

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

ФАН ШУАНЦЯН

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ Mn^{4+}
ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ФИТОСВЕТОДИОДОВ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Корепанов Владимир Иванович

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Хань Тао

Томск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ТЕМАТИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	15
1.1. Фотосинтетические процессы и спектры источников излучения	15
1.1.1. Фотосинтез.....	15
1.1.2. Свет – источник управляющих сигналов	18
1.2. Современные источники для досветки растений в теплицах.....	27
1.2.1. Полупроводниковые излучатели для фитооблучательных установок	31
1.2.2. Современное состояние и проблемы применения фитоламп.....	32
1.3. Методы синтеза люминофоров для светодиодов.....	36
1.3.1. Высокотемпературный твердофазный метод	36
1.3.2. Золь-гель способ	37
1.3.3. Метод соосаждения.....	38
1.3.4. Гидротермальный способ	39
1.3.5. Метод «горения растворов» (СВС в растворах)	40
1.4. Неорганические люминофоры, активированные ионами Mn^{4+}	40
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛЮМИНОФОРОВ	48
2.1. Исследуемые порошки люминофоров.....	48
2.2. Подготовка образцов	48
2.2.1. Синтез люминофора состава $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ методом соосаждения.....	48
2.2.2. Синтез люминофоров состава $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$ и $LaAlO_3:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$ высокотемпературным твердофазным методом	49
2.3. Методы исследования и анализа синтезированных люминофоров	50
2.3.1. Рентгеновский дифрактометр.....	50
2.3.2. Морфология люминофоров	50
2.3.3. Элементный анализ люминофоров	50
2.3.4. Спектры фотолюминесценции	51
2.3.5. Время жизни люминесценции люминофоров.....	51
2.3.6. Ультрафиолетовые спектры поглощения люминофоров	51
2.3.7. Температурные зависимости свечения люминофоров	52
2.3.8. Спектр термолюминесценции люминофоров	52
2.4. Изготовление светодиодов с синтезированными люминофорами	52
ГЛАВА 3. СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННОГО ЛЮМИНОФОРА $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$	53
3.1. Экспериментальные результаты.....	53
3.1.1. Изменения фазы, состава, структуры, морфологии $BaTiF_6$ при совместном легировании ионами Mn^{4+} и K^+	53
3.1.2. Люминесцентные свойства.....	60
3.1.3. Термостойкость и влагостойкость $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$	66
3.1.4. Применение люминофора состава $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ для изготовления светодиодов ..	71
3.2. Выводы по главе 3	74
ГЛАВА 4. НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ОДНОФАЗНЫЙ $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$ ЛЮМИНОФОР.....	77
4.1. Экспериментальные результаты.....	77

4.1.1. Фаза и структура $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCa}^{2+},\text{yBi}^{3+},\text{zMn}^{4+}$ люминофора и механизм совместного легирования ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+}	77
4.1.2. Фотолюминесцентные свойства.....	82
4.1.3. Механизм переноса энергии от Bi^{3+} к Mn^{4+}	89
4.1.4. Термостабильность люминесценции люминофоров.....	93
4.1.5. Люминесценция $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ и спектры поглощения растений	95
4.2. Выводы по главе 4	99
ГЛАВА 5. ПЕРОВСКИТНЫЙ ЛЮМИНОФОР СОСТАВА $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ ДЛЯ ФСД	101
5.1. Анализ экспериментальный результатов.....	101
5.1.1. Структура и механизм легирования ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+}	101
5.1.2. Фотолюминесценция.....	105
5.1.3. Механизмы переноса энергии между ионами Bi^{3+} и Mn^{4+}	111
5.1.4. Температурное тушение люминесценции	116
5.1.5. Люминесценция $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ и спектры поглощения растений	124
5.2. Выводы по главе 5	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Присутствие различных видов насекомых, болезни и неблагоприятные климатические условия оказывают негативное воздействие на растениеводство и является глобальной проблемой. Применение тепличных систем позволяет создавать почти идеальные условия выращивания сельскохозяйственных культур и этот метод стал устойчивым и надежным способом решения многих проблем растениеводства.

Важнейшей частью теплиц является система искусственного облучения, которая обеспечивает требуемые потоки фотонов при любых внешних условиях, в любое время года и в любом регионе мира. Известно, свет необходим растениям не только как источник энергии, но и как источник сигналов, которые управляют фотохимическими процессами. Применяемые в настоящее время облучатели (натриевые лампы высокого давления, люминесцентные лампы, металлогалогенные лампы) обладают низкой энергоэффективностью, малым сроком службы и не могут реализовать в полной мере управляющие функции света.

Многие недостатки электрических источников света для тепличных комплексов могут быть устранены применением светодиодных (СД, *LED*) систем облучения растений. Поэтому на сегодняшний день светодиоды можно считать наиболее эффективными альтернативными источниками света для культур, выращиваемых в условиях защищенного грунта. Наибольшее значение имеет возможность создавать с помощью светодиодов любой спектр излучения

облучателя и изменять его по заданной программе в процессе роста и развития растений. Это позволяет управлять фотосинтетическими процессами и, наряду с химическими веществами, стимулировать эффективность роста и развития растений, создавать условия для накопления нужных видов питательных веществ, витаминов, управлять органолептическими свойствами продукции. Из этих возможностей вытекают требования к спектральному составу фитосветодиодов (ФСД).

Наиболее перспективный способ создания фитосветодиодов (ФСД) с требуемым для растений излучением – разработка серий люминофоров с «настраиваемыми» (изменяемыми) в процессе синтеза спектрами люминесценции. Изменение спектра можно осуществлять включением различных примесных ионов в исходную матрицу люминофора. В настоящее время оксидные и фторидные люминофоры, легированные Mn^{4+} , применяются в белых светодиодах для исправления цветности, в оптических накопителях, а также в ФСД. Люминофоры, излучающие в «красной» области спектра, используются для корректирования спектров «белых» светодиодов, например, для создания теплого оттенка излучения СД.

Степень разработанности темы

1. Применяемые в настоящее время для изготовления ФСД люминофоры обладают низким квантовым выходом люминесценции, имеют плохую термическую стабильность, не адаптированы к высокой влажности рабочей среды в теплице.

2. В настоящее время не разработано специальных высокоэффективных

люминофоров для ФСД, обладающих возможностью селективного возбуждения основных пигментов, возбуждающих фотосинтетические процессы в растениях или обладающих излучением, соответствующим спектру действия фотосинтеза.

3. Перспективными являются фторидные и оксидные матрицы, легированные ионами Mn^{4+} , излучающие в «красной» области спектра, которые могут корректировать спектры излучения СД. Однако, люминофоры состава $BaTiF_6:Mn^{4+}$ обладает низкими эксплуатационными свойствами и в них не изучены простые способы повышения свойств, например, введением подходящего соактиватора.

4. В оксидных люминофорах $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$ и $LaAlO_3:Mn^{4+}$ также в настоящее время нет полной ясности в понимании закономерностей изменения свойств при введении соактиваторов Mn^{4+} , повышающих эксплуатационные характеристики люминофора, например, ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} . Не изучены их фазовый состав, кристаллическая структура, люминесцентные свойства, процессы и механизмы переноса энергии, термостабильность и возможность применения для ФСД.

Цель работы - разработать новые эффективные, экономичные, перестраиваемые по спектру излучения составы люминофоров для фитосветодиодов с ионами Mn^{4+} в качестве активатора, сделать комплексный анализ структуры, морфологии, люминесцентных свойств, влагостойкости, термостойкости и процессов передачи энергии синтезированных люминофоров, а также оценку перспективности их практического применения.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1. Сделать анализ перспективных соединений (матриц) с ионами Mn^{4+} в

качестве активатора, которые можно использовать как основы для создания эффективных люминофоров для ФСД и возможных соактиваторов для улучшения их эксплуатационных параметров при возбуждении светом из области ближнего ультрафиолетового или синего спектральных диапазонов.

2. Исследовать влияние легированных ионов K^+ на структуру, морфологию, люминесцентные свойства, влагостойкость, термостойкость и процессы передачи энергии центрам свечения в люминофорах $BaTiF_6:Mn^{4+}$.

3. Исследовать влияние ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} при их совместном легировании на структуру, морфологию, люминесцентные свойства, влагостойкость, термостойкость и процессы передачи энергии центрам свечения в люминофорах $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$.

4. Исследовать влияние ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} при их совместном легировании на структуру, морфологию, люминесцентные свойства, влагостойкость, термостойкость и процессы передачи энергии центрам свечения в люминофорах $LaAlO_3:Mn^{4+}$.

5. Определить оптимальный состав активаторов и соактиваторов, обеспечивающих максимальные эксплуатационные параметры и характеристики, синтезированных люминофоров на основе $BaTiF_6:Mn^{4+}$, $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$, $LaAlO_3:Mn^{4+}$.

6. Разработать составы люминофоров с использованием синтезированных фосфоров $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$, $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},xBi^{3+},yMn^{4+}$, $LaAlO_3:3\%Ca^{2+},1\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$ для светодиодов со спектрами излучения, максимально соответствующими спектрам поглощения хлорофиллов и фитохрома

P_{FR} .

7. Определить перспективность применение «красных» люминофоров $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$, $Lu_3Al_5O_{12}:Ca^{2+}Bi^{3+}Mn^{4+}$, $LaAlO_3:3\%Ca^{2+},1\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$ для изготовления СД с различными оттенками излучения, включая ФСД при возбуждении излучением промышленных чипов, излучающих в ближней ультрафиолетовой или синей областях спектра.

8. Изготовить опытную партию ФСД с синтезированными люминофорами и оценить влияние их излучения на процессы фотосинтеза растений.

Объекты исследования. Эффективные люминофоры для фитосветодиодов.

Предмет исследования. Влияние совместного легирования ионами K^+ и Mn^{4+} $BaTiF_6$ и ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{4+} $Lu_3Al_5O_{12}$ и $LaAlO_3$ на структуру, морфологию, люминесцентные свойства, влагостойкость, термостойкость и процессы передачи энергии центрам свечения.

Научная новизна исследования.

1. Впервые методом простого соосаждения путем замещения в процессе синтеза ионами K^+ ионов Ba^{2+} в $BaTiF_6:Mn^{4+}$ получен эффективный люминофор $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$, обладающий высокими эксплуатационными показателями: при $x = 0.035$, внутренняя квантовая эффективность люминофора повышается с 40% до 75%, в сравнении с $BaTiF_6:Mn^{4+}$, энергия активации термического тушения повышается с 0.628 эВ до 0.940 эВ, влагостойкость увеличивается на 15%.

2. Впервые методом высокотемпературных твердофазных реакций синтезирован и детально исследован новый тип однофазного люминофора состава $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+x}Bi^{3+y}Mn^{4+z}$ с полосами излучения при $\lambda = 419$ нм, $\lambda = 643$ нм и λ

= 669 нм и эффективным возбуждением люминесценции в области 220-370 нм, спектр люминесценции которого соответствует спектрам поглощения хлорофилла **a** и фитохрома P_R . Детально изучена структура, люминесцентные свойства, стабильность параметров и влияние на них примесей Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} . При $x = 0.6$ и $y = 0.4$ люминофор при возбуждении излучением с $\lambda = 370$ нм имеет ВКЭ люминесценции 83.2% и низкое температурное тушение люминесценции в области 150°C.

3. Впервые синтезирован и изучен люминофор состава $LaAlO_3:3\%Ca^{2+}, 1\%Bi^{3+}, 0.1\%Mn^{4+}$, излучающий в далекой красной области спектра (730 нм) с высокой внутренней квантовой эффективностью, равной 89.3%, у которого нет температурного тушения люминесценции при 150°C и который идеально подходит для возбуждения фитохрома P_{FR} .

Научная и практическая значимость работы.

1. Проведенные исследования углубляют знания о процессах и механизмах вызывающих и сопровождающих люминесценцию ионов Mn^{4+} в $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$; $Lu_3Al_5O_{12}:Ca^{2+}, Bi^{3+}, Mn^{4+}$; $LaAlO_3:Ca^{2+}, Bi^{3+}, Mn^{4+}$.

2. Установленные закономерности расширяют представления о способах повышения эффективности излучения Mn^{4+} в матрицах $BaTiF_6:Mn^{4+}$, $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$, $LaAlO_3:Mn^{4+}$, дают возможность обоснованно выбирать тип и количество легирующих примесей для повышения эксплуатационных характеристик известных люминофоров, оптимизации их спектра, создания ФСД с возможностями селективного возбуждения пигментов растений.

3. Такими свойствами в $BaTiF_6:Mn^{4+}$ обладают одновалентные большего

размера примеси K^+ , которые замещают катионы Ba^{2+} , а в $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$ и $LaAlO_3:Mn^{4+}$ ионы Ca^{2+} , которые создает благоприятные условия для его люминесценции $[MnO_6]^{2-}$ октаэдров, а также ионы Bi^{3+} , которые обладают сенсбилизирующими свойствами для Mn^{4+} .

4. Результаты исследований углубляют сведения о механизмах влияния легирующих примесей $Ca^{2+}, Bi^{3+}, Mn^{4+}$ на структуру матриц и центров люминесценции. Стратегия введения двух типов примесей в фосфоры - перспективный способ улучшения люминесцентных свойств оксидных люминофоров, активированных Mn^{4+} , повышения уровня их термической стабильности и влагостойкости.

5. Результаты исследований расширяют ассортимент дешевых, технологичных, с улучшенными свойствами фитолюминофоров для СД и ФСД.

Методология диссертационного исследования. Изготовление люминофоров производилось методами соосаждения и высокотемпературного твердофазного синтеза. Для исследований использовались: рентгеновский дифрактометр (XRD), сканирующей электронный микроскоп (SEM Quanta 250, FEI, США), просвечивающий электронный микроскопии высокого разрешения (HRTEM JEM-21000, JEOL, Япония), Agilent 7700 серии ICP, флуоресцентный спектрофотометр F-7000 (Hitachi, Япония), спектрометры FLS920, FLS980, U-3310 и TL FJ-427A. Сведения о содержании компонентов в шихте приведены в молярных процентах.

Защищаемые положения :

1. Внедренные в фосфор $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ ионов K^+ существенно повышают

его эффективность за счет увеличения эффективности легирования ионами Mn^{4+} , подавления концентрационного тушения свечения, создания благоприятных для люминесценции параметров кристаллического поля вокруг центра свечения, увеличения размера частиц люминофора. Люминофор состава $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ обладает наилучшими эксплуатационными показателями и оптимальным спектром для возбуждения хлорофилла в

2. Совместное легирование $Lu_3Al_5O_{12}$ и $LaAlO_3$ ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} создает однофазные бездефектные люминофоры с хорошими морфологическими, структурными и эксплуатационными параметрами, полосами излучения обоих активаторов (419 нм, 643 и 669 нм) в $Lu_3Al_5O_{12}:Ca^{2+},Bi^{3+},Mn^{4+}$ и только Mn^{4+} в $LaAlO_3:Ca^{2+},Bi^{3+},Mn^{4+}$, регулируемым соотношением полос люминесценции и возможностью (до 90%) соответствовать спектрам поглощения хлорофиллов и фитохрома P_{FR} . В $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.6\%Bi^{3+},0.4\%Mn^{4+}$ ВКЭ равна 83.2%, а при 125°C сохраняется 95% интенсивности. В $LaAlO_3:3\%Ca^{2+},1\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$ до 150°C отсутствует температурное тушения, а ВКЭ равна 89.3%.

3. Влияние ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} на характеристики люминофоров $Lu_3Al_5O_{12}:Ca^{2+},Bi^{3+},Mn^{4+}$ и $LaAlO_3:Ca^{2+},Bi^{3+},Mn^{4+}$ подобны, что говорит об универсальности подхода к выбору соактиваторов Mn^{4+} в оксидных фосфорах для повышения их эксплуатационных параметров и характеристик.

Ca^{2+} обеспечивает компенсацию заряда, изменяет параметры решетки и создает оптимальное кристаллическое поле для Mn^{4+} в октаэдре $[MnO_6]^{2-}$, препятствует концентрационному тушению люминесценции;

Bi^{3+} работает как сенсibilизатор с высокой эффективностью передачи энергии

возбуждения ионам Mn^{4+} , повышает термостойкость свечения за счет создания ловушек, участвующих в люминесценции при высоких температурах, увеличивает эффективность поглощения фотонов, возбуждающих люминофор.

Совместное действие Ca^{2+} и Bi^{3+} может давать синергетический эффект.

4. Разработанные люминофоры обладают хорошими технологическими, излучательными (спектр и возможность его варьирования, ВКЭ) и эксплуатационными (термо- и влагостойкость) характеристиками и имеют высокие перспективы практического применения в качестве преобразователей излучения в светодиодах для освещения или облучения растений.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем, д.ф-м.н. В.И. Корепановым и профессором Тао Ханом. Расчёты, измерения, были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ и Чунцинского университета науки и искусств. Обработка, анализ результатов экспериментальных исследований рентгеноструктурного анализа, люминесцентных, спектрально-кинетических, энергетических характеристик люминесценции исследуемых люминофоров были выполнены лично автором.

Апробация работы. Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на международных конференциях: International symposium on luminescence materials, (Xiamen, 2019).

