

УДК 535.343, 539.213.27

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ И КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Ж.О. Липатова^а, В.А. Асеев^а, Е.В. Колобкова^а

^аУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zluka_yo@mail.ru

Аннотация. Разработка и исследование люминофоров на основе квантовых точек является перспективной задачей фотоники. Введение квантовых точек во фторофосфатные стекла обеспечивает жесткую матрицу, высокий коэффициент поглощения, широкую полосу люминесценции и высокий квантовый выход. Поскольку ионы марганца обладают интенсивной полосой люминесценции в красной области спектра, то добавление их в стекла с квантовыми точками приводит к уширению спектра в длинноволновую область спектра. Такое излучение по своему спектральному составу ближе к естественному солнечному излучению и обеспечивает источникам излучения на его основе более высокий индекс цветопередачи. Целью работы является исследование спектрально-люминесцентных свойств фторофосфатных стекол, активированных марганцем и квантовыми точками CdS. Для этого были синтезированы фторофосфатные стекла состава $47\text{NaPO}_3\text{-}30\text{H}_3\text{PO}_4\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO-xMnS-}7,5\text{NaAlF}_6\text{-}4,2\text{CdS}$, где $x=3, 6, 8$ мол.%. Квантовые точки были получены путем вторичной термообработки стекол при температуре 430 °С в течение 90 мин. Измерены спектры поглощения в видимой области спектра (300–600 нм). Показано смещение края фундаментального поглощения в видимую область спектра при термообработке. Данное изменение обусловлено ростом квантовых точек. Экспериментально установлено, что при возбуждении лазером на длине волны 410 нм максимумы интенсивности люминесценции сдвигаются в красную область спектра (с 620 нм до 660 нм). Максимальный сдвиг наблюдался у образца с концентрацией марганца 3 мол.%, минимальный сдвиг – у образца с концентрацией 8 мол.%. По результатам измерений кинетики затухания люминесценции марганца (620 нм) были получены значения времен жизни от 18 мс для образца с концентрацией MnS 3 мол.% до 15 мс – для MnS 8 мол.%. Уменьшение времени жизни с ростом концентрации связано с концентрационным тушением люминесценции марганца. Рост квантовых точек CdS при термообработке приводит к снижению значений времен жизни люминесценции до значений 9–3 мс (3 и 8 мол.% MnS соответственно). Результаты проведенных исследований показали, что данные фторофосфатные стекла, активированные марганцем и квантовыми точками CdS, являются перспективными для применения в качестве люминофоров для белых светодиодов.

Ключевые слова: квантовые точки, фторофосфатные стекла, CdS, люминофоры.

Благодарности. Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

SPECTRAL-LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF FLUOROPHOSPHATE GLASSES ACTIVATED WITH MANGANESE AND CADMIUM SULPHIDE QUANTUM DOTS

Zh.O. Lipatova^а, V.A. Aseev^а, E.V. Kolobkova^а

^аITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zluka_yo@mail.ru

Abstract. Research and development of phosphors based on quantum dots (QD) is a perspective problem of photonics. The main advantages of fluorophosphate glass with quantum dots are: high absorption coefficient, solid matrix and a broad band luminescence with high quantum efficiency of QD. Manganese ions have an intense band luminescence in the red region of the spectrum. Thus, the addition of manganese ions in the glass with quantum dots leads to a broadening of the spectrum in the long wavelength region. Such emission is closer to natural sunlight and has a high color rendering index. The work objective is the study of the spectral and luminescent properties of fluorophosphate glasses doped with manganese and CdS quantum dots. Fluorophosphate glasses ($47\text{NaPO}_3\text{-}30\text{H}_3\text{PO}_4\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO-xMnS-}7,5\text{NaAlF}_6\text{-}4,2\text{CdS}$, where $x = 3, 6, 8$ mol. %) were synthesized. The secondary heat treatment at the temperature of 430 °C for 90 minutes has led to the growth of quantum dots in glass volume. Absorption spectra have been measured in the visible range (from 300 to 600 nm). Heat treatment has led to a shift of the fundamental absorption edge in the visible region of the spectrum. This change is due to the growth of quantum dots. Maximum intensity of luminescence is shifted to the red region of the spectrum from 620 nm to 660 nm under laser excitation at 410 nm. The maximum shift was observed in the glass with a concentration of 3 mol. % of manganese, the minimum one - in the glass with a concentration of 8 mol. %. Values of manganese ions lifetime from 18 ms for a sample with a concentration of MnS 3 mol. % to 15 ms for MnS 8 mol % were obtained. The decrease in the lifetime with concentration increasing of manganese ions is due to the concentration quenching of the luminescence. The growth of CdS quantum dots in the heat treatment leads to a decrease of the lifetimes to the values below 9-3 ms (3 and 8 - mol. % MnS, respectively). Obtained findings prove that fluorophosphate glasses doped with manganese and CdS quantum dots are perspective materials for phosphors in white LEDs.

