

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 SiN₄ - 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:Y₂O₃). 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

целью данной работы являлось исследование спектрально-люминесцентных свойств оксифторидных стекол, активированных ионами марганца и европия для использования в качестве красных люминофоров.

2. Эксперимент

В работе исследовались два оксифторидных стекла. Первое стекло имело следующий состав: 5 мол.% $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ – 95 мол.% $\text{MgPbCa}(\text{Ba})\text{SrAl}_2\text{F}_{14}$, куда в качестве активатора вводили MnF_2 . Концентрация MnF_2 составляла 2-20 мол.% при одновременном введении EuF_3 в количестве 0.2 мол.%. Европий вводился в качестве сенсibilизатора для марганца при возбуждении на длине волны 465 нм. Второе стекло имело следующий состав: 0.3SiO_2 - $0.15\text{AlO}_{3/2}$ - 0.29CdF_2 - 0.18PbF_2 - 0.05ZnF_2 - $0.03(\text{Eu},\text{Y})\text{F}_3$. Для получения различных концентраций активатора иттрий эквимолярно заменялся на европий. Таким способом были получены образцы с концентрациями 1 и 3 мол.% EuF_3 .

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 900 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн 300–500 нм с шагом 0.1 нм, время интеграции 0.2 с. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение импульсного лазера LS-2131M фирмы Lotis ТП с приставкой-преобразователем излучения HG-T, длина волны лазерного излучения составляла 355 нм, энергия возбуждения составляла 10 мДж. Регистрация спектров проводилась в видимом диапазоне длин волн (400–800 нм) с использованием монохроматора (Model Acton-300, Acton Research Corp.), фотоэлектронного умножителя (Model Hamamatsu R928) и цифрового синхронного усилителя (Model SR850, Stanford Research Systems). Все измерения проводились при комнатной температуре и были нормированы на кривую спектральной чувствительности приемника.

3. Результаты и обсуждения

На рисунке 1 представлены спектры поглощения образцов, активированных ионами марганца и европия, в области работы синих светодиодов.

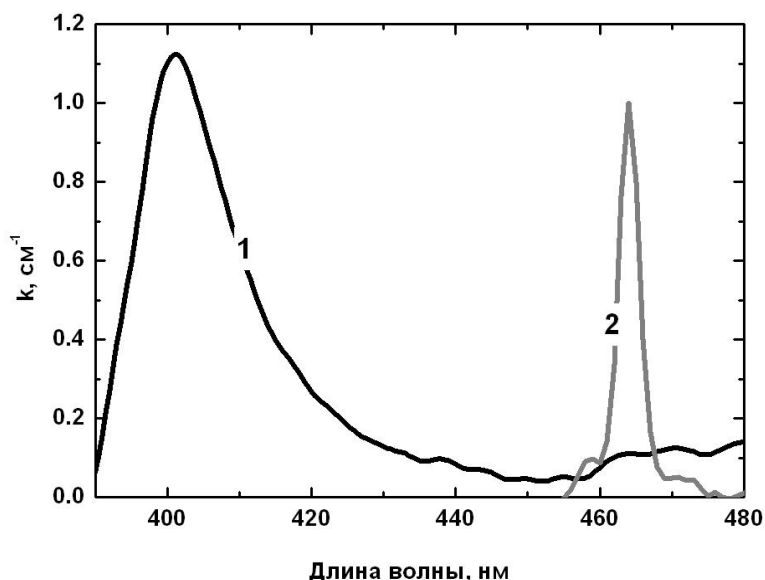


Рис. 1. Спектр поглощения ионов Mn^{2+} (1) и Eu^{3+} (2) оксифторидном стекле.

Наиболее интенсивная полоса поглощения с максимумом около 405 нм в марганце представляет собой наложение полос поглощения следующих энергетических переходов ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow \text{E}({}^4\text{G})$ и ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ [9]. Поглощение Mn^{2+} в

области 450–465 нм отсутствует. У ионов 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).

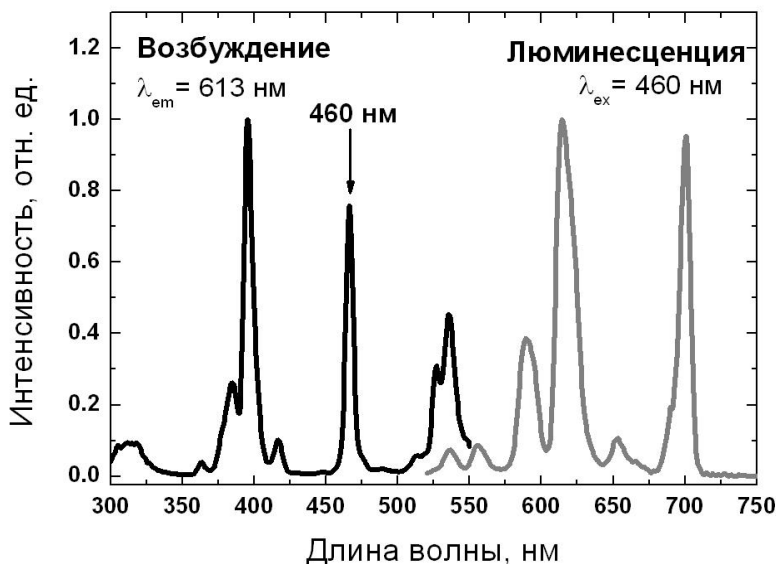


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции иона европия в оксифторидном стекле.

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 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,

насколько снижается интенсивность люминесценции при нагреве. Проведя оценку изменения времени затухания люминесценции при различных температурах, можно оценить температурную стабильность вещества. На Рис. 4 представлена зависимость времени жизни люминесценции для двух концентраций европия.