Публикации. Основные материалы исследований опубликованы в 6 статьях в зарубежных журналах, индексируются в базе данных Scopus, WOS:

1. **Shuangqiang Fang.** Synthesis of a novel red phosphor $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ and its enhanced luminescence performance, thermal stability and waterproofness/ Shuangqiang Fang, Tao Han, Tianchun Lang, Yang Zhong, Bitao Liu, Shixu Cao, Lingling Peng, Alexey N. Yakovlev, Vladimir I. Korepanov// Journal of alloys and compounds. – 2019. – Vol. 808. – P. 151697 – 151705. (Web of Science, Q1, ИФ: 5.32)

2. **Shuangqiang Fang.** A novel efficient single phase dual-emission phosphor with high resemblance to photosynthesis spectrum/ Shuangqiang Fang, Tianchun Lang, Tao Han, Mingsheng Cai, Shixiu Cao, Lingling Peng, Bitao Liu, Yang Zhong, Alexey N. Yakovlev, Vladimir I. Korepanov// Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – Vol. 8. – P. 6245 – 6253. (Web of Science, Q1, ИФ:7.39)

3. **Shuangqiang Fang.** Zero-thermal-quenching of Mn^{4+} far-red-emitting in $LaAlO_3$ perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps/ Shuangqiang Fang, Tianchun Lang, Tao Han, Jinyu Wang, Jiayao Yang, Shixiu Cao, Lingling Peng, Bitao Liu, Alexey N. Yakovlev, Vladimir I. Korepanov// Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 389. – P.124297 – 124309. (Web of Science, Q1, ИФ:13.27)

4. **Shuangqiang Fang.** Color-tunable photoluminescence and energy transfer of $(Tb_{1-x}Mn_x)_3Al_2(Al_{1-x}Si_x)_3O_{12}:Ce^{3+}$ solid solutions for white light emitting diodes/Tianchun Lang, Tao Han, Cong Zhao, Shixiu Cao, Shuangqiang Fang, Shuai Li, Lei Zhao, Vladimir I. Korepanov and Alexey N. Yakovlev// RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – P. 36056 – 36062. (Web of Science, Q1, ИФ:3.36)

5. **Shuangqiang Fang.** Luminescence properties of color tunable new garnet structure $(Lu_{1-x}Mn_x)_3Al_2(Al_{1-x}Si_x)_3O_{12}:Ce^{3+}$ solid solution phosphors/ Tianchun Lang, Tao Han, Cong Zhao, Shuangqiang Fang, Lei Zhao, Vladimir I. Korepanov, Alexey N.

Yakovlev// Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 207. – P. 98 – 104. (Web of Science, Q1, ИФ: 3.60)

6. *Shuangqiang Fang*. Improved phase stability of the metastable $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ phosphors with high thermal stability and water-proof property by cation substitution/ Tianchun Langa, Tao Han, Shuangqiang Fang, Jinyu Wang, Shixiu Cao, Lingling Peng, Bitao Liua, Vladimir I. Korepanov, Aleksey N. Yakovlev// Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 380. – P. 122429 – 122436. (Web of Science, Q1, ИФ: 13.27)

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 172 наименований. Работа содержит 155 страниц машинописного текста, 30 рисунков, 9 таблиц и 36 формул.

Достоверность полученных результатов. Все стационарные измерения проводились на современном и поверенном оборудовании с соблюдением требований ГОСТ. Достоверность подтверждается высокой степенью повторяемости результатов измерений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ТЕМАТИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Неурожай сельскохозяйственных культур из-за непредсказуемого изменения климата, угроз болезней и вредителей является глобальной проблемой [1-3]. Возможности традиционного сельского хозяйства ограничены климатическими условиями выращивания растений, необходимостью применения вредных химических удобрений и пестицидов и других факторов. Поэтому, бурно развиваются технологии выращивания растений (в основном зелени, микрозелени) в закрытом грунте: в теплицах и помещениях с регулируемыми и надежно контролируемыми условиями и это становится надежным и устойчивым способом выращивания ряда сельскохозяйственных культур [4-6].

Свет является одним из обязательных условий для роста и развития растений так как стимулирует все фотосинтетические процессы. Как оказалось, с помощью создания определенной светоцветовой среды можно управлять этими процессами, в том числе: формообразованием, фотосинтезом, метаболизмом, экспрессией генов, а также контролировать рост и развитие растений [7-10].

Таким образом, свет – один из основных факторов, который влияет на рост, развитие растений, регулирует биохимические процессы в растении, в том числе накопление полезных и вредных веществ, определяющих качество продукта.

1.1. Фотосинтетические процессы и спектры источников излучения

1.1.1. Фотосинтез

Фотосинтез - преобразование зелёными растениями и некоторыми бактерия-

ми энергии света в энергию химических связей органических веществ. Фотосинтез, это биохимический процесс – растения, водоросли используют специальные фоторецепторы для преобразования CO_2 и H_2O в органическое вещество и высвобождения O_2 при воздействии солнечного света [11]. Фотосинтез является единственным способом для высших растений получать энергию из внешнего мира и основой для осуществления их жизнедеятельности. Фотосинтез – основной процесс в растениях, который определяет характер и степень их роста и развития, а также является комплексным показателем физиологического состояния растений.

Фотосинтез растений делят на две стадии – световую (фаза фотореакций) и темновую (фаза химических реакций). Фаза фотореакции требует энергии света которая преобразуется в химическую энергию и сохраняется, а затем участвует в химических реакциях во второй (темновой) фазе фотосинтеза. Свет поглощается хлорофиллом и другими пигментами (каротиноиды, фикобилины, см. рисунок 1.1.) в хлоропластах и хроматофорах клеток.

Хлорофилл имеет несколько разновидностей, основные - хлорофилл **а** и хлорофилл **в**, которые являются главными рецепторами голубого и красного излучения, и наиболее чувствительны к голубому свету с длиной волны от 400 нм до 500 нм и красному свету с длиной волны от 600 нм до 700 нм. Фотосинтез осуществляется только хлорофиллом **а** [12], хлорофилл **в**, передает поглощенную световую энергию хлорофиллу **а**.

Каротиноиды делятся на лютеин и каротин и являются рецепторами голубого света, поглощая свет с длиной волны от 400 нм до 500 нм. Каротиноид

называют помощником хлорофилла, так как он поглощает излучение и затем передает его энергию хлорофиллу. Аналогичные функции могут выполнять и другие пигменты, спектры поглощения которых находятся в пределах 400-750 нм. Поэтому фотосинтез возбуждается в этой области, которую называют областью фотосинтетически активной радиации (ФАР). В пределах ФАР спектр действия фотосинтеза для всех растений имеет вид, показанный на рисунке 1.2 [12]. Максимальные скорости фотосинтеза приходятся на голубой и красный диапазоны спектра [12,13].

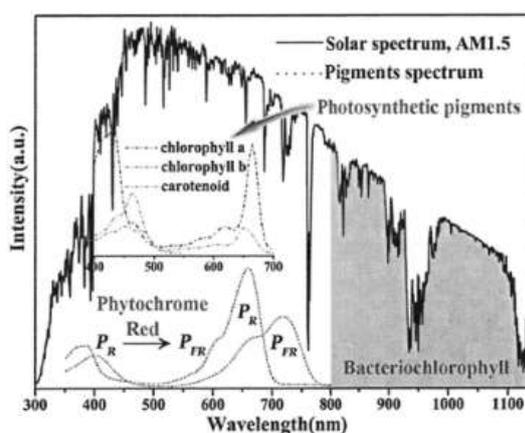


Рисунок 1.1 - Спектр излучения солнца (сплошная линия), спектры поглощения пигментами фотосинтеза и фитохромами (пунктирная линия), а также диапазон поглощения бактериохлорофилла (зона тени).

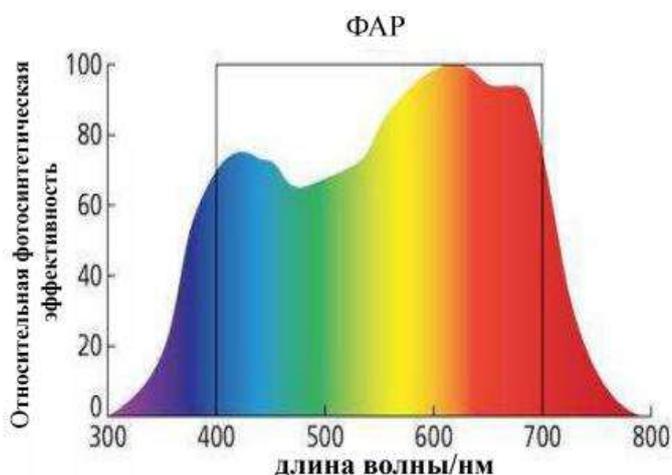


Рисунок 1.2 - Спектр фотосинтетически активной радиации

1.1.2. Свет – источник управляющих сигналов

Качество света, то есть спектральное распределение энергии (или спектральный состав излучения) и его поток [14], напрямую влияют на рост и развитие растений и является не только источником энергии для фотосинтеза, но и служит источником сигналов для управления процессами в растениях. В растениях обнаружен и изучен ряд фоторецепторов, оптическое возбуждение которых влияет как на фотосинтез, так и на рост и развитие растений, стрессоустойчивость, старение и другие процессы [15,16]. Наиболее изучены – фитохромы. Их роль состоит в управлении фотосинтетическими процессами [10]. Каждому фоторецептору соответствует свой спектр поглощения, однако наибольшее поглощение приходится на те же области спектра, что и поглощение хлорофиллами, то есть на синюю и красную.

На рисунке 1.1 показан спектр солнца и спектры поглощения различными фоторецепторами, видно, что только часть солнечного света поглощается фоторецептором. Для достижения оптимального состояния роста растения необходимо выбрать источник света, который может эффективно поглощаться различными фоторецепторами. Роль различных участков спектра в процессах управления фотосинтетическими реакциями состоит в следующем.

Излучение синего света

Основные фоторецепторы синего света - криптохромы, фототропин. Важнейшую роль в жизни растений играет криптохром, спектр поглощения которого приходится на область 400 - 500 нм. У взрослых растений синий свет, регулирует ширину устьиц листьев, управляет движением листьев за солнцем [17],

угнетает рост стеблей [18]. Последнее обстоятельство имеет важное значение для целей сдерживания "вытягивания" рассады. При недостатке синего света (например, в загущенных посадках или под стеклом) растения вытягиваются. Синий свет угнетает прорастание семян, тормозит рост клеток, то есть управляет изгибом проростка и стебля в сторону солнца (фототропизм). Пигменты с максимумами поглощения в синей области отвечают за увеличение зелёной массы. При облучении синим светом наблюдался самый высокий фотосинтез в расчете на единицу площади листа [18]. Существует мнение, что в разное время дня синий свет оказывает разное влияние на развитие растения.

Излучение зеленого света

Пигменты, поглощающие в зелёной области спектра, из-за низкого значения коэффициента поглощения обеспечивают более глубокое проникновение излучения в листья. Эти пигменты также участвуют в фотосинтезе, так как передают часть поглощенной энергии излучения хлорофиллу и, по этой причине, полезны для фотосинтеза плотных листьев и листьев нижних ярусов, куда синие и красные лучи почти не проникают

Биологическое значение зеленого света связано с преобладающим зеленым компонентом в спектре солнечного излучения. Известно также, что зеленый свет в сочетании с синим, контролируют процессы закрывания-открывания устьиц листа, регулируя, таким образом, процессы водо- и газообмена [19].

Показано, что регуляторное влияние зеленого света на процессы жизнедеятельности растений реализуется через передачу сигнала на фитохромы А-Е, поглощающие красный свет [20]. Криптохром и другие рецепторы,

поглощающие при длинах волн 515, 525, 535, 543, 553 нм, активирует систему вторичных посредников и гормональную систему регуляции, включая программу фотоморфогенеза растений. При этом уменьшается количество хлоропластов и содержание фотосинтетических пигментов в единице площади листа, следовательно, уменьшается интенсивность фотосинтеза по сравнению с действием синего и красного света.

Зеленый свет играет регуляторную роль в формировании морфогенеза растений на стадии проростка и взрослого растения. Особенно значим зеленый свет для развития растений на ранних стадиях морфогенеза, когда правильная оценка световых условий позволяет включить растению адекватную программу развития [21].

Излучение красного света

Фоторегулирующее действие красного света обусловлено, в основном, фитохромом. Фитохром существует в двух формах с разными свойствами P_R и P_{FR} (рисунки 1.1, 1.3). Под воздействием красного света (660 нм) или дальнего красного света (730 нм) эти две формы переходят друг в друга. Этот эффект схож с действием выключателя, так как всегда сохраняется результат последнего воздействия [22].

Фитохром может определять отношение красного и глубокого красного света в окружающей среде, регулировать рост и развитие растений, считывая информацию, такую как качество света и время освещения. Кроме того, соотношение интенсивностей света в области поглощения P_{FR} и P_R фитохромов

влияет на цветение растений. Поэтому изменением соотношения потоков красного и глубокого красного света можно контролировать циклы цветения растений.

Фитохромная система взаимодействует с «внутренними часами» растения и «подстраивает» циркадные ритмы по сигналам фитохромной и криптохромной систем. Эндогенный ритм часов и внешний ритм освещения создают единый сигнал, на который растение должно адекватно отреагировать, например, запускать программы цветения или вегетативного развития [23].

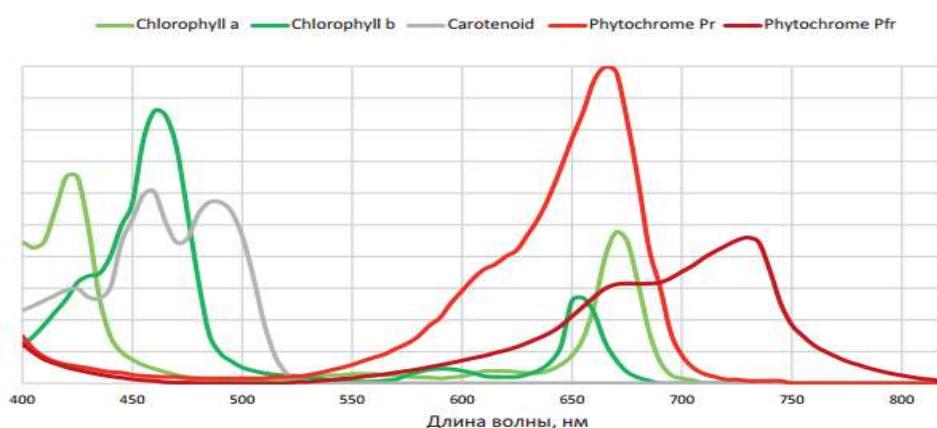


Рисунок 1.3 - Спектры поглощения пигментами типичного растения.

В течение суток условия освещения меняются из-за того, что солнце находится под разными углами к горизонту. Днем, когда оно в зените, спектр падающих лучей почти не искажается. Утром фитохромы Φ_{660} (P_R) и Φ_{730} (P_{FR}) активизируются и растение «просыпается». Вечером растения получают большую дозу дальних красных лучей, активизируется только Φ_{730} и этим фитохромная система «говорит» растению о времени суток. В солнечном дневном свете обычных красных лучей больше, чем дальних красных, поэтому днем активность растения выше, ночью оно переходит в неактивную форму. Ночью температура воздуха может заметно уменьшиться, поэтому, получив фитохромный сигнал и «сверив» его с часами, растение «предпринимает превентивные меры» защиты от холода [24].

Фитохром, есть не только в листьях, но и в семени. Поэтому красный свет (660 нм) стимулирует процессы прорастания семян, а дальний красный (730 нм) способен подавлять процесс прорастания семян и активность других жизненных процессов. Пигменты с максимумом чувствительности в красной области спектра отвечают также за развитие корневой системы, созревание плодов, цветение растений. Известно, также, что под воздействием красных лучей продуктивность биомассы растений возрастает [25].

Таким образом, на основании сигналов фитохромной системы, растение изменяет стратегию роста: готовится к фотосинтезу или все силы расходует на рост; приступает к цветению; семена прорастают или дожидаются более благоприятного освещения. Это влияет на рост и развитие растения, его продуктивность.

Фотопериодизм

Важнейшее фоторегулирующее значение имеет также фотопериодизм (процесс, управляемый длительностью светового дня) [20, 21]. Он контролирует процессы перехода растений к цветению, а также ростовые процессы. Это действие также связано с возбуждением определенных пигментов (фоторецепторов). Физиологический ответ на изменение длительности дня – фотопериодическая реакция растений. Например, в умеренных широтах уменьшение длины дня говорит о надвигающемся похолодании. Растения готовятся к состоянию покоя: происходит листопад, питательные вещества перемещаются из надземной части в подземную, рост растения останавливается. В средиземноморье сокращение длины дня говорит о наступлении зимы – самого влажного сезона с приемлемыми для роста температурами. Растения дают противоположный физиологический ответ:

усиливают рост. Существуют климатические зоны, в которых влажный период приходится на осень или весну.

Растениям приходится «оценивать» не общую тенденцию, а точно «измерять» длину дня. Если день соответствует «внутреннему эталону», то сезон благоприятный, а если дни длиннее или короче «эталона», условия неблагоприятны и растение готовится к покою. Бывает и иная, противоположная, ситуация, когда климат в целом благоприятен, но весной или осенью наблюдается засуха. Тогда измеренная «эталонная» длина дня говорит об условиях, неблагоприятных для роста. Под контролем фотопериодизма находятся и многие другие процессы. От длины дня зависит перестройка работы меристемы: образование цветков, летний покой и формирование почек у деревьев. Земляника образует усы при наступлении длинных дней. Сбрасывание листьев у репчатого лука и тюльпанов происходит на длинном дне, а у березы и осины – на коротком. Образование запасяющих органов (кочанов у капусты, клубней у топинамбура также зависит от длины дня. Растения пустынь могут изменять тип листьев, а водные растения сменять подводные листья на надводные.