Keywords: quantum dots, fluorophosphate glasses, CdS, phosphors.

Acknowledgements. This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement №14-23-00136).

Введение

В настоящее время перспективной областью в фотонике является разработка и исследование люминофоров. Одним из перспективных материалов являются полупроводниковые наночастицы, называемые квантовыми точками (КТ), размеры которых составляют от 1 до 20 нм. Благодаря эффекту размерного квантования можно целенаправленно управлять оптическими и электрическими параметрами КТ, что помогает создать на их основе структурированные наноматериалы с требуемыми оптическими свойствами [1, 2]. КТ

на основе полупроводников представляют практический интерес в качестве люминесцирующих материалов. КТ обладают широкой полосой возбуждения и излучают различные цвета в зависимости от их размера и природы полупроводника. Таким образом, можно получить КТ с любой длиной волны люминесценции – от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона. Сульфид кадмия (CdS) является широкозонным полупроводником и люминесцирует в видимой области спектра [3].

Одним из методов получения КТ является метод коллоидного синтеза. Он подразумевает синтез КТ из жидкой фазы. Недостатком способа является низкий квантовый выход флуоресценции за счет дефектности поверхности нанокристаллов, что приводит к появлению энергетических уровней, лежащих внутри запрещенной зоны [4–6]. Также возникают трудности при введении КТ в твердые тела.

Чтобы избежать этих недостатков, предлагается получение КТ в стекле. Это более простой и экономичный способ. Синтез КТ происходит в результате высокотемпературной термообработки, обеспечивая небольшой разброс КТ по размерам. Изменение температуры и времени термообработки позволяет управлять размерами КТ и за счет этого сдвигать полосы люминесценции [7–9]. Люминофоры на базе КТ обладают более высокой эффективностью излучения.

В качестве матрицы в основном выбираются силикатные и фторофосфатные стекла. Последние более перспективны, так как в них можно ввести CdS в большей концентрации, обеспечивая тем самым более эффективные оптические свойства. Такие стекла имеют высокий коэффициент поглощения, большую интенсивность люминесценции, большой квантовый выход и больший сдвиг Стокса, чем у силикатных стекол, так как температурно-временные режимы формирования квантовых точек у фторофосфатных стекол более мягкие [10–12].

Ионы марганца обладают широкой полосой люминесценции в красной области спектра. Добавление ионов марганца в стекло с КТ дает возможность сместить интегральные спектры люминесценции в длинноволновую область. Такое излучение по своему спектральному составу ближе к естественному солнечному излучению. При применении данных стекол в качестве люминофоров это даст возможность получить более низкие цветовые температуры и более высокий индекс цветопередачи [13, 14].

Целью работы является исследование спектрально-люминесцентных свойств фторофосфатных стекол, активированных марганцем и КТ CdS.

Методическая часть

Были исследованы фторофосфатные стекла следующего состава: $47\text{NaPO}_3\text{-}30\text{H}_3\text{PO}_4\text{-}10\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZnO-xMnS-}7,5\text{NaAlF}_6\text{-}4,2\text{CdS}$, где $x=3, 6, 8$ мол.%. Для синтеза стекол применялись марки «ХЧ» и «ОСЧ». Синтез проводился в течение 40 мин в закрытых стеклоуглеродных тиглях в атмосфере аргона при температуре $T=950\text{--}1000$ °С. Навеска составляла 50 г. Был произведен отжиг при температуре несколько ниже температуры стеклования для снятия остаточных напряжений. После отжига толщины образцов не превышали 2 мм.

КТ синтезировались путем вторичной термообработки при температуре 430 °С. Термообработка производилась поэтапно через каждые 15 мин. Суммарное время термообработки составило 90 мин.