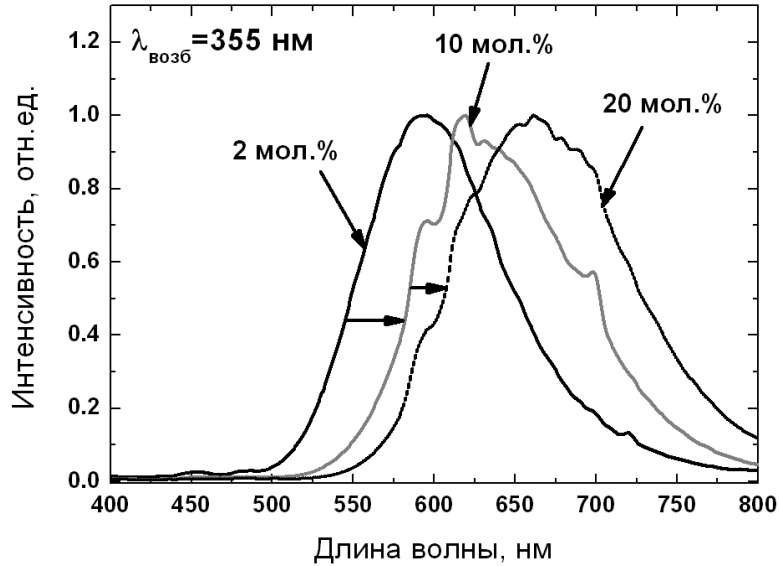


Рис. 3. Спектры люминесценции оксифторидного стекла с разной концентрацией MnF_2 .

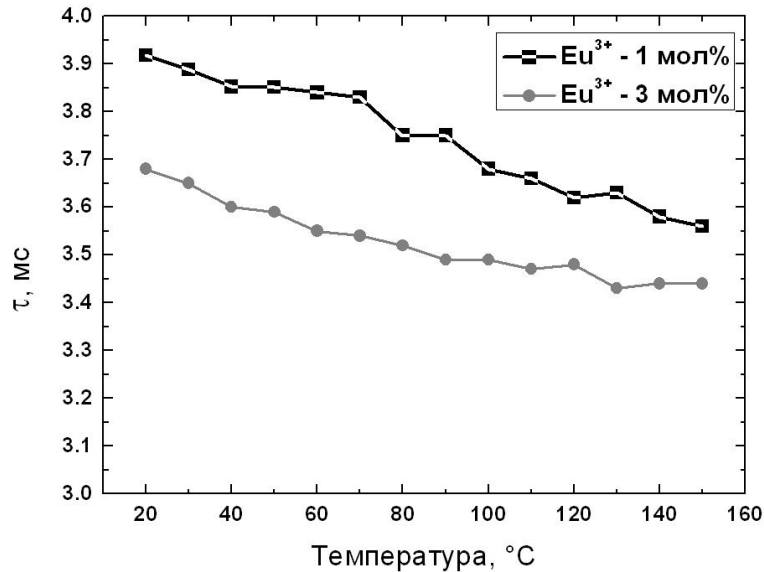


Рис. 4. Температурное тушение люминесценции для оксифторидных стекол, активированных европием.

Зависимость имеет линейный характер, время жизни незначительно уменьшается (на 6-7 %) на всем протяжении температурного диапазона (20-150 °C). Таким образом, можно сказать, что данные стекла являются термостабильным материалом.

На Рис. 5 представлены спектры диода с двумя люминофорами: желтым (YAG:Ce) и красным, с оксифторидными стеклами, активированными европием и марганцем. Исходная цветовая температура светодиода с желтым люминофором составила 9500 К.

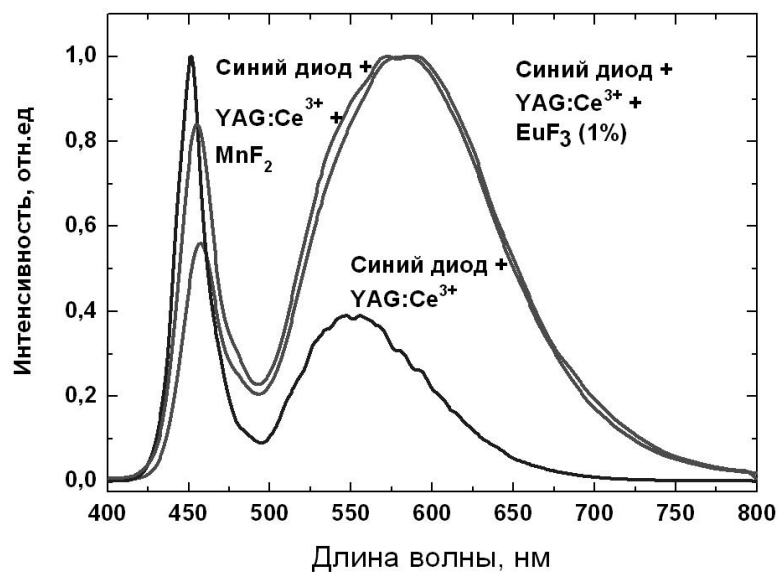


Рис. 5. Спектры светодиодов с дополнительным красным люминофором.

Введение красной компоненты позволило сместить суммарный спектр излучения в сторону больших значений длин волн. Так, добавление люминофора на основе 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	λ_{max} , нм
Синий диод	0.1633; 0.0436	-	-	452
ИАГ: Ce^{3+}	0.2792; 0.2984	9540	65	553
MnF_2 (2 мол.%)	0.3918; 0.3466	3450	81	610
YAG: Ce^{3+} + EuF_3 (1 мол.%)	0.4292 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 Polytekhnicheskogo instituta* **3** (1999).