

УДК 535.33; 535.372; 535.354

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МАРГАНЦА ВО ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

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

Разработаны и синтезированы фторфосфатные стекла, содержащие MnF_2 в концентрациях 2–20 мол.%. Исследована зависимость спектрально-люминесцентных свойств стекол от концентрации ионов-активаторов. Обсуждаются перспективы применения такой среды в качестве красного люминофора в диодах белого света.

Ключевые слова: белые светодиоды, красный люминофор, стекла, активированные марганцем, фторфосфатные стекла.

Введение

На сегодняшний день с внедрением светодиодов связаны перспективы развития целого ряда направлений – от сигнальных световых приборов и оборудования для световой индикации и рекламы до специальных приложений в производстве мобильных устройств и дисплеев. Основной привлекательной чертой светодиодной технологии является принципиально более высокий по сравнению с альтернативными технологическими решениями уровень светоотдачи, что способно привести к значительным экономическим и социальным эффектам. Важнейшим из них является радикальное сокращение затрат электроэнергии на освещение, составляющих, по различным оценкам, до 18–20% всех затрат произведенной электроэнергии [1].

Наиболее распространенной технологией получения белого света является нанесение желтого люминофора – нанокристаллов алюмоиттриевого граната, активированных ионами церия, на полупроводниковую основу – синий диод на базе $InGaN$. Однако такие светодиоды обладают низким коэффициентом цветопередачи и так называемым «холодным» белым светом, так как их излучение не охватывает всего видимого диапазона. Для получения нейтрального или теплого белого света (более близкого к солнечному) в современных диодах такого типа необходимо расширять спектр свечения в красную область. Другими словами, к уже существующим диодам «холодного» белого света (цветовая температура ~7000 К) необходимо добавить компонент, вносящий в спектр красную и оранжевую составляющие (580–650 нм). Таким образом, изменяя интенсивность красной компоненты (варьируя толщину слоя красного люминофора или концентрацию активатора) возможно создавать белые светодиоды со свечением с различной цветовой температурой (3000–7000 К). Наибольший интерес представляют диоды белого света с нейтральным (6000–6500 К) и теплым белым свечением (5000 К).

В основном для создания красных люминофоров используются сульфидная, силикатная, нитридная или фторидная матрицы стекла. Выбор фторфосфатной матрицы обусловлен ее высокой химической и термической стабильностью, а также возможностью введения высоких концентраций ионов-активаторов [2, 3]. Сделанные оценки указывают на перспективность использования ионов как редкоземельных, так и переходных металлов, а также их комбинации во фторидных стеклах и наностеклокерамиках на их основе. Следует отметить, что материалы, активированные ионами переходных металлов, обладают широкими полосами поглощения и люминесценции и относительно дешевы. Например, ионы Mn^{2+} обладают интенсивной полосой люминесценции с максимумом ~620 нм [4]. Также возможно введение высоких концентраций марганца с сохранением его валентного состояния. Однако положение полос возбуждения и люминесценции такого активатора зависит от степени его окисления и координации [5].

Целью настоящей работы является исследование концентрационной зависимости спектрально-люминесцентных свойств фторфосфатных стекол, активированных ионами Mn^{2+} .

Эксперимент

В работе исследовались оксифторидные стекла системы 5 мол.% $Ba(PO_3)_2$ –95 мол.% $MgPbCa(Ba)SrAl_2F_{14}$, в качестве активатора вводили MnF_2 . Концентрация MnF_2 составила 2–20 мол.% при одновременном введении EuF_3 в количестве 0,2 мол.%. Европий вводился в качестве сенситизатора для марганца при возбуждении на 465 нм. Для синтеза стекол применялись материалы марки с чистотой 99,99%, выпускаемые отечественной химической промышленностью. Варка стекол производилась в электрической лабораторной печи с силитовыми нагревателями, обеспечивающими нагрев рабочей зоны до 1450°C. Варка стекол осуществлялась в открытых корундовых тиглях в атмосфере воздуха при температуре 900–1050°C в течение 30 мин.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 900 (Perkin Elmer) в диапазоне 300–500 нм с шагом 0,1 нм, время интеграции 0,2 с. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение импульсного лазера LS-2131M фирмы Lotis III с приставкой-преобразователем излучения HG-T, длина волны лазерного излучения составляла 355 нм, энергия возбуждения – 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.

Результаты и обсуждения

В ходе работы были исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных ионами двухвалентного марганца в концентрациях MnF_2 : 2, 5, 10, 15 и 20 мол.%. На рис. 1 представлен спектр поглощения образца, активированного ионами Mn^{2+} и Eu^{3+} , отмечены основные энергетические переходы.