Были измерены спектры поглощения на спектрофотометре Varian Cary 500 в видимой области спектра 300–600 нм (шаг 0,1 нм, время интеграции 0,5 с). Спектры люминесценции были измерены с помощью лазера Solar Laser Systems LQ 529 В (длина волны возбуждения 410 нм), регистрировались с помощью монохроматора (длина волны 620 нм), фотоэлектронного умножителя и цифрового синхронного усилителя. Измерения проводились в видимой области спектра 400–800 нм.

Кинетика затухания люминесценции измерялась с помощью лазера Solar Laser Systems LQ 529 В на длине волны возбуждения 410 нм, монохроматора (длина волны 620 нм), фотоэлектронного умножителя и подключенного на выходе осциллографа. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Эксперимент

Рассмотрим спектры поглощения, представленные на рис. 1. В спектре исходных стекол (рис. 1, а) наблюдается полоса поглощения с максимумом на 410 нм, связанная с переходом иона $\text{Mn}^{2+} \text{ } ^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{G})$ [15]. Край фундаментального поглощения у исходных стекол находится в ультрафиолетовой области спектра (310 нм). Видно (рис. 1, а, вставка), что при росте концентрации марганца пропорционально увеличивается коэффициент поглощения. Термообработка приводит к сдвигу края фундаментального поглощения в видимую область спектра (440 нм). Увеличение коэффициента поглощения свидетельствует о росте размера КТ CdS. Максимальная величина сдвига наблюдается для образца с концентрацией сульфида марганца (MnS) 3 мол.% и составляет 140 нм, минимальная – для образца с MnS 8 мол.% и составляет 115 нм (рис. 1, б).

Влияние термообработки на спектры поглощения представлено на рис. 2. На данных спектрах наблюдаются пики, обусловленные увеличением размера КТ. Так как для исходных стекол коэффициент поглощения при максимальной концентрации MnS 8 мол.% равен $0,3 \text{ см}^{-1}$, а для квантовых точек он превышает величину 50 см^{-1} , то полосы поглощения марганца перекрываются, и их не видно. Также сечение

поглощения КТ CdS больше сечения марганца, поэтому происходит сдвиг положения экситонного максимума в длинноволновую область. Максимумы поглощения сдвигаются с 409 нм до 422 нм. После термообработки в течение 75 мин край спектров поглощения перестает сдвигаться.

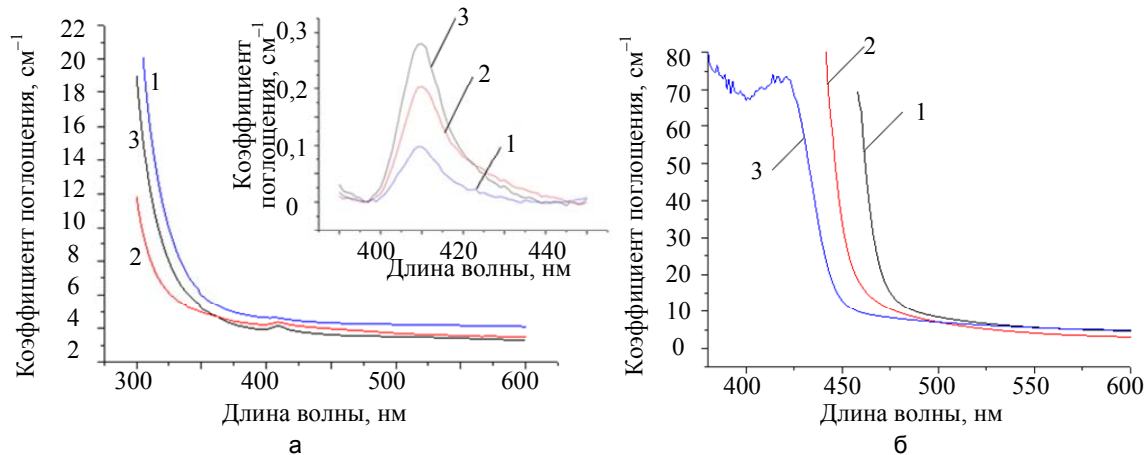


Рис. 1. Спектры поглощения: исходных образцов (вставка – полосы поглощения MnS для перехода ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$) (а); после термообработки в течение 90 мин при различном содержании MnS (б): 1 – 3 мол.%; 2 – 6 мол.%; 3 – 8 мол.%