Основные результаты исследований светокультуры растений на основе которых должны обосновываться требования к качеству света [26, 27]:

- действие света многообразно и влияет на рост и развитие растений, а также на процессы фоторегуляции всех биохимических процессов в растении, в том числе на накопление полезных и вредных веществ, определяющих качество продукта.
- растение поглощает в спектральной области, так называемой, фотосинтетически активной радиации (ФАР), расположенной в диапазоне 380-750 нм. Этот диапазон

определяется спектрами поглощения основных, находящихся в клетках растений пигментов: хлорофиллы а и b, каротиноиды, фитохром и др.

- поглощение ФАР растениями неравномерно по спектру. Максимум поглощения приходится на синюю (460 нм) и красную (670 нм) области, в которых поглощают преимущественно молекулы хлорофилла.

- для полноценного развития растения необходимо изучение всего спектра ФАР, так как в этом диапазоне расположены спектры поглощения всех видов пигментов, в том числе оказывающих регулирующее воздействие на фотохимические процессы в растении.

- разные участки спектра ФАР оказывают различное воздействие на процессы роста и развития растений. Это определяется тем, что пигменты имеют разные спектры поглощения, а отвечают каждый за свою «сферу деятельности» в растении

- спектральная характеристика чувствительности растений к излучению не является универсальной и зависит от вида растения, стадии его развития, интенсивности потока излучения и других факторов.

- основная доля поглощаемой листьями световой энергии расходуется на фотосинтез, а на поглощение пигментами с фоторегулирующим действием требуется несколько процентов от суммарной доли поглощенной радиации.

- КПД ФАР составляет 0.5-8 %.

- значения ФАР (Вт/м^2 , $\mu\text{mol/м}^2 \cdot \text{сек}$) индивидуальны для каждого растения и зависят от стадии развития

- все растения обладают фотопериодизмом с индивидуальной длительностью

светового дня

- растения обладают фототропизмом - способность воспринимать направление светового потока
- характер и степень влияния излучения на растения зависят от природных (внешних) факторов: продолжительность вегетационного периода, температура, полив, интенсивность ФАР, состав воздуха и др.
- и для фотосинтеза, и для фоторегулирования нужны источники, излучающие преимущественно в синей и красной областях спектра.

Экспериментально влияние спектрального состава излучателей на процессы роста и развития растений исследуются давно, но преимущественно с использованием неселективных источников света, ограничивающих возможности варьирования параметрами излучения, в том числе спектральными. По данным Протасовой Н.Н. различные части спектра оказывают характерное только им воздействие на растения. Отсутствие в излучении ламп различных типов отдельных участков спектра может привести к нарушению нормального роста растений при длительном выращивании их под этими источниками излучения. Влияние спектра излучения на формирование растений показано в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Длины волн и их влияние на растения

Диапазон длин волн, нм	Влияние на растения
400...500 (синий свет)	Формирование низкорослых растений с низкой продуктивностью вследствие накопления в листьях ингибиторов роста. При этом стебли укорочены, листья утолщены, но мелкие.
500...600 (зеленый свет)	Формирование растений с вытянутыми осевыми органами и тонкими листьями, с низкой продуктивностью

600...780 (красный свет) особенно важна зона 640...680 нм	Формирование у растений высокого ростового эффекта (интенсивный рост листьев, осевых органов). При недос-татке этого излучения у растений формируются неполноценные генеративные органы, что приводит к низкой урожайности.
---	---

В работе Н.Н. Протасовой, Дж. М. Уеллс, М.В. Добровольского, Л.Н. Цоглина (1990) приведены результаты исследований по выращиванию растений в фактеростатных условиях с освещением от источников с различными спектральными характеристиками. В исследованиях рассмотрено действие отдельных областей ФАР на рост и продуктивность растений. Показано, что для получения полноценных растений при выращивании в условиях искусственного освещения необходимо определенное энергетическое соотношения энергии по спектру ФАР в растениеводческих лампах: 20-25% в синей (380 - 490 нм), 20-25% в зеленой (490 - 600) и 60-50% в красной (600 - 700 нм) спектральной областях [20].

Из сказанного можно сделать однозначный выводы о том, что управление процессами фотосинтеза и фотоморфогенеза - наиболее эффективный путь воздействия на продуктивность, рост и урожайность растений. Как и для фотосинтеза, основными фоторегулирующими свойствами должны обладать источники, излучающие в синей и красной областях спектра.

Растения адаптированы к тому спектральному составу излучения, который падает на них при условиях, при которых они формировались. Об этом говорят, например, спектры действия фотосинтеза листьев редиса на различных этапах роста. Однако, на различных широтах, в разные месяцы года (и даже в разное

время дня) спектр излучения может значительно изменяться, т.е. солнечный свет также не может быть принят как универсальное излучение для всего множества растений. Для правильного развития растений важно, чтобы они получали хорошо сбалансированный по спектру свет и в соответствии с требованиями различных видов растений на разных стадиях их развития в соответствии с климатическими условиями данной местности. Такой свет может быть создан электрическими источниками излучения.

1.2. Современные источники для досветки растений в теплицах

В настоящее время в современных теплицах для досветки растений используются преимущественно натриевые лампы высокого давления. Их главное достоинство – высокая световая отдача и невысокая стоимость. Однако спектр излучения этих ламп не соответствует спектрам действия фотосинтеза и не может регулироваться. Это приводит к неизбежным потерям световой энергии и невозможности управления светоцветовыми параметрами облучателей и, как следствие, низкой эффективности стимулирования процессов роста и развития растений [28].

Среди современных источников света в наибольшей степени могут отвечать требованиям растений при досветке в теплицах светодиодные источники. Светодиод (СД, LED) - полупроводниковый источник некогерентного оптического излучения, принцип действия которого основан на явлении электролюминесценции при инжекции неосновных носителей заряда через гомо- или гетеро- р-п переход. Это новый тип источника света, который обладает

достаточно высокой световой отдачей (до 200 Лм/Вт) и длительным сроком службы (до 10000 часов) [29]. Появление светодиодов называют революцией в истории освещения. США, Япония и Южная Корея, а также развитые страны Европейского Союза оказали всемерную поддержку исследованиям и разработкам светодиодов. В 1962 году американец Nick Holonyak (Ник Холоньяк) успешно изготовил первый в мире светодиодный прибор. Такой светодиод непосредственно состоял из полупроводникового соединения GaAsP, который излучал красный свет при подаче питания на его контакты. Однако эффективность этого светодиода (0.1 Лм/Вт) составляла менее 1% по сравнению с лампой накаливания в то время (15 Лм/Вт). В 1968 году ученые использовали новый метод введения примеси для синтеза нового типа полупроводника GaAsP: эффективность светодиодов из такого полупроводника достигала 11 Лм/Вт, а цвет излучения менялся с единого красного на красный, желтый и оранжевый. В 1993 году японский ученый Шуджи Накамура успешно разработал голубой светодиод на двойной гетероструктуре InGaN/GaN и вслед за тем успешно создал сверхъяркий голубой светодиод [30]. В 1999 году ученые синтезировали светоизлучающий диод с применением сверхъяркого голубого чипа.

Независимо от модели светодиода они могут состоять из следующих элементов: основа - полупроводниковый светоизлучающий чип, корпус, анод (подача положительной полуволны на кристалл), катод (подача отрицательной полуволны постоянного тока на кристалл полупроводника), отражатель (отражение светового потока в направлении освещения), клей для фиксации чипа в корпусе или припой для flip-чипов, оптическая система светодиода (линза,

люминофор). В мощных светодиодах содержится также диод для защиты от электростатического разряда. Чип и люминофор являются основными компонентами светодиода [31].

Чип - полупроводниковый материал с р-п-переходом. Когда при подаче напряжения носители заряда инжектируются в область р-п-перехода, там возникает рекомбинация электронно-дырочных пар, которая приводит к генерации света [32]. Активатор люминофора, покрывающего поверхность чипа, под действием излучения чипа, переходит в возбужденное состояние, а затем возвращаются в основное состояние генерируя свет определенной длины волны [33]. То есть люминофор – элемент, который служит для преобразования излучения чипа в необходимый для практического применения свет.

Светодиоды обладает целым рядом особых свойств, которые позволяют заменить ими традиционные источники излучения для теплиц. Основные преимущества светодиодных систем облучения растений:

1. Экономические

1.1. Высокий срок службы (до 100 тыс. часов)

1.2. Высокая квантовая эффективность на единицу мощности потребляемой электроэнергии в области ФАР (в 1.5-1.7 раза выше, чем у ламп ДНаТ)

1.3. Малые затраты на обслуживание облучательных установок (ОБУ)

2. Конструктивные. Возможность создавать любые конфигурации облучателей любой мощности с любым типом кривой силы излучения (КСИ) и любым спектром излучения в пределах области фотосинтетически активной радиации (ФАР)

3. Технологические

3.1. Возможность управлять потоками и спектром излучения облучателей, то есть создавать оптимальные светоцветовые условия в теплице для любых видов растений, в любое время года и суток, на любом этапе вегетации растения.

3.2. Возможность обеспечивать управление процессами фотосинтеза, морфогенеза, количественными и качественными характеристиками сельскохозяйственной продукции.

Важнее всего то, что спектральный состав светодиодных облучателей можно регулировать в соответствии с потребностями растений на разных стадиях роста и развития. Для реализации такой системы при выращивании растений можно использовать в качестве источников света в облучателях комбинации разных чипов, излучающих в голубой, видимой, красной и ближней инфракрасной областях спектра. Это решение легко реализуется, не нужен люминофор (нет стоксовых потерь), светоотдача высока. Однако стоимость такого облучателя увеличивается за счет применения сложной системы контроля параметров светового потока, а различие скорости деградации светоизлучения разных чипов приводят к сокращению срока службы и снижению эффективности облучателя в целом [34].

Другой способ создания светодиодов различной цветности – применение смеси одноцветных люминофоров, дающих суммарный цвет необходимого качества, которые возбуждаются с помощью чипа, излучающего в ближней ультрафиолетовой или голубой областях спектра, на которые они наносятся. При этом наиболее распространены для изготовления таких СД чипы, излучающие в

синей области спектра с люминофорами, излучающими в видимой и красной областях спектра. Светодиоды на основе чипов ближнего ультрафиолетового света с нанесенными на них смесями одноцветных люминофоров, излучают, как правило, голубой, инфракрасный и ближний инфракрасный свет.

При этом важнейшая задача – согласование спектров поглощения люминофоров со спектрами излучения применяемых чипов, прозрачность люминофоров в области планируемого излучения, отсутствие процессов реабсорбции излучения в смеси люминофоров, а также возможность точного регулирования соотношения люминофоров в смеси. В противном случае, эффективность СД будет низкой, возникнет трудность в регулировании параметрами цвета, увеличится скорости старения СД, уменьшится срок службы [35].

Эти проблемы можно существенно сократить, если разработать люминофор на одной основе, но с возможностью излучения света разного спектрального состава. Это позволит создавать «интеллектуальные» СД с использованием одного чипа ближнего ультрафиолетового или синего цвета излучения, но которые могут излучать в голубой, видимой, красной и ближней красной областях спектра для получения различных типов (разного спектрального состава) фитоламп для выращивания различных видов растений.

1.2.1. Полупроводниковые излучатели для фитооблучательных установок

Энергетический кризис уже стал глобальной проблемой, поэтому исследование энергоэкономичных и экологичных материалов стало актуальной

темой в различных областях науки и техники [36]. Традиционные источники света (лампы накаливания и люминесцентные лампы), играют главную роль в жизни человека, но имеют ряд существенных недостатков, - высокий уровень рассеяния энергии в тепло, низкая эффективность, короткий срок службы и значительное загрязнение окружающей среды. Это постепенно делают их непригодными для применения в современных системах облучения и освещения [37].

Непредсказуемость погодных условий, возможность получения рекордных урожаев зеленых культур побудила людей заниматься их выращиванием в закрытых помещениях [38]. В этом случае источник света является ключевым элементом технологии. Таким образом, разработка эффективных, экологичных светильников, обладающих способностью адаптироваться к требуемому в настоящее время человеку или растению спектру излучения, стал актуальной темой современных исследований в области полупроводниковой светотехники.

1.2.2. Современное состояние и проблемы применения фитоламп

Светодиод применяется для освещения растений уже почти 30 лет. В таблице 1.2 показана хронология развития светодиодов для освещения растений. Компания Мицубиси использовала светодиод для освещения растений раньше всех в мире. В 1982 году эта компания использовала светодиод красного свечения с длиной волны 650 нм для освещения томатов [39]. С этого момента люди стали эффективно применять СД для досветки при выращивании овощей. По мере совершенствования сверхъяркого голубого светодиода, он, вместе с красным, стал основным источником света для космического хозяйства и заводов по выращиванию растений. В настоящее время фитосветодиоды продолжают

совершенствоваться. В последнее время широкое распространение получили, так называемые, полноспектральные светодиоды с люминофорами.

Таблица 1.2 - Хронология применения светодиодов для освещения растений

Время	Прогресс в применении
1989-1990	Светодиод использовался для выращивания растений, только с применением источника света с длиной волны 660 нм
1993	Светодиод использовался в космосе
1994-1995	Светодиод использовался в исследовательском оборудовании
1989	Сверхъяркий голубой светодиод появился на свете
1995-1996	NASA использовал светодиод в качестве источника света для производства растений на космической станции
1999-2000	Коммерческие светодиодные продукты для растений появились
2003	Коммерческие камеральные светодиодной фитолампы появились
2006	Светодиодной заполняющий свет для теплиц появился
2008-2017	Устройства для освещения растений с красным и голубым светом широко распространились, светодиодный источник света для облучения растений в теплицах стал широко использоваться.

За прошедшие годы в результате исследований экспертов и ученых в области изучения влияния облучения на рост и развитие растений было показано, что можно использовать светодиоды с красным и голубым излучением в качестве источников света для досветки растений, светодиоды также могут быть эффективными основными (кроме досветки) источниками для выращивания рассады, зелени в космосе [40-42] и Арктике. Кроме таких внешних проявлений возможности применения СД для выращивания растений в условиях закрытого грунта интенсивно развиваются исследования на клеточном уровне. Эти исследования направлены на изучение молекулярных механизмов реакции растений на различные световые воздействия с точки зрения биологии [43]. Современные оптические и биохимические методы исследования и анализа позволяют контролировать при исследованиях скорость фотосинтеза, вторичный

метаболизм, эффективность накопления различных видов пигментов, которые определяют органолептические свойства конечных продуктов, определять в процессе роста растения недостаток воды, удобрений, углекислого газа или света.

Наиболее популярны исследования по влиянию светоцветовых параметров излучения, в которых изменяется спектр излучения светодиодных облучателей, интенсивность светового потока, равномерности облучения растений, а также исследования возможностей переменного облучения в повышении урожайности растений. В качестве примеров таких исследований можно привести следующие:

Танака и другие изучали влияние периода облучения импульсным светом и скважности на рост и развитие растений. Результаты показали, что, когда скважность достигает 25-50%, рост растений ускоряется. Исследование Li и Kubota (2009) показало, что после добавления голубого света количество каротиноидов в молодых сырых овощах увеличилось на 12% [44]; а Kobayashi и другие исследовали влияние облучения голубого, красного светодиода и люминесцентной лампы на синтез хлорофилла в 2013 году. Результаты показали, что содержание хлорофилла под действием голубого света и флуоресцентной лампой было выше, чем под красным светом. Вей Линлинг и другие использовали красный светодиод и голубой светодиод для тестирования при выращивании рассады огурца. Результаты показали, что, когда соотношение красно-голубого света составляло 7:1, физиологические показатели молодой рассады огурца были лучшими [45-47]. Лу Хайян и другие изучали влияние оптической плотности падающего излучения (PPFD) на рост и качество китайской капусты. Результаты

показали, что рост китайской капусты лучше, когда оптическая плотность составлялась $200 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [48]. На рисунке 1.4 показана ферма Йокосуки Toshiba в Японии. Она может обеспечить ежегодный сбор урожая овощей при строгом контроле условий выращивания. На рисунке 1.5 показана тайваньская компания, которая использует красный и голубой свет для освещения растений.

Согласно исследованиям, глобальная стоимость производства светодиодных ламп для растений быстро росла с 2013 года, когда выходная стоимость составляет всего 10 миллионов долларов США. В 2014 году она оценивается уже в более чем 35 миллионов долларов США, а в 2017 году достигает значений 300 миллионов долларов США [49-51]. Заводы по производству светодиодного освещения в Китае в последнее время также быстро развивались. В 2013 году государство инвестировало в них 46.11 млн. юаней, которые в основном использовались для исследования ключевых технологий и инновационных технологий выращивания. В настоящее время число предприятий, занимающихся производством полупроводникового освещения в Китае, составляет около 150, а правительство уделяет все больше внимания использованию светодиодного освещения в области сельского хозяйства. В Национальной технической программе для специальной поддержки науки и техники «12-я пятилетка» был специально выделен пункт для решения проблемы высокой урожайности и высокого качества для заводов по выращиванию растений [51,52].