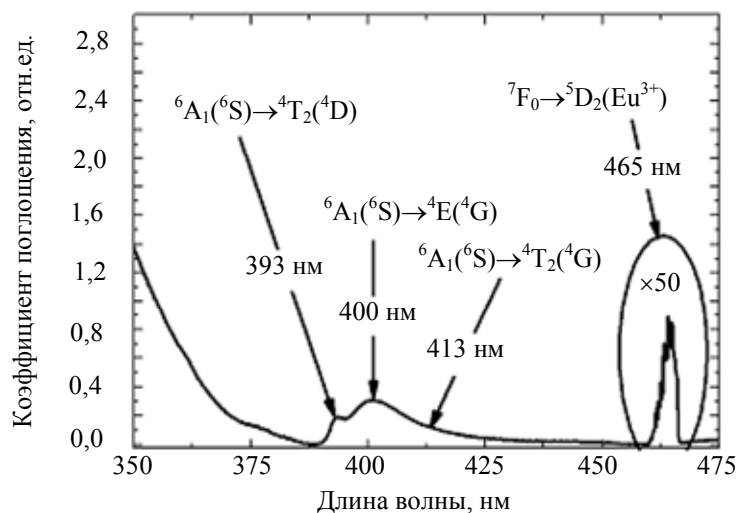


Рис. 1. Спектр поглощения ионов Mn^{2+} и Eu^{3+} в оксифторидном стекле

По литературным данным [6], полосы поглощения на 393, 400 и 413 нм соответствуют следующим энергетическим переходам ионов марганца ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ и ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$. Поглощение Mn^{2+} в области 450–465 нм отсутствует, поэтому в систему вводят ионы Eu^{3+} с полосой на 465 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$). Накачка такой системы на длине волны в области 450–465 нм становится возможной за счет передачи энергии с уровня ${}^5\text{D}_2$ европия на уровень ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ марганца.

Также представлены спектры поглощения для исследуемого концентрационного ряда (рис. 2).

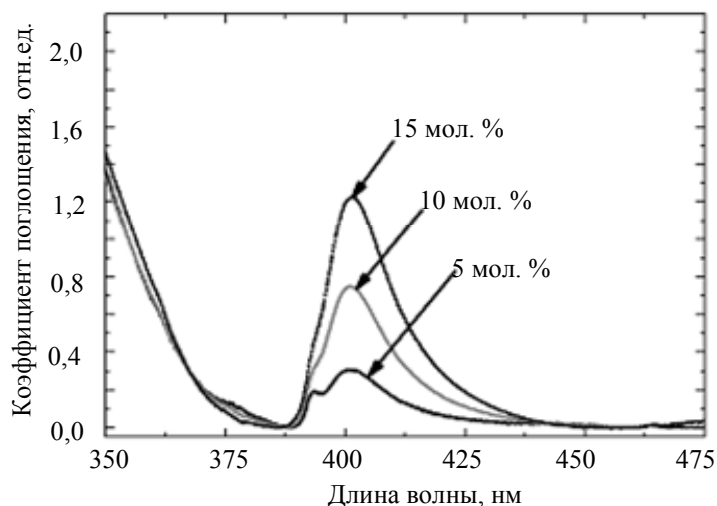


Рис. 2. Спектры поглощения оксифторидного стекла с разной концентрацией MnF_2

При изменении концентрации с 5 до 20 мол.% наблюдается рост значения коэффициента поглощения марганца на длине волны 400 нм, что позволяет более эффективно поглощать возбуждения диода накачки.

На спектре люминесценции (рис. 3) 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.

Распад люминесценции происходит по экспоненциальному закону. В результате концентрационного тушения при увеличении содержания ионов Mn^{2+} в составе оксифторидных стекол с 5 до 20 мол.% наблюдается уменьшение времени жизни люминесценции с 17,7 до 7,3 мс.

На рис. 4 представлен спектр диода при добавлении люминофора, активированного марганцем, при возбуждении белым диодом с температурой 9500 К. 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 светоизлучающего диода (СИД) с цветовой температурой 9500 К были оценены значения цветовой температуры и индекса цветопередачи для образца с концентрацией 2 мол.% (таблица).