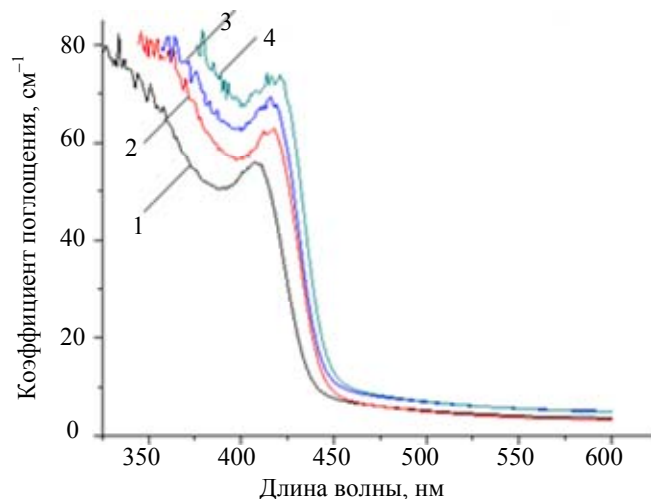


Рис. 2. Спектры поглощения для образца MnS 8 мол.% при различных термообработках: 1 – в течение 30 мин; 2 – в течение 45 мин; 3 – в течение 60 мин; 4 – в течение 75 мин

Рассмотрим спектры люминесценции для образцов с различной концентрацией марганца. В исходных образцах КТ отсутствуют, поэтому наблюдается только люминесценция марганца (рис. 3, а). Максимум интенсивности приходится на область 620 нм. После термообработки в течение 90 мин наблюдается суммарная люминесценция КТ CdS и марганца (рис. 3, б). В итоге видно уширение полосы на 50 нм. Максимальный сдвиг полосы наблюдается для образца MnS (3 мол.%), минимальный сдвиг – для образца MnS (8 мол.%), что характерно и для спектров поглощения. Это обусловлено увеличением размера КТ CdS.

На рис. 4 представлены спектры люминесценции для образца с MnS 3 мол.% при термообработках длительностью 30, 60 и 75 мин. В данном случае наблюдается люминесценция КТ CdS. Видно, что после термообработки наблюдается смещение полос люминесценции в красную область спектра, а также уширение ее полосы. При термообработке 30 мин максимальная интенсивность наблюдается на 600 нм, при 60 мин – на 610 нм, при 75 мин – на 660 нм. После 75 минутной термообработки появляется небольшой пик в области длин волн 500–570 нм, обусловленный, скорее всего, неравномерным распределением КТ по размерам.

Рассмотрим кинетические свойства. На рис. 5, а, представлено влияние термообработки на время затухания люминесценции при различных концентрациях марганца. В исходных образцах наблюдается уменьшение времени затухания люминесценции при увеличении концентрации марганца, которое находится в пределах 18–15 мс. После термообработки в течение 45 мин наблюдаются одновременные процессы затухания как КТ CdS, так и марганца. За счет этого происходит уменьшение времени жизни – с 14 до 8 мс. В результате термообработки в течение 90 мин время жизни резко уменьшается, поскольку происходит рост диаметра КТ CdS и тушение марганца соответственно. Измеренная величина составила от 9 до 3 мс.