Рисунок 1.4 - Ферма Йокосуки Toshiba в Японии



Рисунок 1.5 - Красный и голубой светодиод для освещения растений

1.3. Методы синтеза люминофоров для светодиодов

На сегодняшний день синтез люминофоров проводится с использованием различных способов. В данном разделе проанализированы основные методы синтеза неорганических люминофоров, которые используются в качестве преобразователей излучения для фитосветодиодов.

1.3.1. Высокотемпературный твердофазный метод

Исходные оксидные порошки смешиваются в определенной пропорции и измельчаются для равномерного перемешивания сырья. Далее производится отжиг при высокой температуре для получения нужного вещества люминофора.

Процесс высокотемпературных реакций обычно делят на четыре этапа:

- межповерхностная диффузия,
- химическая реакция атомного вида,
- образование новой фазы,
- образование зародышей и рост новой фазы.

Скорость образования зародышей и скорость межповерхностной диффузии новой фазы являются ключевыми факторами высокотемпературного твердофазного спекания. Высокотемпературный твердофазный процесс проводят в аэробной среде, обычно на воздухе [53].

Преимуществами высокотемпературного твердофазного метода являются низкая стоимость, простая технология, простое оборудование, что может обеспечить возможность синтеза порошковых люминофоров в масштабах промышленного производства [54]. Однако этот метод требует высокой температуры при синтезе, время твердофазных реакций относительно длительное, риск не достиг желаемых результатов высокий. Кроме того, синтезируемые частицы имеют микронные размеры и слабо агломерируются. Таким методом был синтезирован красный люминофор $\text{Bi}_x\text{Ln}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Y},\text{Gd}$) [55].

1.3.2. Золь-гель способ

Этот метод предполагает получение золя и последующий перевод его в гель (коллоид, состоящий из жидкой среды, заключенной в структуру, образованную частицами дисперсной фазы). При синтезе люминофоров золь-гель методом используют химически активные вещества, которые смешивают в жидкой фазе для осуществления химических и физических реакций (гидролиз, конденсация,

сушка, прокаливание) [56,57].

У золь-гель процесса имеется несколько уникальных преимуществ по сравнению с другими: исходный материал равномерно диспергирован в растворе, так что размер частиц полученного продукта достаточно однороден; поскольку реакции проводятся в растворе, то молекулы легко равномерно перемешиваются; по сравнению с твердофазным методом, температура реакции при золь-гель процессе не высока; можно изготовить различные новые материалы простым подбором подходящих условий.

Однако у золь-гель процесса также имеется ряд существенных недостатков: высокая стоимость сырья; как правило, требуется органическое вещество, которое оказывает вредное воздействие на здоровье человека; процесс требует длительного времени, обычно несколько дней или даже недель; в процессе реакции ядовитый газ попадает в поры золя и улетучивается во время сушки, что делает производство вредным для человека. В последние годы ученые уже синтезировали большое количество люминофоров с использованием золь-гель процесса, например: $Y_3Al_5O_{12}: Tb^{3+}$ [58], $Gd_2Ti_2O_7: Eu^{3+}, V^{4+}$ [59], $Sr_2MgSi_2O_7: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ [60].

1.3.3. Метод соосаждения

Метод соосаждения, основан на растворении исходных материалов в растворителе и добавлении необходимого количества осаждающего реагента для получения желаемого вещества. Осаждение обычно производится в водном растворе при нормальных температурных условиях, а осадок подвергается промывке, фильтрации, сушке и измельчению [61]. Исходный материал

подвергают термическому разложению или высокотемпературному обжигу для получения желаемого вещества (люминофора). Теоретическая основа метода соосаждения состоит в использовании гетерогенного ионного равновесия труднорастворимого электролита. Преимущества метода соосаждения: хорошая однородность химического состава, низкая стоимость сырья, легкость процесса сушки образцов, высокая чистота, контролируемость состава и люминесцентных свойств, отсутствие загрязнения окружающей среды [62].

1.3.4. Гидротермальный способ

Гидротермальный способ предполагает получение различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов, протекающих в водных растворах в реакторе при высоких температурах и давлениях для растворения и осуществления реакций веществ, которые трудно растворяются в воде и реагируют при атмосферных условиях [63]. В гидротермальном процессе используются особые химические и физические свойства среды в сверхкритических условиях. Кристаллиты люминофора, полученные гидротермальным процессом, имеют малые размеры и равномерный гранулометрический состав; время протекания реакций невелико, а температура синтеза достаточно низка. Используя такой подход можно получить очень чистый порошок люминофора [64]. Однако выход конечного продукта является относительно низким, поскольку слишком большое его количество будет вызывать агломерацию частиц, а эффект примешивания не приводит к хорошим результатам. Кроме того, этот метод требует более высоких затрат, так как для его реализации предъявляются высокие требования к оборудованию.

1.3.5. Метод «горения растворов» (СВС в растворах)

Метод основан на самоподдерживающейся экзотермической реакции взаимодействия компонентов на основе систем, содержащих окислитель и восстановитель. Окислитель и восстановитель тщательно смешиваются в водном растворе и вступают в окисленную реакцию, выделяя большое количество тепла [65]. В процессе горения образуется стабильный газовый поток, который предотвращает агломерацию частиц и образуется порошок с малым размером частиц, что помогает повышению выхода люминесценции и сокращению времени реакции. Способ сжигания обладает высокой эффективностью и малыми энергозатратами. Однако чистота люминофора, полученного таким способом, не очень высока, а реакционный газ загрязняется окружающей средой, что может привести к взрыву во время синтеза [66].

1.4. Неорганические люминофоры, активированные ионами Mn^{4+}

Как было показано в предыдущих разделах, потребность в солнечном свете у зеленых растений в основном сосредоточена в голубовато-фиолетовой области спектра с длинами волн 410 - 460 нм и оранжево-розовой области с длинами волн 600 - 760 нм. Излучение солнца не является идеальным по спектру источником для фотосинтеза растений, поэтому разработка люминофора с красной составляющей, подготовка новой функциональной сельскохозяйственной пленки для трансформации солнечного света, осуществление в полной мере необходимого и достаточного по спектральному составу «искусственного света», имеет большое значение для улучшения условий освещения сельскохозяйственных культур и развития высокотехнологичного сельского

хозяйства [67-69]. Стоимость традиционного красного люминофора, активированного редкоземельными элементами высока из-за дефицита редкоземельных ресурсов. Более экономичным является применение в качестве дополнительных активаторов ионов Mn^{4+} , спектры люминесценции которых также расположены в красной области.

Люминофоры, активированные ионами Mn^{4+} , используются в светодиодах для освещения. Эти же ионы применяются в люминесцентных лампах для облучения растений, цветов, а также для изготовления сельскохозяйственных пленок с эффектом преобразования солнечного излучения в «красную» область спектра [70,71].

Как показано на рисунке 1.6а, ион переходного металла Mn^{4+} за счет своей уникальной $3d^3$ орбитали при возбуждении ближним ультрафиолетовым или голубым светом, переходит из основного состояния в возбужденное и излучает при переходе в основное состояние красный свет [72-74]. Электронное строение Mn^{4+} позволяет реализовать 120 разновидностей распределения $3d^3$ электронов Mn^{4+} в пяти d-орбиталях, а электростатические взаимодействия между этими электронами приводят к появлению восьми типов свободных ионов с LS-связью с основным состоянием 4F и возбужденными состояниями 4P , 2G , 2P , $^2D(1)$, 2F , $^2D(2)$, 2H .

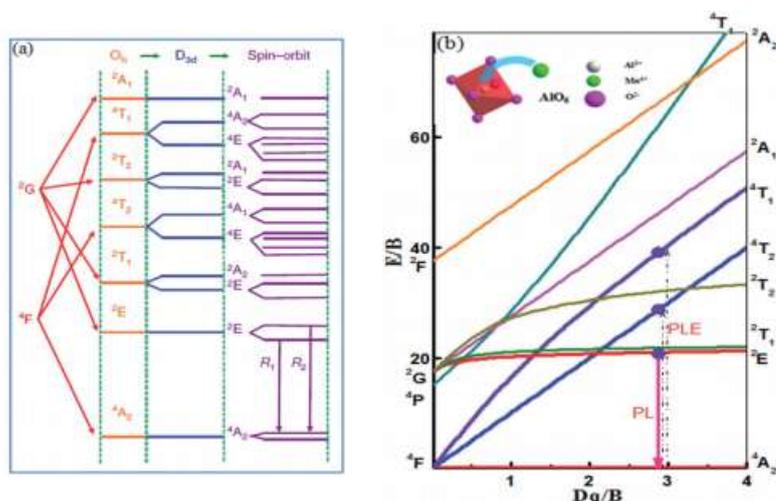


Рисунок 1.6 - Расщепление энергетических уровней ионов Mn^{4+} в кристаллографическом узле симметрии D_{3h} с эффектом спин-орбитального взаимодействия (а) и диаграмма Танабе-Сугано для электронной конфигурации d^3 в октаэдрическом кристаллическом поле (б) (на вставке схематически показано расположение иона Mn^{4+} в октаэдрической решетке).

Когда ионы Mn^{4+} встроены в кристаллическую решетку, члены LS-связи будут разбиты на несколько подуровней энергии, положение которых сильно зависит от локальной симметрии Mn^{4+} . Для примера подробные уровни энергии Mn^{4+} в условиях симметрии O_h и D_{3d} приведены на рисунке 1.6а [75,76]. Как правило, и основное состояние $4A_2$ и излучающее состояние $2E$ расщепляется на два подуровня, а переходы с нижнего и верхнего подуровней $2E$ являются нуль фоннными (бесфоннными) линиями излучения R_1 и R_2 , соответственно.

Обычно, излучающий центр Mn^{4+} предпочитает оставаться в октаэдрическом или модифицированном октаэдрическом узле решетки из-за сильного значения энергии стабилизации лигандного поля Mn^{4+} в 6-кратной координации. В идеальном октаэдрическом узле зависимость энергии уровней Mn^{4+} от напряженности кристаллического поля (CF) могут быть хорошо

проиллюстрированы на энергетической диаграмме Танабе – Сугано (Т–S) (рисунок 1.6b) [77]. Примечательно, что энергии большинства мультиплетов сильно зависят от CF, кроме 2T_1 и 2E уровней.

В настоящее время разработано два основных типа красных люминофоров с ионами Mn^{4+} :

1. Фторидные люминофоры, легированные ионами Mn^{4+}

Такие люминофоры имеют сильную полосу возбуждения при 450 - 470 нм и узкополосное излучение при длине волны около 630 нм, что является идеальным красным люминофором для белых светодиодов [78-80]. Из-за своей узкой полуширины полосы излучения, то есть высокой чистоты цвета, люминофор перспективен для создания источников с высоким индексом цветопередачи. Пик возбуждения в голубой области позволяет применять такой люминофор в качестве эффективной добавки к стандартному YAG люминофору для коррекции излучения «белого» СД в сторону красной области спектра [81].

Фторидные люминофоры, легированные Mn^{4+} , в том числе серии $BXF_6:Mn^{4+}$, $A_2XF_6:Mn^{4+}$ и $A_3MF_6:Mn^{4+}$, в последние годы является предметом исследования научных групп всего мира, [82-88]. Большинство синтезированных люминофоров уже обладают хорошими люминесцентными свойствами, но для практического применения еще нужно решить много проблем:

1. Для синтеза применяют кислоту HF, которая обладает сильной летучестью и коррозионной активностью, вредна для здоровья человека и вызывает серьезное загрязнение окружающей среды. Это объясняет необходимость искать новый синтетический метод для уменьшения количества использованной при синтезе HF.

2. Фторидный люминофор обладает плохой влагоустойчивостью и нестабилен во влажной среде, что значительно влияет на срок службы светодиода. Чтобы решить эту проблему, необходимо делать специальную обработку люминофора, например, наносить защитное покрытие для предотвращения контакта порошка с водой в воздухе. Однако такой метод значительно увеличивает стоимость и объем работ.

3. Внешний квантовый выход полученных материалов не высок из-за существования диполь-диполь (d-d) запрещенного перехода. Теоретически, можно увеличить вероятность d-d перехода, например, путем понижения симметрии локальной координационной структуры Mn^{4+} [89-91]. Размер частиц и концентрация легирующей примеси Mn^{4+} также оказывают большое влияние на значение внешнего квантового выхода люминесценции. Выход может быть улучшен путем оптимизации метода синтеза и улучшения технологических условий, но это также увеличивает стоимость и объем работ [92-94].

2. Оксидные люминофоры, легированные ионами Mn^{4+}

Такие люминофоры также эффективно поглощают в диапазоне 250 - 550 нм, однако большинство полос поглощения приходится на область 300 - 370 нм в результате процессов переноса зарядов Mn^{4+} - O^{2-} и перехода между основным ${}^4A_{2g}$ и возбужденными состояниями ${}^4T_{1g}$ и ${}^2T_{2g}$ и это согласуется с возбуждающим излучением ультрафиолетового светодиодного чипа.

Кроме того, благодаря переходу электрона из основного состояния ${}^4A_{2g}$ в возбужденное состояние ${}^4T_{1g}$, такие люминофоры имеют отчетливый пик возбуждения в области голубого света, что показывает то, что они могут

возбуждаться также и голубым светодиодным чипом (450 нм) [95-99]. Это характерно для многих оксидных люминофоров [100], например, для $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ [101]. Светодиоды, изготовленные с такими люминофорами, имеют высокую светоотдачу. Из-за сильной ковалентности связи $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$, излучение оксидных люминофоров близко к багровой области, а разница в валентности различных видов комплексов $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ велика, что приводит к большой разнице длин волн излучения различных оксидных люминофоров, легированных Mn^{4+} [105-108]. Кроме того, полуширина спектра излучения Mn^{4+} в оксидных люминофорах достаточно большая.

По сравнению с фторидным люминофором, оксидный имеет значительные преимущества:

1. Простота приготовления [109]. Оксидный люминофор может быть синтезирован простым высокотемпературным твердофазным способом, а фторидный люминофор синтезируется сложными методами влажного химического травления, соосаждения, ионного обмена и гидротермальным методом

2. Синтез оксидного люминофора, не требует использования вредного органического вещества, а синтез фторидного люминофора требует использования HF и других вредных соединений, которые могут вызвать загрязнение окружающей среды;

3. Производство оксидного люминофора более безопасно, так как сырьем обычно является твердый оксид или твердый карбонат, которые не наносят вреда здоровью человека [110,111]. Сырье фторидного люминофора с Mn^{4+} , содержит

высококоррозионную HF, которая чрезвычайно легко может наносить необратимый вред организму человека из-за неосторожного обращения [112].

В последние годы ученые обнаружили, что экономичный оксидный красный люминофор, активированный ионами Mn^{4+} , может применяться не только в «белых» светодиодах, но имеет также большой потенциал применения в области производства фитосветодиодов для регулирования циклами цветения растений требуется красный свет из области 600 - 800 нм. Люминофоры, легированные редкоземельными элементами или фторидные люминофоры, легированные Mn^{4+} дают узкие полосы излучения только в области 600 - 630 нм, что не позволяет эффективно регулировать циклы цветения. Напротив, полосы эмиссии некоторых Mn^{4+} в «красных» оксидных люминофорах, находятся в области 700 нм, а их полуширина достаточно велика, поэтому они лучше подходят для управления циклами цветения растений [113-115].

Выводы

В настоящее время флуоресцентные материалы, которые применяются в светодиодах для облучения растений имеют следующие недостатки:

1. Низкий квантовый выход что существенно снижает светоотдачу СД.
2. Спектр излучения люминофора имеют не согласован со спектром поглощения растений.
3. Физические и химические свойства флуоресцентных материалов не всегда удовлетворяют эксплуатационным требованиям, например, требованиям термостойкости, что вызывает сокращение срока службы светодиодов.

4. Размер и форма частиц, неоднородность гранулометрического состава создает неудобства при изготовлении и нанесении люминофорной суспензии

5. Отсутствует возможность варьирования спектральным составом излучения без применения разных типов люминофоров для фитосветодиодов.

Как показал анализ, многие проблемы могут быть решены если в качестве активатора использовать ионы Mn^{4+} с электронной конфигурацией $3d^3$. Известно, ионы Mn^{4+} активируют красное излучение во многих материалах, в том числе в люминофорах для белых светодиодов, дисплеях, устройствах голографической записи, оптического хранения данных, лазерных средах, термолюминесцентной дозиметрии, а также в сельскохозяйственном производстве. Следовательно, ионы Mn^{4+} могут быть подходящей альтернативой относительно дорогим активаторам на основе редкоземельных элементов, таких как Eu^{3+} .

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛЮМИНОФОРОВ

2.1. Исследуемые порошки люминофоров

В качестве исходного сырья использовались коммерчески доступные реагенты (Chengdu Kelong Chemical Reagent Company Limited, Китай), аналитической чистоты KCl (99,5%), BaCl₂·2H₂O (99,5%), KMnO₄ (AR), Lu₂O₃ (99.99%), La₂O₃ (99.99%), Al₂O₃, Bi₂O₃ (99.99%), MnO₂, MnCO₃, CaCO₃ добавляли в качестве флюса. H₂TiF₆ (50 мас.%) и HF (40 мас.%) были приобретены у Macklin Chemical Reagent Company (Компания по производству химических реагентов Macklin). Сведения о содержании компонентов в шихте приведены в молярных процентах.