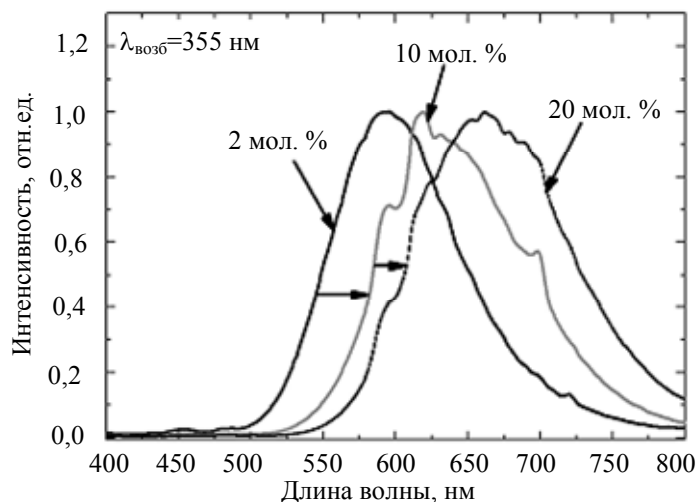


Рис. 3. Спектры люминесценции оксифторидного стекла с разной концентрацией MnF_2

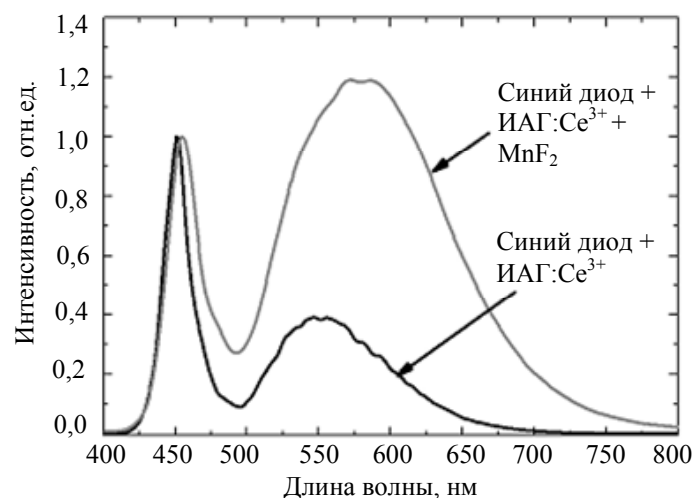


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов с MnF_2

СИД	CIE x, y	ССТ, К	CRI	λ_{max} , нм
Синий диод	0,1633; 0,0436	—	—	452
ИАГ: Ce^{3+}	0,2792; 0,2984	9540	65	553
MnF_2	0,3918; 0,3466	3450	81	610

Таблица. Оптические характеристики полученных светодиодов (CIE – координаты цветового пространства; ССТ – цветовая температура; CRI – индекс цветопередачи)

По полученным данным можно сделать вывод, что введение красного люминофора на основе оксифторидного стекла, активированного марганцем, позволило уменьшить значение цветовой температуры с 9500 К до 3500 К, а также увеличить индекс цветопередачи с 65 до 81.

Заключение

Синтезирован новый тип люминофора, основанный на прозрачном оксифторидном стекле, легированном ионами марганца и европия. По результатам проведенных исследований концентрационной зависимости спектрально-люминесцентных свойств полученных образцов сделаны следующие выводы:

- введение красного люминофора позволило сместить максимум полосы в красно-оранжевой области спектра в сторону больших длин волн, тем самым уменьшив значение цветовой температуры излучения с 9500 К до 3500 К. Индекс цветопередачи составил примерно 81;
- на основе нового красного люминофора возможно создание долгоживущих (до 100 000 ч свечения) энергоэффективных источников белого света с улучшенным индексом цветопередачи и спектром, максимально приближенным к солнечному. Такие источники могут найти применение в системах освещения помещений, улиц, подсветке зданий, а также в качестве подсветки жидкокристаллических дисплеев и мониторов.

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

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0169, Минобрнауки РФ).

Литература

1. Дорожная карта «Использование нанотехнологий в производстве светодиодов». – М.: ГК Роснотех, 2010. – 205 с.
2. Справочник. Светодиодное освещение: Принципы работы, преимущества и области применения / Под ред. Дж. Вейнерт, Ч. Сполдинг. – Philips Solid-State Lighting Solutions, Inc., 2010. – 156 p.
3. Aseev V., Kolobkova E., Nikonov N. New nanoglassceramics doped with rare earth ions and their photonic applications // Chapter in book «Advanced Photonic Sciences» / Ed. by M. Fadhali. – InTech. – 2012. – P. 105–131.
4. Xinguo Zhang, Menglian Gong. A new red-emitting Ce^{3+} , Mn^{2+} -doped barium lithium silicate phosphor for NUV LED application // Materials Letters. – 2011. – V. 65. – P. 1756–1758.
5. Reisfeld R., Kisilev A. Luminescence of manganese (II) in 24-phosphate glasses // Chemical Physics Letters. – 1984. – V. 111. – № 1, 2. – P. 19–24.
6. Шамшури А.В., Маскалюк Л.Г., Репин А.В. Люминофоры на основе твердых растворов фосфатов цинка и магния, активированные ионами марганца // Труды Одесского политехнического института. – 1999. – В. 3. – С. 230–232.

<i>Асеев Владимир Анатольевич</i>	– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, ассистент, Aseev@oi.ifmo.ru
<i>Колобкова Елена Вячеславовна</i>	– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, Kolobok106@rambler.ru
<i>Некрасова Яна Андреевна</i>	– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Nekrasova@oi.ifmo.ru
<i>Никоноров Николай Валентинович</i>	– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonov@oi.ifmo.ru
<i>Рохмин Алексей Сергеевич</i>	– Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, ассистент, Rokhmin@oi.ifmo.ru