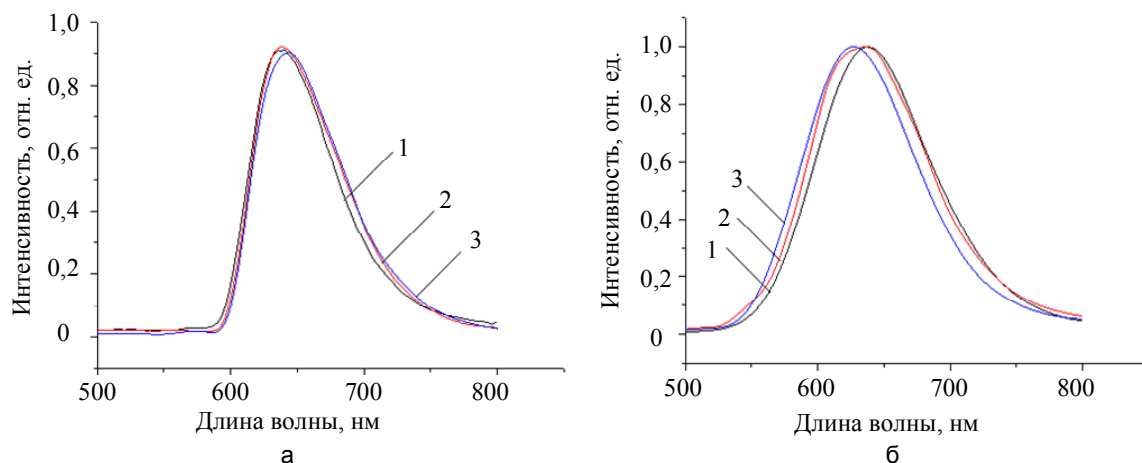


Рис. 3. Спектры люминесценции исходных образцов (а) и образцов после термообработки в течение 90 мин (б) при различных концентрациях MnS: 1 – 3 мол.%, 2 – 6 мол.%, 3 – 8 мол.%

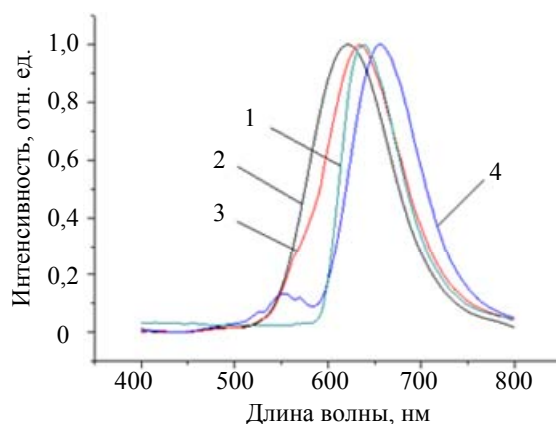


Рис. 4. Влияние термообработки на спектры люминесценции для образца MnS 3 мол.%. 1 – исходный образец; 2 – термообработка в течение 30 мин; 3 – термообработка в течение 60 мин; 4 – термообработка в течение 75 мин

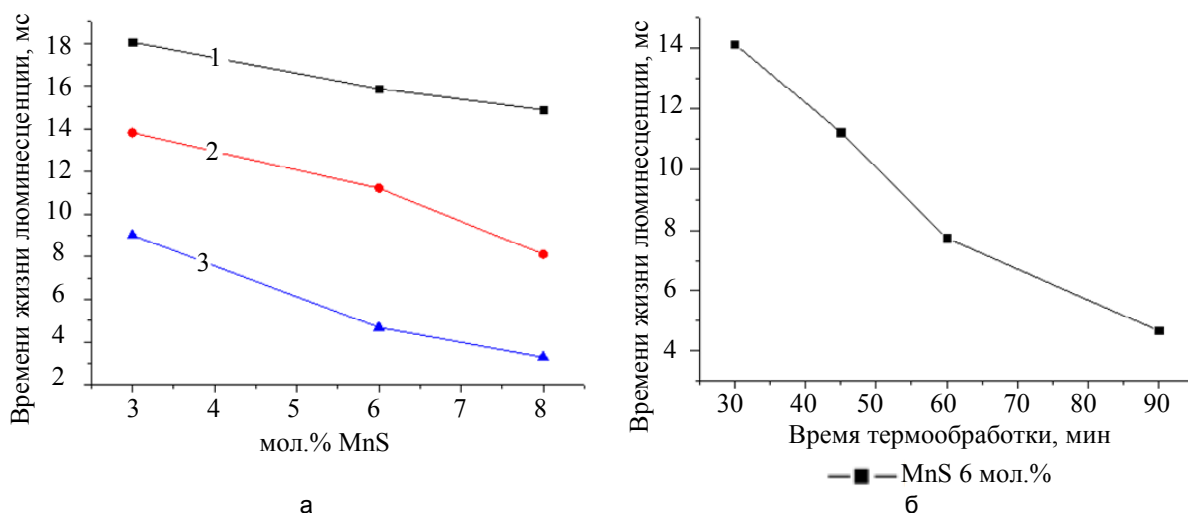


Рис. 5. Влияние термообработки на кинетику затухания люминесценции: 1 – исходные образцы; 2 – термообработка 45 мин; 3 – термообработка 90 мин (а). Изменение времени жизни люминесценции для образца с концентрацией MnS 6 мол.% в зависимости от времени термообработки (б)

На рис. 5, б, представлена зависимость времени жизни люминесценции для образца MnS 6 мол.% в результате термообработок длительностью 30, 45, 60 и 90 мин. При увеличении времени термообработки наблюдается уменьшение времени жизни люминесценции, связанное с увеличением диаметра и концентрации КТ CdS. Эта величина изменяется от 14 до 4 мс.