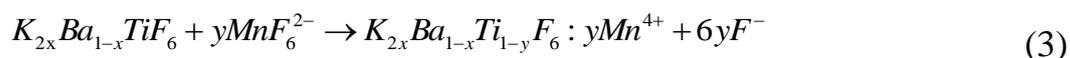
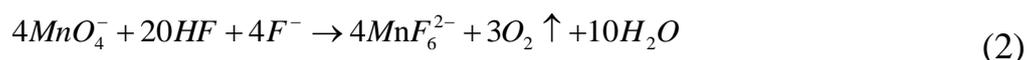
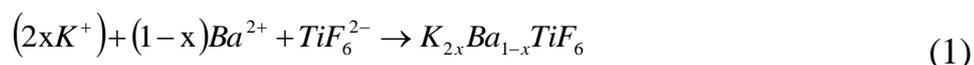
2.2. Подготовка образцов

2.2.1. Синтез люминофора состава K_{2x}Ba_{1-x}TiF₆:Mn⁴⁺ методом соосаждения

Порошки-прекурсоры готовили простым методом соосаждения. KCl смешивали с BaCl₂·2H₂O в определенном молекулярном соотношении (соотношения K⁺ и Ba²⁺: 0:1, 1:9, 3:7, 1:1, 7:3 и 9:1, соответственно) и растворяли в определенном количестве дистиллированной воды, затем по каплям добавляли в раствор при непрерывном перемешивании H₂TiF₆. При этом прозрачный раствор быстро становился мутным, и мы могли видеть образование белого осадка. После

завершения реакции при комнатной температуре, следовала выдержка в течение 30 минут. Необходимый белый прекурсор отделяли с помощью вакуумной фильтрации и несколько раз промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили при 80 °С в течение 2 часов. Например, $K_{0.07}Ba_{0.965}TiF_6$ изготавливали с использованием 0,38 г KCl, 1,22 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 7 мл дистиллированной воды и 5 мл H_2TiF_6 .

Для синтеза красных люминофоров $K_2TiF_6:Mn^{4+}$, $BaTiF_6:Mn^{4+}$ и $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ определенное количество $KMnO_4$ растворяли в 5 мл водного раствора HF в пробирке на центрифуге. Затем в пробирку насыпали 2 ммоль порошка-прекурсора. Реакцию проводили без перемешивания при комнатной температуре в течение 12 часов. Конечные продукты получали вакуумной фильтрацией, несколько раз промывали этиловым спиртом и затем сушили при 80 °С в течение 6 часов. Механизм реакций показан в уравнениях (1), (2) и (3).



2.2.2. Синтез люминофоров состава $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$ и

$LaAlO_3:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$ высокотемпературным твердофазным методом

При синтезе люминофора $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$, в соответствии со стехиометрическим составом, взвешивали требуемое количество реагентов и переносили в агатовую ступу. Для хорошего диспергирования этих порошков добавляли немного этанола. Затем смеси тщательно измельчали в течение 30 минут вручную и сушили в печи при 70 °С. После этого их помещали в

корундовые тигли и переносили в камерную электрическую печь. Эти порошки предварительно нагревали при 800 °С в течение 2 часов и спекали при 1500 °С в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры твердый блок измельчали до мелких порошков для последующего анализа и исследования.

Синтез $\text{LaAlO}_3:\text{xCa}^{2+},\text{yBi}^{3+},\text{zMn}^{4+}$ люминофора производился по аналогичной технологии.

2.3. Методы исследования и анализа синтезированных люминофоров

2.3.1. Рентгеновский дифрактометр

Кристаллическую структуру приготовленных порошков идентифицировали с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD, TD-3500, Dandong, China) с излучением Cu Ka ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.08° , напряжение на трубке 30 кВ и ток на трубке 20 мА. Уточнение структуры было выполнено с помощью программного обеспечения GSAS.

2.3.2. Морфология люминофоров

Морфологию образцов наблюдали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Quanta 250, FEI, США) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (JEM-21000, JEOL, Япония).

2.3.3. Элементный анализ люминофоров

Анализ химического состава люминофоров был выполнен с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Quanta 250, FEI, США) энергодисперсионным методом и с помощью Agilent 7700 серии ICP (Agilent

Technologies) для элементного анализа.

2.3.4. Спектры фотолюминесценции

Спектры фотолюминесценции (FL/ФЛ), спектры фотовозбуждения (ФЛВ) и квантовую эффективность регистрировали с использованием флуоресцентного спектрофотометра (F-7000, Hitachi, Япония) с ксеноновой лампой мощностью 150 Вт при комнатной температуре. В качестве эталонного материала для измерения квантовой эффективности использовали Al_2O_3 . Квантовые выходы рассчитывались с использованием уравнений [31]:

$$\eta_{int} = \frac{I_{em}}{I_{abs}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_S} \quad (4)$$

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \xi_{abs} \quad (5)$$

$$\xi_{abs} = \frac{\int E_R - \int E_S}{\int E_R} \quad (6)$$

где E_S и E_R - спектры возбуждающего света с образцом и без него в интегрирующей сфере, L_s - спектр излучения образца, ξ_{abs} - эффективность поглощения.

2.3.5. Время жизни люминесценции люминофоров

Время жизни приготовленных образцов измеряли с помощью спектрометра FLS920 (Эдинбург, Великобритания), оснащенного импульсной лампой с наносекундной длительностью импульса в качестве источника возбуждения.

2.3.6. Ультрафиолетовые спектры поглощения люминофоров

Ультрафиолетовые спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра U-3310 (Hitachi, Япония), состыкованного с интегрирующей

сферой.

2.3.7. Температурные зависимости свечения люминофоров

Температурно-зависимые свойства люминесценции измеряли на спектрометре FLS980 (Edinburgh Instruments, Великобритания) с Хе лампой мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения.

2.3.8. Спектр термолюминесценции люминофоров

После того, как образцы подвергались возбуждению светом в области 368 нм в течение 10 минут, измерялась термолюминесценции (ТЛ) с помощью измерительного прибора TL FJ-427A (Пекинская фабрика ядерных приборов) при скорости нагрева 1 °С / с.

2.4. Изготовление светодиодов с синтезированными люминофорами

Суспензия люминофора приготавливалась смешиванием прозрачной силиконовой смолы с полученными люминофорами. После вакуумной обработки для удаления пузырьков воздуха смесь наносилась на чипы с длиной волны излучения 370 нм или 460 нм и затем нагревали при 100 °С в течение 1 часа и 150 °С в течение 3 часов.

ГЛАВА 3. СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННОГО ЛЮМИНОФОРА

$K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$.

Мы впервые подробно изучили закономерности изменения структуры и свойств люминофора состава $BaTiF_6:Mn^{4+}$ при замене большим по размерам ионом K^+ меньшего по размерам иона Ba^{2+} и определили оптимальный состав нового люминофора $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$, при котором обеспечиваются его максимально возможные излучательные и эксплуатационные характеристики.

3.1. Экспериментальные результаты

3.1.1. Изменения фазы, состава, структуры, морфологии $BaTiF_6$ при совместном легировании ионами Mn^{4+} и K^+

Фаза. На рисунке 3.1а показаны рентгенограммы люминофоров $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$. В пределах значений $x = 0, 0.017, 0.026, 0.035$ все дифракционные пики соответствуют только $BaTiF_6$ с пространственной группой симметрии $R-3m$. Это говорит о том, что внедрение малых концентраций K^+ не изменяет основную фазу кристаллической структуры. На рисунке 3.1b показано смещение пика, связанного с K^+ , при изменении x . С увеличением концентрации ионов K^+ дифракционные пики смещаются в сторону меньших углов из-за большего размера K^+ [116], что указывает на то, что определенное количество ионов K^+ успешно замещает Ba^{2+} в элементарной ячейке $BaTiF_6$ с образованием твердого раствора.

Однако, слабые дифракционные пики K_2TiF_6 (PDF#28-0825) обнаруживаются при значениях $x = 0.150$ и 0.414 . В сочетании с результатами, показанными на

рисунке 3.1а, когда концентрация ионов K^+ продолжает увеличиваться, характерные пики примесной фазы K_2TiF_6 становятся все более отчетливыми, а дифракционные пики больше не сдвигаются.

Теоретически, ионы K^+ могут легко внедриться в кристаллическую решетку $BaTiF_6$ заменив ионы Ba^{2+} из-за их очень близких радиусов ($r_{K^+}=1.38 \text{ \AA}$ и $r_{Ba^{2+}} = 1.35 \text{ \AA}$). Но из-за необходимости соблюдения электрической нейтральности нельзя заменить один ион Ba^{2+} одним ионом K^+ . Два иона K^+ должны заменить один ион Ba^{2+} . Поэтому при внедрении ионов K^+ в области узла вместо замещаемого иона Ba^{2+} локализуются два иона K^+ (один замещает Ba^{2+} , а другой локализуется в соседней вакансии Ba^{2+} или в междоузельном пространстве рядом с узлом замещения). Поэтому замещение происходит только в том случае, когда в образце есть вакансии или подходящие по объему междоузельные пространства. Это является причиной того, что примесная фаза K_2TiF_6 становится заметной в соединении, когда значение x превышает 0.035. Структура $BaTiF_6$ и вариант механизма внедрения K^+ показаны на рисунке 3.1с. Один ион K^+ заменяет ион Ba^{2+} в его кристаллическом узле, а другой ион K^+ локализуется в свободном пространстве (вакансия или междоузельное пространство) вокруг этого же иона Ba^{2+} .

Никаких дополнительных дифракционных пиков, связанных с легированием ионами Mn^{4+} , на дифракционной картине не наблюдается, что указывает на то, что ионы Ti^{4+} были замещены ионами Mn^{4+} с образованием центра свечения в виде октаэдра $[MnF_6]^{2-}$ и не вызывают значительных изменений в кристаллической структуре $BaTiF_6$ [117].

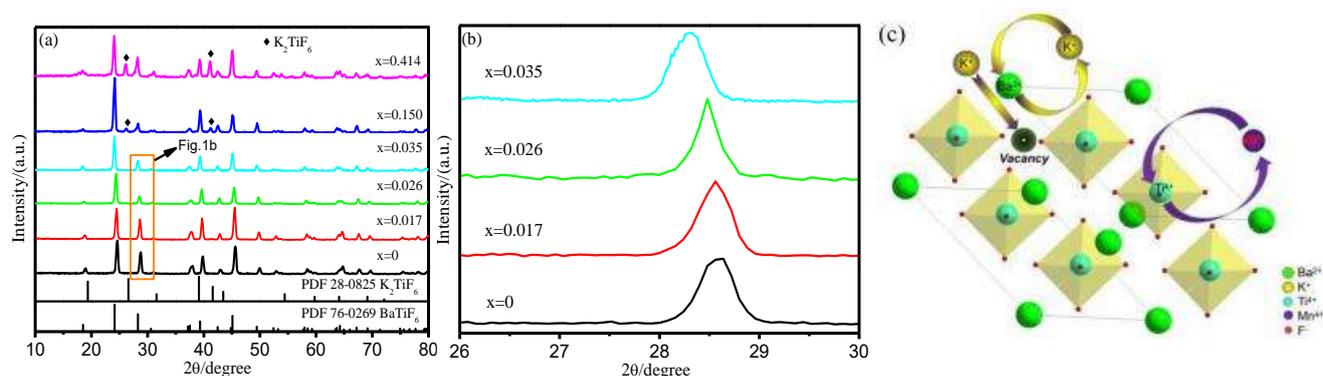


Рисунок 3.1 - Рентгенограммы образцов $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ при различных значениях x (a); закономерности сдвига дифракционных пиков в диапазоне 2θ от 26° до 30° при легировании различным количеством ионов K^+ (b); механизм замещения ионов при совместном легировании K^+ и Mn^{4+} (c).

Состав. Для определения состава синтезированных люминофоров использовалась оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). Результаты представлены в таблице 3.1. Видно, что практическое значение легированных ионов K^+ намного меньше теоретического и этот факт подтверждает то, что K^+ может заменить только те ионы Ba^{2+} , вокруг которых есть вакансия или подходящая интерстициальная пустота. Поэтому лишь небольшое число ионов K^+ входят в решетку $BaTiF_6$, а лишний K_2TiF_6 уходит вместе с раствором в процессе фильтрации. Это является причиной того, что при рентгеноструктурном анализе не было обнаружено гетерогенной фазы K_2TiF_6 . Однако, когда число ионов K^+ существенно превышает приемную способность решетки $BaTiF_6$ и K_2TiF_6 не успевает полностью раствориться в воде, появляется эта нежелательная фаза K_2TiF_6 .

Таблица 3.1 - ICP-OES серии образцов $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ с разным содержанием K^+

Сырье $\text{K}^+:\text{Ba}^{2+}; \text{Mn}^{4+}$	K	Ba	Ti	Mn	Образцы
0:1; 7 mol%	0	0.996	0.994	0.006	$\text{BaTiF}_6:0.6\% \text{Mn}^{4+}$
1:9; 7 mol%	0.017	0.983	0.991	0.009	$\text{K}_{0.034}\text{Ba}_{0.983}\text{TiF}_6:0.9\% \text{Mn}^{4+}$ +
3:7; 7 mol%	0.026	0.974	0.989	0.011	$\text{K}_{0.052}\text{Ba}_{0.974}\text{TiF}_6:1.1\% \text{Mn}^{4+}$ +
1:1; 7 mol%	0.035	0.965	0.982	0.018	$\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\% \text{Mn}^{4+}$ +
7:3; 7 mol%	0.150	0.850	0.968	0.032	Смешанная фаза 1
9:1; 7 mol%	0.414	0.586	0.947	0.053	Смешанная фаза 2

Структура. Для анализа разупорядочения кристаллической структуры, вызванного легированием ионами K^+ в образцах $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\% \text{Mn}^{4+}$ и $\text{BaTiF}_6:0.6\% \text{Mn}^{4+}$ уточнение структуры методом Ритвельда было выполнено с помощью программы GSAS (рисунок 3.2а и рисунок 3.2b). Результаты уточнения приведены в таблице 3.2. Они показывают, что параметры ячейки $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\% \text{Mn}^{4+}$ составляют $a = b = 7.3739 \text{ \AA}$, $c = 7.2529 \text{ \AA}$ и $V = 341.31 \text{ \AA}^3$. По сравнению с контрольным образцом люминофора $\text{BaTiF}_6:0.6\% \text{Mn}^{4+}$ ($a = b = 7.3583 \text{ \AA}$, $c = 7.2318 \text{ \AA}$ и $V = 339.10 \text{ \AA}^3$) элементарная ячейка становится больше. Это отклонение приписывается ионам K^+ , которые имеют больший размер ионов чем Ba^{2+} . Этот результат дополнительно доказывает, что ионы K^+ легированы в кристаллическую решетку BaTiF_6 и изменяют элементарную ячейку.

Кроме того, легирование ионами K^+ приводит к увеличению длины связи Ba-F (от 2.865 до 2.920 \AA), но при этом связь Ti-F становится короче. Углы между F и Ti ($\angle \text{FTiF}$) также изменяются (от 90°, 90°, 180° до 80.21°, 99.79°, 180°). Легирование ионами K^+ может поляризовать химические связи и производить

различные эффективные заряды для лигандов, воздействовать на энергию Маделунга, что также снизит симметрию центра свечения («электронный эффект»). Другими словами, когда K^+ заменяет ион Ba^{2+} $[TiF_6]^{2-}$ октаэдры сжимаются и искажаются из-за соседнего эффекта сжатия химическим давлением от более крупных катионов, что приводит к изменению состояния для $[TiF_6]^{2-}$ октаэдров [118,119]. Принципиальная схема сжатия и искажения $[TiF_6]^{2-}$ октаэдров показана на рисунке 3.1с и 3.2с. Это изменение будет способствовать повышению эффективности замены ионов Ti^{4+} на ионы Mn^{4+} .

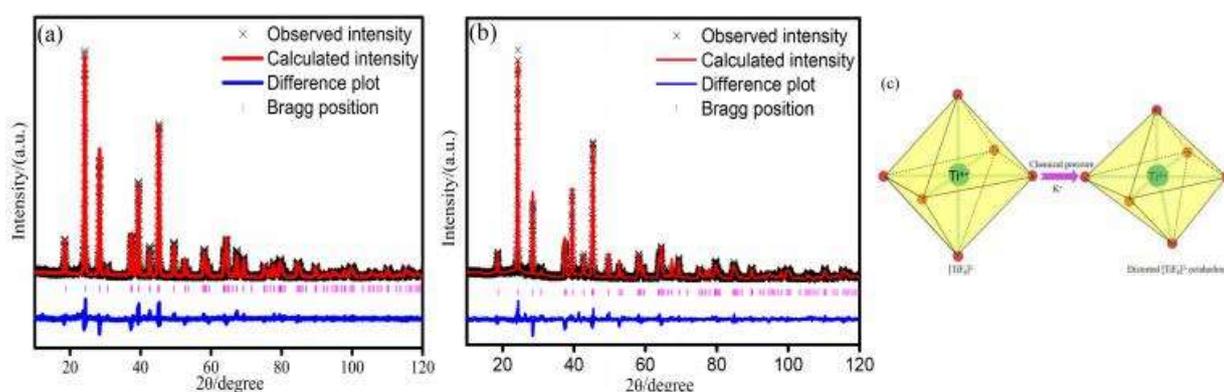


Рисунок 3.2 - Уточнение методом Ритвельда в $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ (a); Уточнение методом Ритвельда в $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ (b); изображение сжатого и деформированного $[TiF_6]^{2-}$ октаэдра химическим давлением при легировании K^+ (c).

