2009) 1.
- [5] M.N. Tsvetkova, V.G. Korsakov, M.M. Sychev, B.V. Chernovets, G.V. Itkinson // *J. Opt. Technol.* **78** (6) (2011) 403.
- [6] В.А. Асеев, В.В. Голубков, Е.В. Колобкова, Н.В. Никоноров // *Физ. и хим. стекла* **38** (2) (2012) 238.
- [7] V. Aseev, E. Kolobkova, N. Nikonorov, In: *Advanced Photonic Sciences*, ed. by M. Fadhali (InTech, 2012), p. 105.
- [8] Xinguo Zhang, Menglian Gong // *Materials Letters* **65** (2011) 1756.
- [9] А.В. Шамшурин, Л.Г. Маскалюк, А.В. Репин // *Труды Одесского Политехнического института* **3** (1999).

## OXY-FLUORIDE GLASSES FOR RED PHOSPHORS

V.A. Aseev, E.V. Kolobkova, Ya.A. Nekrasova, N.V. Nikonorov\*, A.S. Rokhmin

Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics,

Birjevaja line 4, 199034, Saint-Petersburg, Russia

\*e-mail: Nikonorov@oi.ifmo.ru

**Abstract.** Oxy-fluoride glasses doped with different activators have been developed and synthesized. Investigation of spectral and luminescent properties of the oxy-fluoride glasses have been carried out. The prospects of applications of the glasses as a red phosphor for white light emitted diodes have been discussed.

**References**

- [1] *Dorognaya karta "Ispolzovanie nanotekhnologii v proizvodstve svetodiodov"* (Rosnanotech, M., 2010).
- [2] *LED Lighting*, ed. by D. Veinert, C. Spolding (Philips Solid-State Lighting Solutions, Inc., 2010).
- [3] M. Zachau, D. Becker, D. Berben, T. Fiedler, F. Jermann, F. Zwaschka // *Proc. of SPIE* **6910** (2008) 691010.
- [4] M. Mikami, H. Watanabe, K. Uheda, S. Shimooka, Y. Shimomura, T. Kurushima, N. Kijima // *Science and Engineering* **1** (2009) 1.
- [5] M.N. Tsvetkova, V.G. Korsakov, M.M. Sychev, B.V. Chernovets, G.V. Itkinson // *J. Opt. Technol.* **78 (6)** (2011) 403.
- [6] V.A. Aseev, V.V. Golubkov, E.V. Kolobkova, N.V. Nikonorov // *Glass Physics and Chemistry* **38**, No 2 (2012) 212.
- [7] V. Aseev, E. Kolobkova, N. Nikonorov, In: *Advanced Photonic Sciences*, ed. by M. Fadhali (InTech, 2012), p. 105.
- [8] Xinguo Zhang, Menglian Gong // *Materials Letters* **65** (2011) 1756.
- [9] A.V. Shamshurin, L.G. Maskalyuk, A.V. Repin // *Trudi Odesskogo Polytehnicheskogo instituta* **3** (1999).