Заключение

Исследованы люминофоры, активированные в различных концентрациях MnS и КТ CdS. Получены спектрально-люминесцентные характеристики этих материалов. Выявлено, что влияние термообработки приводит к увеличению размеров и числа КТ, вследствие чего наблюдается сдвиг краев спектров поглощения в длинноволновую область спектра.

Рост КТ CdS и влияние марганца увеличивают ширину полосы люминесценции на 50 нм, а также ее интенсивность. Наблюдается сдвиг максимумов интенсивности люминесценции в сравнении с исходным образцом. Для спектров поглощения и люминесценции наблюдается следующая закономерность: чем меньше концентрация марганца, тем больше смещение в красную область. Кинетика затухания люминесценции стекол с КТ уменьшается в сравнении с исходными образцами на 11 мс.

Литература

1. Ушакова Е.В. Особенности эволюции фотовозбуждений в квантовых точках халькогенидов кадмия и свинца: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: НИУ ИТМО, 2012. 24 с.
2. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. М.: ФНМ, 2007. 34 с.
3. Пак В.Н., Левкин А.Н. Оптические свойства наночастиц сульфидов цинка и кадмия в силикагеле // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2008. № 64. С. 74–85.
4. Новичков Р.М., Вакштейн М.С., Нодова Е.Л., Маняшин А.О., Тараскина И.И. Способ синтеза полупроводниковых квантовых точек. Патент РФ № 2381304. Бюл. 2010. № 4.
5. Принц А.В., Принц В.Я. Способ изготовления квантовых структур: квантовых точек, проволок, элементов квантовых приборов. Патент РФ № 2278815. Бюл. 2006. № 18.
6. Витухновский А.Г., Ващенко А.А., Лебедев В.С., Васильев Р.Б. Квантово-точечный светоизлучающий органический диод. Патент РФ № 2506667. Бюл. 2014. № 4.
7. Агафонова Д.С., Колобкова Е.В., Сидоров А.И. Люминесцентные волокна с квантовыми точками CdS(Se) для волоконно-оптического датчика искры // Письма в журнал технической физики. 2012. Т. 38. № 22. С. 65–70.
8. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Асеев В.А. Влияние серебра на рост квантовых точек во фторофосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 5 (81). С. 1–5.
9. Ремпель С.В., Углинских М.Ю., Ворох А.С. Технология стекла, содержащего наночастицы сульфида кадмия // Исследовано в России. 2010. № 79. С. 930–933.
10. Borelly N.F., Smith D.W. Quantum confinement of PbS microcrystals in glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 1994. V. 180. N 1. P. 25–31.
11. Олейников В.А. Квантовые точки в биологии и медицине // Природа. 2010. № 3. С. 22–28.
12. Vorobjev I.A., Rafalovskaya-Orlovskaya E.P., Gladkih A.A., Potashnikova D.M., Barteneva N.S. Applications of fluorescent semiconductor nanocrystals in microscopy and cytometry // Tsitologiya. 2011. V. 53. N 5. P. 392–403.
13. Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Рохмин А.С. Люминесценция марганца во фторофосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 6 (82). С. 36–39.
14. Reisfeld R., Kisilev A., Jorgensen C.K. Luminescence of manganese (II) in 24 phosphate glasses // Chemical Physics Letters. 1984. V. 111. N 1–2. P. 19–24.
15. Шамшурин 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. № 3. С. 230–232.

<i>Липатова Жанна Олеговна</i>	– студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, zluca_yo@mail.ru
<i>Асеев Владимир Анатольевич</i>	– кандидат физико-математических наук, доцент кафедры, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Aseev@oi.ifmo.ru
<i>Колобкова Елена Вячеславовна</i>	– доктор химических наук, профессор кафедры, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Kolobok106@rambler.ru
<i>Zhanna O. Lipatova</i>	– student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, zluca_yo@mail.ru
<i>Vladimir A. Aseev</i>	– PhD, Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Aseev@oi.ifmo.ru
<i>Elena V. Kolobkova</i>	– D.Sc., Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Kolobok106@rambler.ru

Принято к печати 25.09.14
Accepted 25.09.14