Таблица 3.2 - Результаты уточнения методом Ритвельда образцов люминофоров состава $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ и $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$

Параметры	$BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$	$K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$
Пространственная группа		R-3m
$a = b; c$ (Å)	7.3583; 7.2318	7.3739; 7.2529
Объем элементарной ячейки (Å ³)	339.10	341.31
R_{wp}	8.78%	10.72%

R_p	6.85%	8.96%
Длина химической связи (Å) и угол (°)		
Ba - F	2.865	2.920
Ti - F	1.826	1.798
$\angle FTiF$ (°)	90, 90, 180	80.21, 99.79, 180

Морфология. Морфологию $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ и $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

На рисунках 3.3а и 3.3b на СЭМ-изображениях видно, что люминофор состава $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ состоит из агрегатов частиц размером от 1 до 5 мкм, форма частиц $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ - веретенообразная, а их размеры изменяются от 7 до 10 мкм. ПЭМВР-изображения $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$, показанные на рисунке 3.3с, демонстрируют, что $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ имеет очень тонкую структуру решетки и содержит низкоуровневые структурные дефекты.

Типичное ПЭМВР-изображение $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$, показанное на рисунке 3.3d, демонстрирует характер изменений и особенности многодоменной и дефектной структуры после введения ионов K^+ в $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$. Увеличение одной из черных областей показывает, что локальное искажение решетки является заметным. Очевидно, что точечные дефекты в $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ появляются из-за различий размеров катионов K^+ и Ba^{2+} . Катионный беспорядок приводит к появлению различных доменных структур с широкой и размытой границей зерен, а также небольших доменов с четко определенными границами зерен (рисунок 3.3d).

На локально увеличенном участке на рисунке 3.3d мы видим, что ионы K^+ локализируются в межузельной пространстве, что еще раз подтверждает

правильность приведенного на рисунке 3.1с, механизма вхождения ионов K^+ в решетку $BaTiF_6$. Расстояние между плоскостями кристаллической решетки (012) составляет около 0.315 нм, что согласуется с результатами XRD. На вставках на рисунках 3.3с и 3.3d представлены изображения элементного картирования $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ и $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$. Все элементы показывают равномерное распределение по контурам изображения, а очертания картографических изображений хорошо согласуются с изображениями ПЭМВР и доказывают наличие ионов K^+ и ионов Mn^{4+} в $BaTiF_6$.

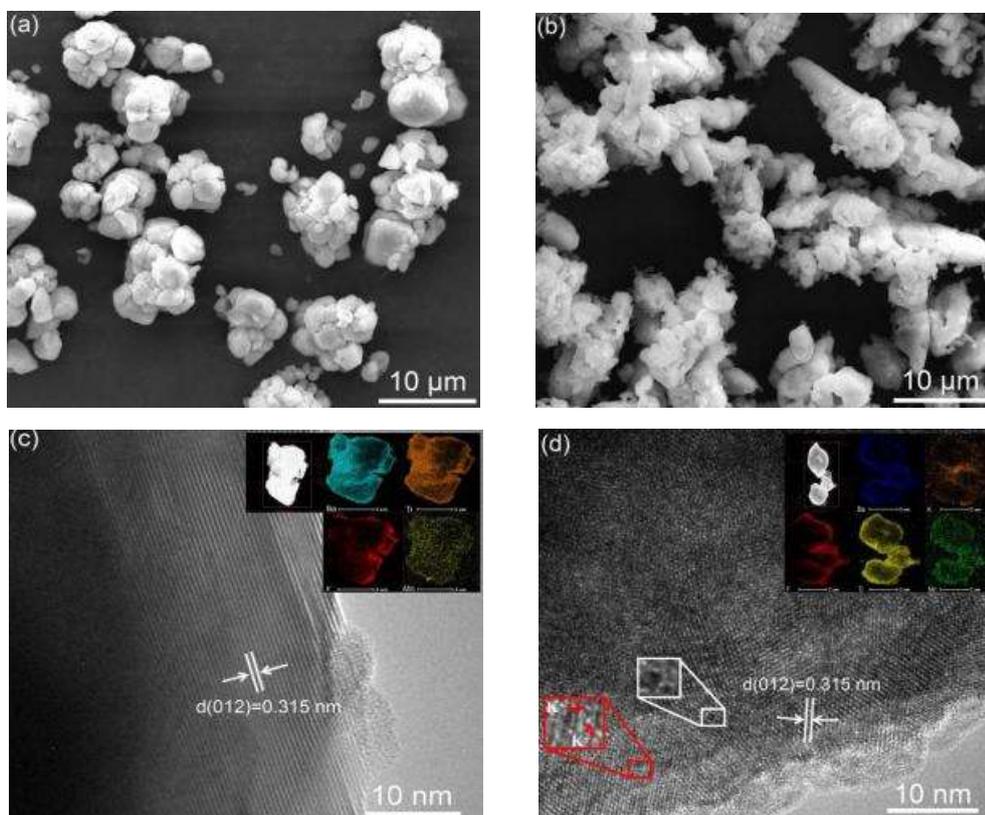


Рисунок 3.3 - СЭМ-изображение образца люминофора $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ (a);
 СЭМ-изображение образца люминофора $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ (b);
 ПЭМВР-изображение образца $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ (на вставке - изображения
 элементного картирования) (c); (d) - ПЭМВР-изображение образца
 $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ (на вставке - изображения элементного картирования)

3.1.2. Люминесцентные свойства

Влияние ионов K^+ на параметры и характеристики люминесценции.

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛВ) и спектры фотолюминесценции (ФЛ) $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ и серии фосфоров $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ показаны на рисунке 3.4а. Все образцы демонстрируют широкие полосы возбуждения в спектральном диапазоне от 330 до 520 нм при мониторинге излучения в области 637 нм. В $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ их максимумы приходятся на 366 нм и 467 нм и обусловлены разрешенными по спину ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ переходами в Mn^{4+} [120]. Полосы возбуждения указывают на то, что люминофоры серии $BaTiF_6:Mn^{4+}$ могут эффективно возбуждаться светодиодными чипами, излучающими в ближней ультрафиолетовой и синей областях спектра и поэтому могут быть востребованы для изготовления СД с теплым оттенком света.

Возбуждение при $\lambda = 460$ нм создает три полосы излучения 617 нм, 636 нм и 652 нм, которые обусловлены переходами ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ в ионах Mn^{4+} . Обнаружено, что добавление K^+ в $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ приводит к увеличению интенсивности свечения, которая достигает максимального значения в $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ при $x = 0.035$, а затем уменьшается. Интенсивность люминесценции $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ при $x = 0.035$ в 6 раз выше, чем у образца с нулевым содержанием K^+ при одинаковых условиях возбуждения люминесценции.

Цвет люминофоров $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ и $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ при естественном освещении и УФ-лампе показан на вставке рисунка 3.4а. При естественном освещении образец $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ демонстрирует немного более глубокий цвет, чем $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$, и гораздо более ярко-красный

свет свечения под УФ-лампой. Было установлено также, что внутренняя квантовая эффективность ФЛ $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ составляет 75% при возбуждении в области 460 нм и это на 30% больше, чем у люминофора $BaTiF_6:Mn^{4+}$ (без легирования ионами K^+), о котором писали Y.Liu и др [121].

Хорошо известно, что люминесцентные характеристики люминофоров, активированных Mn^{4+} , зависят от структуры октаэдра и концентрации $[MnF_6]^{2-}$ группы. Чтобы объяснить причины увеличения интенсивности излучения в $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:yMn^{4+}$, было сделан анализ большого количества литературных источников, который в сочетании с полученными экспериментальными данными позволил установить эти причины.

1. Несмотря на то, что связь между октаэдром $[TiF_6]^{2-}$ и Ba^{2+} преимущественно ионная, в ней присутствует значительная доля ковалентной из-за сильного поляризационного эффекта Ba^{2+} . По этой причине $BaTiF_6$ имеет очень низкую растворимость в растворе HF при комнатной температуре и давлении. Это препятствует внедрению ионов Mn^{4+} в узлы решетки вместо ионов Ti^{4+} и $BaTiF_6:Mn^{4+}$, синтезированный при комнатной температуре и нормальном давлении, обладает низкой излучательной эффективностью из-за малых концентраций центров свечения. Поэтому исследователи синтезируют люминофор $BaTiF_6:Mn^{4+}$ гидротермальным методом (высокая температура и высокое давление) [122].

Легирование ионами K^+ приводит к увеличению растворимости $BaTiF_6$ в HF из-за деполаризационного и нефлаксетического эффектов [123,124] и это может способствовать обмену между ионами Mn^{4+} и ионами Ti^{4+} , увеличивая

эффективность активирования ионами Mn^{4+} .

2. Как говорилось выше, $[TiF_6]^{2-}$ октаэдр сжимается и искажается из-за химического давления при замене катионов Ba^{2+} более крупными катионами K^+ , что приводит к искажению $[TiF_6]^{2-}$ октаэдров [124,125]. Это изменение способствует замене ионов Mn^{4+} ионами Ti^{4+} [126] и ограничивает концентрацию Mn^{4+} . Сокращение расстояния Mn-Mn при высоких концентрации Mn^{4+} приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов в центре свечения (концентрационное тушение). Следовательно, присутствие ионов K^+ может подавлять безызлучательный перенос энергии между группами $[MnF_6]^{2-}$ - $[MnF_6]^{2-}$ и дополнительно уменьшать концентрационное тушение люминесценции.

3. При легировании ионами K^+ размер частиц люминофора становится больше и достигает 10 мкм, что увеличивает эффективность поглощения возбуждающего света и повышает интенсивность свечения.

4. К увеличению интенсивности люминесценции в фосфоре $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ может приводить изменение параметров кристаллического поля вокруг центра свечения.

Для выяснения роли таких изменений в эффекте увеличения интенсивности ФЛ при замене Ba^{2+} ионами K^+ в $BaTiF_6:Mn^{4+}$ были сделаны расчеты напряженности кристаллического поля по [125]. Значения D_q , B и C рассчитаны на основе экспериментально определенных уровней энергии по следующим уравнениям:

$$E(^4T_{2g}) = 10D_q \quad (7)$$

$$\frac{B}{D_q} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{D_q}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{D_q}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{D_q} - 8\right)} \quad (8)$$

$$\frac{E(^2E_g)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.90 - \frac{1.80B}{D_q}, \quad (9)$$

где $\Delta E = E(^4T_{1g}(^4F)) - E(^4T_{2g})$

Сравним напряженность кристаллического поля двух люминофоров состава $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$. Уровни энергии 4T_1 , 4T_2 , и 2E_g в $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ определяли при значениях волнового числа, равных 27594, 21008 и 15713 cm^{-1} и 27472, 20955, 15713 cm^{-1} в $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$. Рассчитанные из уравнений (7) - (9) параметры кристаллического поля D_q , B , C в $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ оказались равными: 2101, 620 и 3654 cm^{-1} , что очень хорошо согласуется с литературными данными. Рассчитанные значения D_q , B , C для $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ равны: 2096, 610 и 3677 cm^{-1} , соответственно. На рисунке 3.4b приведена энергетическая диаграмма Танабе-Сугано, которая показывает зависимость энергии уровней Mn^{4+} от напряженности кристаллического поля. Значение D_q/B для $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ возрастает от 3.39 до 3.44 при добавлении ионов K^+ . Это небольшое изменение кристаллического поля обеспечивает создание благоприятного для центра свечения локального кристаллического поля, окружающего активатор Mn^{4+} [126].

При фотовозбуждении люминофора электроны переходят из основных состояний 4A_2 в возбужденные 4T_1 и 4T_2 . Затем происходит релаксация без излучения до уровня 2E_g , после которой возможен спин-запрещенный переход $^2E_g \rightarrow ^2A_2$ характеризующийся узкими полосами излучения [127]. Принципиальная

схема электронных переходов в $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ показана на рисунке 3.4d где процесс безызлучательной релаксации показан черной пунктирной линией. В соответствии с результатами расчета кристаллического поля, энергия безызлучательной релаксации незначительно уменьшается с 5295 см^{-1} до 5242 см^{-1} при внедрении K^+ , поэтому энергия излучательного перехода ${}^2\text{E}_g - {}^2\text{A}_2$ немного увеличивается. Таким образом, вследствие перечисленной совокупности факторов (1 - 4) интенсивность света в $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ может значительно увеличиваться при внедрении ионов K^+ .

Влияние концентрации ионов Mn^{4+} на параметры и характеристики люминесценции. Основным фактором влияния на эффективность люминесценции является концентрация Mn^{4+} . Чтобы оптимизировать концентрацию ионов Mn^{4+} , был синтезирован люминофор состава $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ с различной концентрацией Mn^{4+} (0.6%, 1.0%, 1.8%, 2.9%, 4.0% и 6.3%). На рисунке 3.4с показаны спектры ФЛ люминофоров $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ при возбуждении в области 460 нм, а на вставке - тенденция изменения зависимости интенсивности ФЛ от концентрации Mn^{4+} .

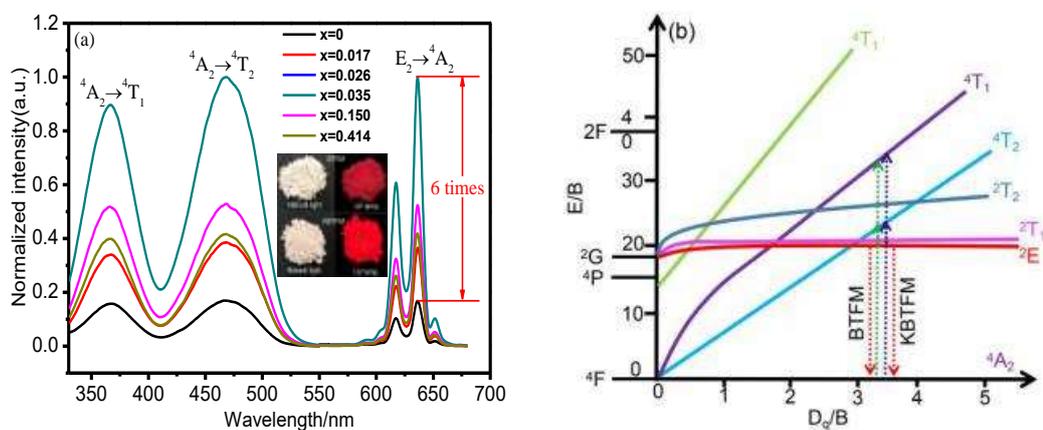
На рисунке 3.4с показаны спектры ФЛ $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:y\text{Mn}^{4+}$ при возбуждении в области 460 нм с различным содержанием ионов Mn^{4+} , а на вставке - зависимость интенсивности ФЛ от концентрации Mn^{4+} . Видно, что с увеличением концентрации Mn^{4+} интенсивность люминесценции растет, достигает максимального значения при концентрации Mn^{4+} , равной 1.8%, а затем уменьшается. Причины роста – увеличение количества центров свечения в фосфоре. Причины уменьшения - сокращение расстояния Mn-Mn, при высоких

концентрациях Mn^{4+} , которое приводит к концентрационному тушению люминесценции.

Известно, что концентрационное тушение обусловлено взаимодействием между близко расположенными центрами свечения, которое вызывает кросс-релаксационную передачу энергии и безызлучательную релаксацию [128]. Согласно теории резонансной передачи энергии Декстера, тип взаимодействия между ионами Mn^{4+} можно рассчитать по уравнению:

$$\log\left(\frac{I}{x}\right) = C - \left(\frac{m}{3}\right)\log x \quad (10)$$

где I - интенсивность излучения, x - концентрация активатора, C - постоянная. Значения m равны 6, 8 и 10, что соответствует диполь-дипольному (d-d), диполь-квадрупольному (d-q) и квадруполь-квадрупольному (q-q) взаимодействиям, соответственно. На вставке рисунка 3.4с показана зависимость $\log(I/x)$ и $\log(x)$. Линейная аппроксимация выполнена по четырем экспериментальным точкам после точки начала концентрационного тушения (1.8% Mn^{4+}). Наклон прямой соответствует значению $m = 1.58$. Таким образом, значение m меньше 6 и это показывает, что тип взаимодействия между центрами свечения (Mn^{4+}) в $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ относится к d-d взаимодействию.



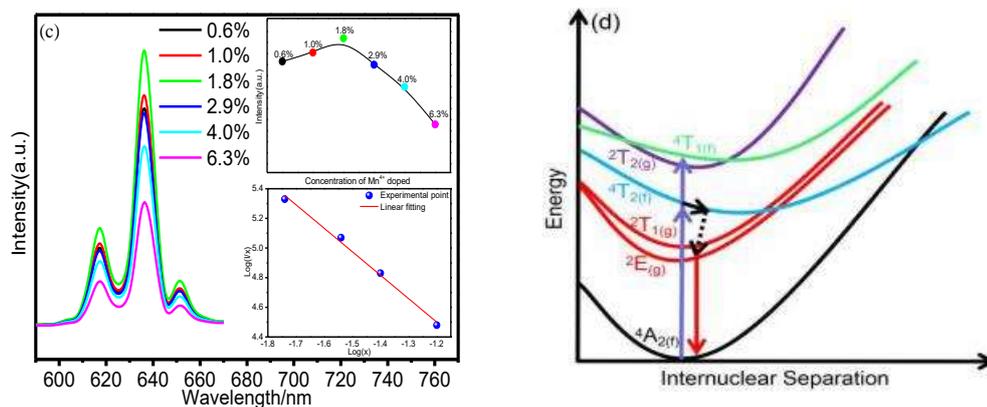


Рисунок 3.4 - Спектры возбуждения и эмиссии $\text{BaTiF}_6:0,6\%\text{Mn}^{4+}$ и серии образцов $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{TiF}_6:1,8\%\text{Mn}^{4+}$ при комнатной температуре ($x = 0, 0,017, 0,026, 0,035, 0,15, 0,414$) (на вставке фотография порошков люминофора $\text{BaTiF}_6:0,6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0,070}\text{Ba}_{0,965}\text{TiF}_6:1,8\%\text{Mn}^{4+}$ при естественном освещении и освещении УФ-лампой (а); энергетическая диаграмма Танабе-Сугано для $\text{BaTiF}_6:0,6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0,070}\text{Ba}_{0,965}\text{TiF}_6:1,8\%\text{Mn}^{4+}$ (b); спектры ФЛ $\text{K}_{0,070}\text{Ba}_{0,965}\text{TiF}_6:y\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0,6\%, 1,0\%, 1,8\%, 2,9\%, 4,0\%, 6,3\%$) (c); конфигурационные кривые электронных переходов в $\text{K}_{0,070}\text{Ba}_{0,965}\text{TiF}_6:1,8\%\text{Mn}^{4+}$ (d)

3.1.3. Термостойкость и влагостойкость $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$

Хорошо известно, что **термическая стабильность** люминофора является важным фактором для применения в светодиодах из-за возможности значительного влияния температуры на выход люминесценции и спектр излучения. На рисунке 3.5а приведены спектры излучения $\text{BaTiF}_6:0,6\%\text{Mn}^{4+}$ (BTFM) и $\text{K}_{0,070}\text{Ba}_{0,965}\text{TiF}_6:1,8\%\text{Mn}^{4+}$ (KBTFM) (возбуждение при 460 нм) при разных температурах, а на рисунке 3.5b – температурные зависимости интегральной люминесценции.

Из рисунков 3.5а и 3.5b видно, что в $\text{BaTiF}_6:0,6\%\text{Mn}^{4+}$ излучательные спектры схожи по форме, но есть очевидные различия в положении максимумов и

интенсивностях полос люминесценции. С ростом температуры от 300 до 500К, интенсивность ФЛ уменьшается, максимумы смещаются в красную область, а полосы уширяются. Это типичное явление, которое связано с колебаниями ионов решетки и легко объясняется с помощью схемы электронных переходов Mn^{4+} в октаэдре $[MnF_6]^{2-}$ в конфигурационных координатах. После 350К интенсивность излучения быстро уменьшается с ростом температуры и при 400К составляет 77% от начальной интенсивности (при 300К), а при 425К - 44% от начальной интенсивности, что согласуется с приведенными значениями в [94].

При исследовании влияния внедряемых в матрицу $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ ионов K^+ на температурную зависимость интенсивности люминесценции было обнаружено, что K^+ значительно улучшает термическую стабильность люминесценции люминофора $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ (рисунок 3.5b). Например, в $K_{0.070}Ba_{0.965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ при 400К остается 88% от начальной интенсивности свечения и 60% от начальной интенсивности при 425К, что соответственно лучше на 11% и на 16%, чем у $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$. Для лучшего понимания поведения термического тушения было использовано уравнение Аррениуса для расчета энергии активации термического тушения:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (11)$$

где I_0 и I_T - начальная интенсивность излучения и интенсивность при температуре T, A - постоянная для конкретной матрицы, k - постоянная Больцмана ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), а E_a - энергия активации тушения. Интегральные интенсивность излучения в координатах $\ln [(I_0/I_T) - 1]$ и $(1/kT)$ показаны на рисунке

3.5b. Определенные из этих зависимостей значения энергии активации тушения для $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ составляет 0.628 эВ, что намного выше, чем для люминофора $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (~0.34 эВ) [129], а E_a для $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ составляет 0.94 эВ, что на 50% лучше, чем у $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$, показывая его очень хорошую термостойкость.

Для понимания процесса температурного тушения и описания этого явления можно использовать диаграмму основного и возбужденных состояний ионов Mn^{4+} в конфигурационных координатах, показанную на вставке рисунка 3.5b. При фотовозбуждении ближним УФ-излучением или синим светом ионы Mn^{4+} переходят из основного состояния $^4\text{A}_2$ в возбужденные $^4\text{T}_1$ и $^4\text{T}_2$. Затем оказываются после колебательной релаксации в состоянии $^2\text{E}_g$ из которого с излучением квантов света переходят в основное (процесс 1 на рисунке). С повышением температуры электроны поглощают тепловую энергию и при переходах по колебательным уровням достигают точку пересечения состояний $^4\text{T}_2$ и $^4\text{A}_2$ и могут возвратиться в основное состояние безызлучательно (процесс 2 на рисунке).

Причина, по которой введенные ионы K^+ могут улучшить термостабильность свечения $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$, заключается в том, что в области внедренных ионов создается дефектность (см. рисунок 3.3), которая способна подавлять безызлучательные процессы посредством разрушения колебаний решетки, а также путем создания глубоких ловушек, из которых высвобождаются электроны при нагревании и участвуют в процессах возбуждения люминесценции компенсируя процессы температурного тушения.

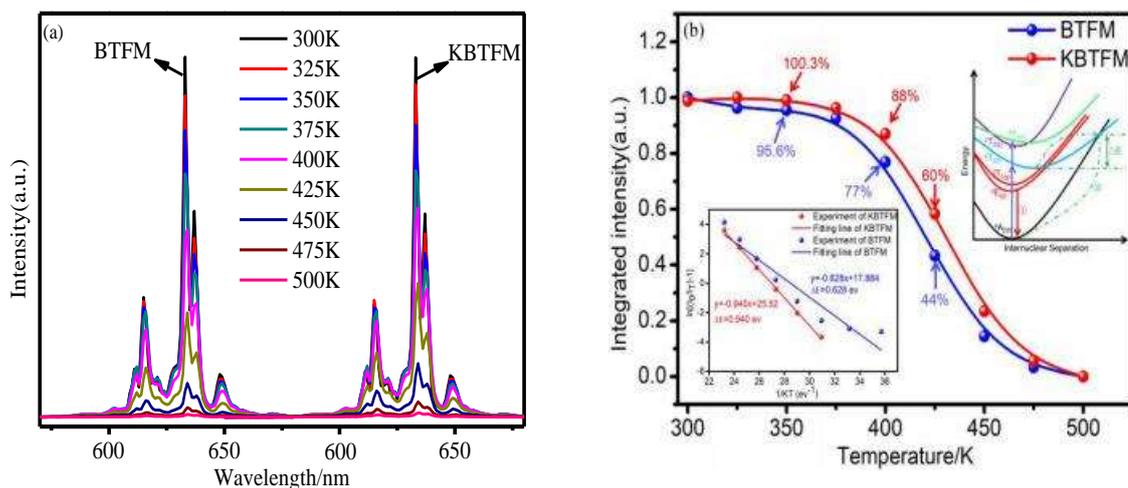


Рисунок 3.5 - Спектры излучения люминофоров $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и

$\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ (возбуждение при 460 нм) при разных температурах (а);

интегральная интенсивность излучения $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и

$\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ в зависимости от температуры (на вставках –

зависимости $\ln [(I_0/I_T) - 1] = f(1/KT)$ и схема электронных переходов в Mn^{4+} в

конфигурационных координатах (b)).

Плохая **влагостойкость** является одним из основных факторов, ограничивающих применение фторидных люминофоров, активированных Mn^{4+} . Известно, что большинство люминофоров $\text{A}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$ являются лабильными и гидролизуются при воздействии влажной среды. Чтобы решить эту проблему используют поверхностное покрытие и пассивирование поверхности [130,131]. Но исследователи игнорировали некоторые виды люминофоров с хорошей водостойкостью, например, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$.

В этом разделе мы приводим результаты сравнения влагостойкости люминофоров $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ без применения процессов обработки поверхности. Все образцы одновременно (экстремальный метод) погружались в воду на 30 минут, 60 минут, 90 минут, 120

минут и 150 минут. Графики поведения интенсивности излучения в зависимости от времени погружения в воду образцов $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ показаны на рисунке 3.6. Видно, что с увеличением времени погружения интенсивность свечения всех образцов снижается. При этом уменьшение интенсивности для люминофора $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ является самым быстрым, для $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ самым медленным.

Интенсивность излучения люминофора $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ резко уменьшается после погружения в воду даже на 30 минут и составляет лишь 39% от первоначальной. Напротив, интенсивность $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ составляет около 80% интенсивности излучения, а $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ около 84%. После 60-минутного погружения интенсивность излучения $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ составляет менее 30%, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ около 68%, а $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ сохраняет более 80% первоначальной интенсивности излучения. После 150-минутного погружения $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ все еще имеет относительную интенсивность около 65%, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ около 50%, а относительная интенсивность излучения $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ составляет лишь 20%.

На вставке рисунка 3.6 показан исходный цвет образцов и цвет образцов через 150 мин погружения при естественном освещении и УФ-лампе. Ясно видно, что цвет люминофора $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ при естественном освещении изменяется от желтовато-коричневого до оранжевого, а интенсивность излучения значительно снижается под действием УФ-лампы. В тоже время, цвет и излучение $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ не изменяются.

Таким образом, в экстремальных условиях люминофор

$\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ демонстрирует хорошую водостойкость без какой-либо обработки поверхности из-за его плохой растворимости в воде с одной стороны и относительной компактности группы $[\text{MnF}_6]^{2-}$, вызванной химическим давлением K^+ , с другой стороны. Таким образом, при замещении ионами K^+ ионов Ba^{4+} не только заметно усиливаются люминесцентные свойства фторидных люминофоров, но также значительно улучшается их влагостойкость. Эти обстоятельства делают перспективным применение красного люминофора $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ для изготовления ФСД.

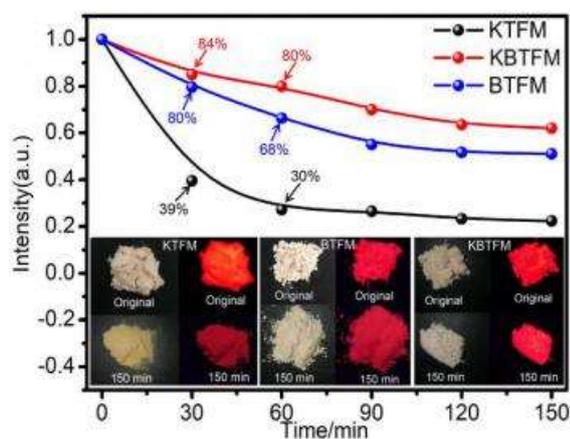


Рисунок 3.6 - Диаграмма поведения интенсивности излучения с увеличением времени погружения образцов в воду $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$. На вставках представлены фотографии образцов при естественном освещении и УФ-лампе, представляющие исходное состояние и состояние после 150-минутного погружения в воду $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$, соответственно.

3.1.4. Применение люминофора состава $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ для изготовления светодиодов

Чтобы оценить на практике преимущества $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ по

сравнению с $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$, мы изготовили «белый» СД с кристаллом GaN и смесью люминофоров YAG:Ce^{3+} , излучающих желтый свет и люминофоров $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$, излучающих красный свет и смесью люминофоров YAG:Ce^{3+} и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$, излучающих желтый и красный свет. На рисунке 3.7а приведен спектры излучения изготовленных БСД при токе 20 мА. В таблице 3.3 приведены важные фотоэлектрические параметры трех типов БСД: коррелированная цветовая температура (ССТ), индекс цветопередачи (CRI или Ra), координатами цветности CIE (x, y) и световая отдача, Лм/Вт.

Спектры излучения БСД1 без красных люминофоров представлены черной линией с пунктиром и точкой и является типичным для СД с холодным оттенком света (ССТ=5609К) и координатами цветности CIE (x, y), равными (0.336, 0.340) и световой отдачей 121 Лм/Вт. Добавление синтезированного красного люминофора $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ восполняет отсутствие излучения красного света и БСД2 демонстрирует теплый белый свет с координатами цветности CIE (0.362, 0.338) и значениями ССТ и CRI (Ra) 4238К и 82.7, соответственно, но с низкой световой отдачей, равной 70.6 Лм/Вт из-за плохой интенсивности люминесценции $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$.

Чтобы оценить преимущества $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ по сравнению с $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$, мы изготовили БСД3, используя тот же метод, но красный люминофор $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ заменили на $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$. Результаты: световая эффективность увеличилась с 70.6 до 105 Лм/Вт, координаты цветности CIE, значения ССТ и R_a сместились к значениям (0.378, 0.341), 3930К и 90.3, соответственно. Таким образом БСД3 обладает более высокими световыми

характеристиками, чем БСД2 и это показывает, что система GaN - YAG:Ce³⁺ - K_{0.070}Ba_{0.965}TiF₆:1.8%Mn⁴⁺ является более подходящей чем система с BaTiF₆:0.6%Mn⁴⁺ при изготовлении СД для освещения внутри помещений.

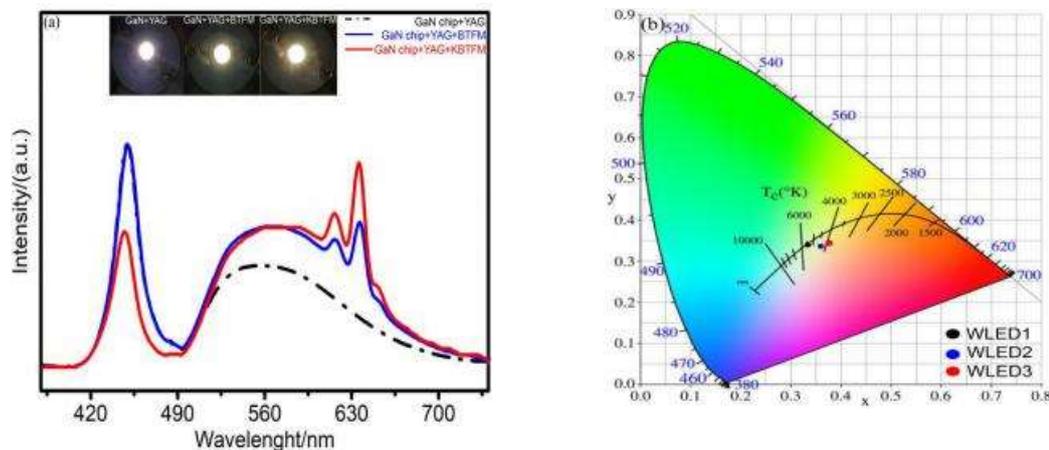


Рисунок 3.7 - Спектры излучения и фотографии изготовленных СД при токе 20 мА

(а); координаты цветности БСД на основе GaN + YAG; GaN + YAG + BaTiF₆:0.6%Mn⁴⁺; GaN + YAG + K_{0.070}Ba_{0.965}TiF₆:1.8%Mn⁴⁺ (b)

Таблица 3.3 - Фотометрические параметры изготовленных БСД

Номер	Образцы	СIE координаты (x,y)	ССТ	R _a	Световая эффективность (Лм/Вт)
БСД1	GaN+YAG	(0.336, 0.340)	5609	69.3	121
БСД2	GaN+YAG+BaTiF ₆ :0.6%Mn ⁴⁺	(0.362, 0.338)	4238	82.7	70.6
БСД3	GaN+YAG+K _{0.070} Ba _{0.965} TiF ₆ :1.8%Mn ⁴⁺	(0.378, 0.341)	3930	90.3	105

С синтезированным люминофором был изготовлен также фитосветодиод, в котором в качестве люминофорного покрытия использовалась смесь K_{0.070}Ba_{0.965}TiF₆:1.8%Mn⁴⁺ и YAG:Ce³⁺. Соотношение было подобрано таким образом, чтобы спектр излучения ФСД был максимально схож со спектром поглощения хлорофилла в. Этот хлорофилл - один из антенных пигментов, используемых в фотосинтезе, который поглощает и передает световую энергию

хлорофиллу **в**. Спектральное сходство демонстрирует рисунок 3.8 и показывает высокую степень совпадения двух спектров – 86.3%. Этот результат демонстрирует перспективность применения синтезированного люминофора для изготовления ФСД.

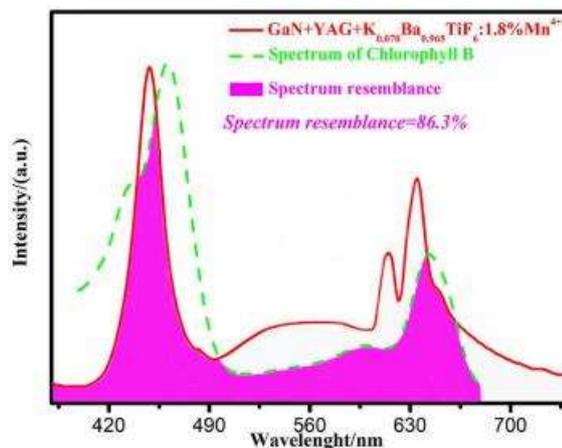


Рисунок 3.8 – Спектры люминесценции GaN + YAG:Ce + K_{0.070}Ba_{0.965}TiF₆:1.8%Mn⁴⁺ и спектры поглощения хлорофилла **в**

3.2. Выводы по главе 3

1. Методом простого соосаждения при совместном легировании BaTiF₆ ионами Mn⁴⁺ и K⁺ синтезирована серия «красных» люминофоров, пригодных для изготовления «теплых» БСД и специализированных фитосветодиодов.

2. Установлено, что примесная фаза K₂TiF₆ становится заметной в K_{2x}Ba_{1-x}TiF₆:yMn⁴⁺ при x > 0.035, когда один ион K⁺ заменяет ион Ba²⁺, а другой локализуется в междоузельном пространстве в области этого же иона.

3. Ионы Mn⁴⁺ замещают Ti⁴⁺ с образованием центра свечения в виде октаэдра [MnF₆]²⁻ и не вызывают значительных изменений кристаллической структуры BaTiF₆.

4. Легирование ионами K⁺ приводит к увеличению интенсивности

активаторного свечения по следующим причинам:

- увеличение растворимости BaTiF_6 в HF способствует повышению эффективности замены Ti^{4+} на Mn^{4+} увеличивая концентрацию Mn^{4+} .

- присутствие ионов K^+ подавляет концентрационное тушение люминесценции.

- при легировании ионами K^+ размер частиц люминофора становится больше и достигает 10 мкм.

- изменение параметров кристаллического поля вокруг центра свечения.

5. С увеличением количества Mn^{4+} в $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{TiF}_6:\text{yMn}^{4+}$ интенсивность люминесценции растет, достигает максимального значения при концентрации Mn^{4+} , равной 1.8%, а затем уменьшается. Причины роста – увеличение количества центров свечения в фосфоре. Причины уменьшения - сокращение расстояния Mn-Mn при высоких концентрациях Mn^{4+} , которое приводит к концентрационному тушению люминесценции.

6. Обнаружено, что внедрение K^+ значительно улучшает термическую стабильность люминесценции люминофора $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ из-за того, что в области внедренных ионов создается дефектность (см. рисунок 3.3), которая способна подавлять безызлучательные процессы посредством разрушения колебаний решетки и создания глубоких ловушек, из которых высвобождаются электроны при нагревании, компенсируя процессы температурного тушения.

7. При замещение ионами K^+ ионов Ba^{4+} не только заметно улучшаются люминесцентные свойства фторидных люминофоров, но и значительно повышается их влагостойкость за счет его плохой растворимости в воде и

относительной компактности группы $[\text{MnF}_6]^{2-}$, вызванной химическим давлением K^+ , с другой стороны.

8. Эти обстоятельства делают перспективным применение красного люминофора $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ для изготовления СД с различными оттенками излучения, включая ФСД при возбуждении излучением промышленных «синих» чипов.

ГЛАВА 4. НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ОДНОФАЗНЫЙ

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCa}^{2+},\text{yBi}^{3+},\text{zMn}^{4+}$ ЛЮМИНОФОР

В кристаллическую структуру граната $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ вводились ионы Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} , а для исследований был синтезирован ряд люминофоров: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$; $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Mn}^{4+}$; $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$; $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$. В $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ детально изучены: фазовый состав, кристаллическая структура, люминесцентные свойства, закономерности и механизмы переноса энергии, термостабильность и оценена возможность применение синтезированных люминофоров для изготовления фитосветодиодов.

4.1. Экспериментальные результаты

4.1.1. Фаза и структура $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCa}^{2+},\text{yBi}^{3+},\text{zMn}^{4+}$ люминофора и механизм совместного легирования ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+}

Фаза и структура. Рентгенограммы образцов люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCa}^{2+},0.4\%\text{Bi}^{3+},0.6\%\text{Mn}^{4+}$ ($\text{x} = 2\%, 6\%, 10\%, 14\%, 18\%$) показаны на рисунке 4.1а. В них не обнаружено никаких примесных соединений или вторичных фаз. Все дифракционные пики хорошо соответствуют $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF#13-1368), доказывая, что легирующие добавки не изменили фазовую структуру материала матрицы и синтезированы желаемые люминофоры на основе твердого раствора. Из-за большего ионного радиуса Ca^{2+} (0.99\AA), чем у Lu^{3+} (0.977\AA), дифракционные пики рентгеновских лучей сдвигаются на малые углы. С увеличением концентрации Ca^{2+} отклонение увеличивается и подтверждает тот факт, что ион Ca^{2+} вошел в кристаллическую решетку матрицы $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и влияет

на ее параметры.

Для анализа разупорядоченности кристаллической структуры легирующими примесями, использовали образец $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$, а для уточнения структуры использовался метод Ритвельда и программа GSAS. Результаты уточнения Ритвельда показаны в таблице 4.1, а схема уточнения на рисунке 4.1b. Полученные значения факторов уточнения (R_p , R_{wp} и χ^2) показывают, что результат уточнения является надежным и дополнительно подтверждает чистоту фазы. Как упомянуто выше, легирующие примеси могут привести к искажению кристаллической решетки из-за несовпадения ионных радиусов примеси и иона основы, поэтому логично предположить, что Ca^{2+} будет играть главную роль в изменении структуры синтезированного люминолфора.

На основе сравнения стандартных данных о параметрах решетки матрицы $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и данных для $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ после уточнения методом Ритвельда (таблица 4.1) установлено, что параметры решетки a , b , c и объем ячейки (V) в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ изменились по сравнению со значениями для $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с 11.906 \AA и 1687.7 \AA^3 до 11.917 \AA и 1692.4 \AA^3 , соответственно, а расстояние между Lu и Al1 увеличилось с 3.328 до 3.357 \AA . Изменения параметров решетки в зависимости от содержания Ca^{2+} представлены на рисунке 4.1c. Эти зависимости показывают, что с увеличением количества Ca^{2+} в образце параметры кристаллической ячейки увеличиваются и достигают максимальных значений ($a = b = c = 11.936 \text{ \AA}$, $V = 1700.5 \text{ \AA}^3$ и $D_{\text{Lu-Al}} = 3.357 \text{ \AA}$) при $x = 0.18$, что еще раз демонстрирует существование ионов Ca^{2+} в матрице $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в виде твердого раствора. Эти изменения оптимизируют

параметры кристаллического поля вокруг центра люминесценции, что приводит к улучшению характеристик фотолюминесценции люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$, как будет показано ниже.

Чтобы соотношение замещающих ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{4+} и ионов основы в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ соответствовало химическому составу люминофора, допустимая процентная разница ионных радиусов между легированными и замещенными ионами не должна превышать 25% [132]. Эту разницу можно определить из уравнения [133]

$$D_r = 100 \times \frac{[R_m(\text{CN}) - R_d(\text{CN})]}{R_m(\text{CN})} \quad (12)$$

D_r - расхождение радиуса в процентах, CN - координационное число, R_m и R_d - радиусы катиона-матрицы и легированного иона, соответственно. Ионные радиусы и CN легирующих примесей Ca^{2+} (CN = 8, $r = 0.99 \text{ \AA}$), Bi^{3+} (CN = 8, $r = 1.03 \text{ \AA}$) ближе к таковым для иона основы Lu^{3+} (CN = 8, $r = 0.977 \text{ \AA}$), а значения процентного расхождения радиусов между Lu^{3+} и Ca^{2+} , Bi^{3+} составляют 1.3% и 5.4%, соответственно, что намного меньше предельного значения, поэтому узел Lu^{3+} будет заменен на Ca^{2+} и Bi^{3+} . По такому же принципу ионный радиус Mn^{4+} (CN = 6, $r = 0.53 \text{ \AA}$) очень близок к Al^{3+} (CN = 6, $r = 0.535 \text{ \AA}$), поэтому Mn^{4+} будет замещать Al^{3+} в элементарной ячейке.

В соответствии с показанной на рисунке 4.1d, схематической иллюстрацией, Mn^{4+} склонен занимать октаэдрическую координационную среду для реализации эффективной люминесценции, поэтому Mn^{4+} предпочитают замещать Al^{3+} в октаэдре $[\text{Al}_1\text{O}_6]$, чтобы образовать центр свечения, а не тетраэдр $[\text{Al}_2\text{O}_4]$. Чтобы сохранить электронейтральность соединения, могут создаваться для компенсации

заряда вакансии кислорода O^{2-} , которые препятствует процессу люминесценции. Примечательно то, что в отличие от обычного механизма компенсации избыточного заряда Mg^{2+} в матрице $Lu_3Al_5O_{12}$ [134], легирование ионами Ca^{2+} не только обеспечивает компенсацию заряда для октаэдра $[MnO_6]^{2-}$, но также изменяет параметры решетки и тем самым создает оптимальное для развития процессов люминесценции в $[MnO_6]^{2-}$ кристаллическое поле. Это объясняет повышение в $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.6\%Bi^{3+},0.4\%Mn^{4+}$ эффективности люминесценции, которое обсуждается ниже.

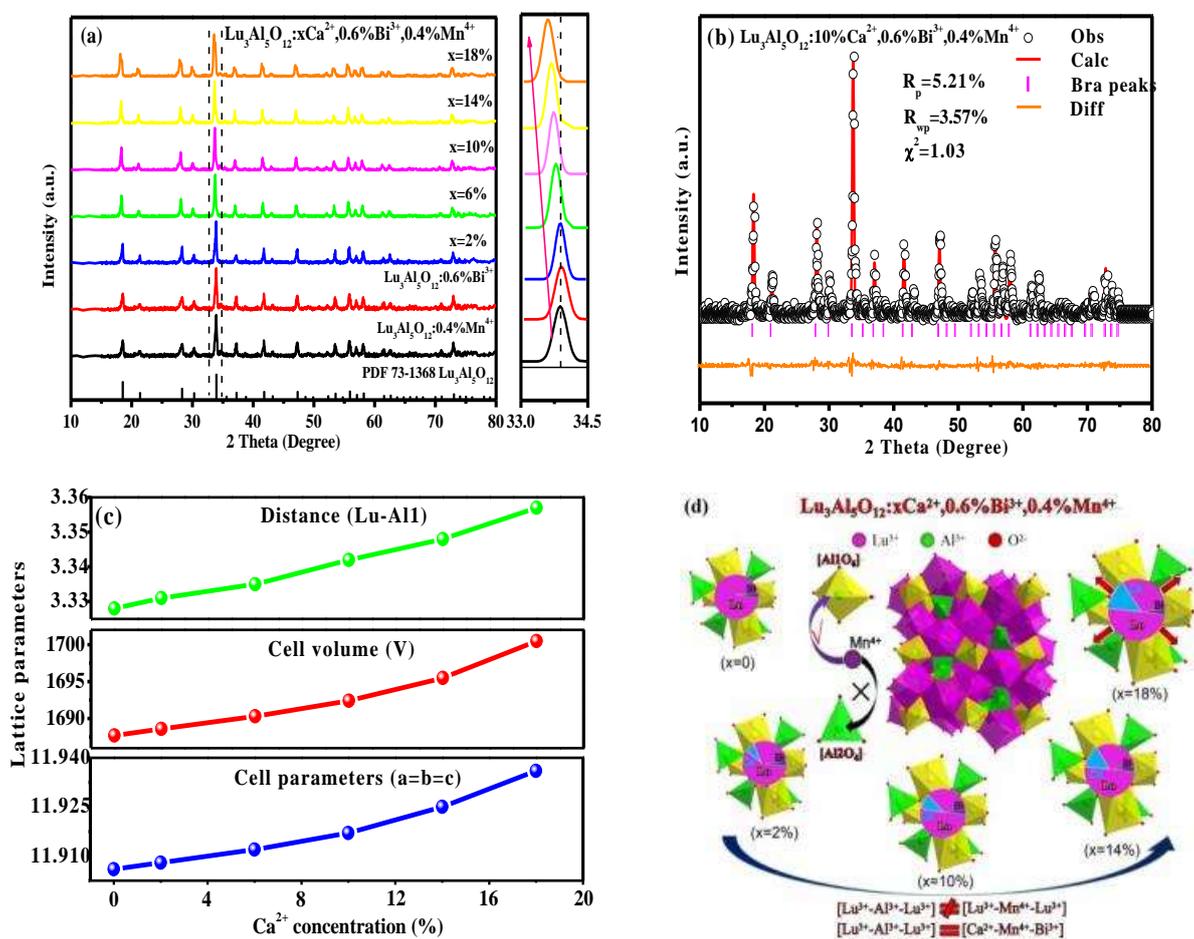


Рисунок 4.1 - Рентгенограммы люминофоров $Lu_3Al_5O_{12}:0.4\%Mn^{4+}$, $Lu_3Al_5O_{12}:0.6\%Bi^{3+}$ и $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},0.6\%Bi^{3+},0.4\%Mn^{4+}$ при $x = 2\%$, 6% , 10% , 14% и 18% (в центре показана увеличенная рентгенограмма между 2θ и $33,0^\circ - 34,5^\circ$) (a); рентгеновская дифрактограмма Ритвельда для

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ (b); изменения параметров решетки в зависимости от содержания Ca^{2+} (c); схематическое изображение механизма замещения при легировании ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} и влияния Ca^{2+} на локальную кристаллическую структуру (d).

Таблица 4.1 - Кристаллографические данные стандартной $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ матрицы и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ после уточнения методом Ритвельда

Параметры	Стандартные данные	Уточнённые данные
Пространственная группа	Ia-3d, Cubic	Ia-3d, Cubic
a=b=c	11.906 Å	11.917 Å
$\alpha=\beta=\gamma$	90°	90°
V	1687.7 Å ³	1692.4 Å ³
Расстояние между Lu и Al	3.328 Å	3.342 Å

Морфология и Состав. Для изучения изменений структуры кристаллических частиц люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ дополнительно был сделан ПЭМ-анализ высокого разрешения (ПЭМВР), результаты которого показаны на рисунке 4.2а, б. Изображение ПЭМВР показывает, что люминофор однородный, край ровный и не имеет явных дефектов. Кроме того, подтверждается то, что люминофор гомогенный и кристаллизуется с хорошей структурой решётки и низким уровнем структурных дефектов. Как показано на рисунке 4.2б, расстояние между плоскостями (211) кристаллической решетки составляет 4.86 Å, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Электронно-дифракционная картина (SAED) выбранной области (вставка на

рисунке 4.2b) показывает монокристаллический характер зерна люминофора. На рисунке 4.2c) показаны изображения элементного картирования, из которых следует, что все элементы равномерно распределены по контурам изображения, а формы картирования изображений хорошо совпадают с изображениями ПЭМВР, что подтверждает наличие ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{4+} в матрице $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Этот результат соответствует EDS картине.

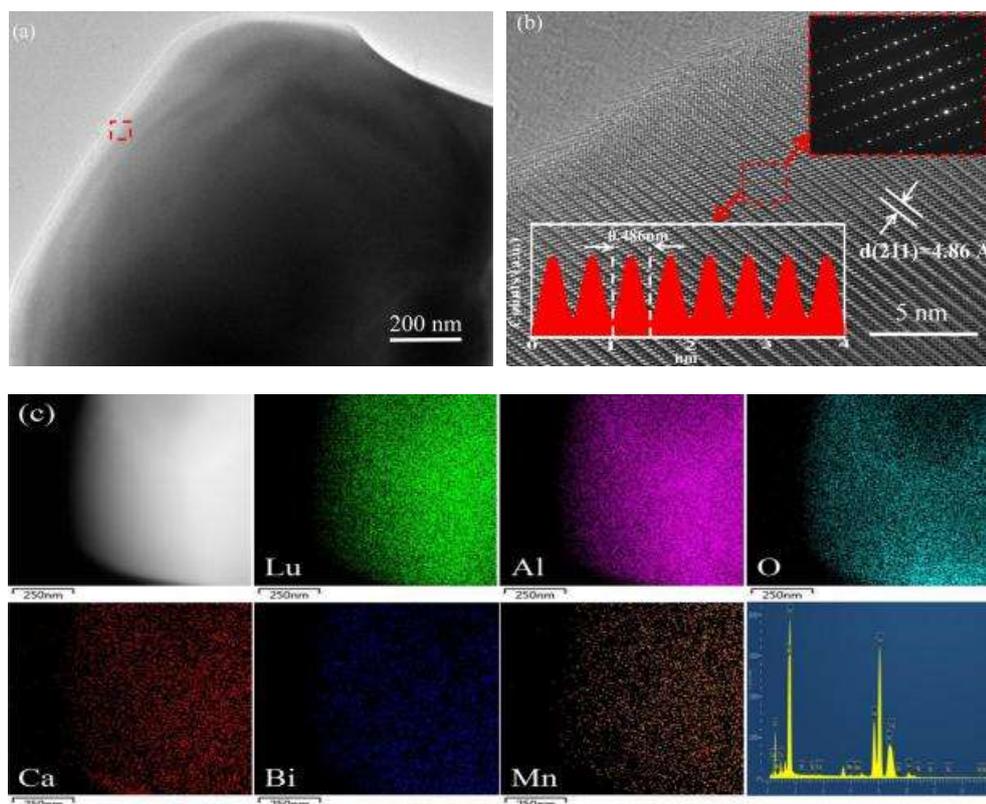


Рисунок 4.2 - ПЭМВР -изображения $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+}, 0.6\%\text{Bi}^{3+}, 0.4\%\text{Mn}^{4+}$ люминофора, на вставке - электронно-дифракционная картина (SAED) выбранной области и гистограмма плоскости (211) решетки (a, b); элементное изображение и спектр EDS $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+}, 0.6\%\text{Bi}^{3+}, 0.4\%\text{Mn}^{4+}$ люминофора (c).

4.1.2. Фотолюминесцентные свойства

Спектры ВФЛ и ФЛ люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.4\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}, 0.4\%\text{Mn}^{4+}$ показаны на рисунке 4.3а. В образце

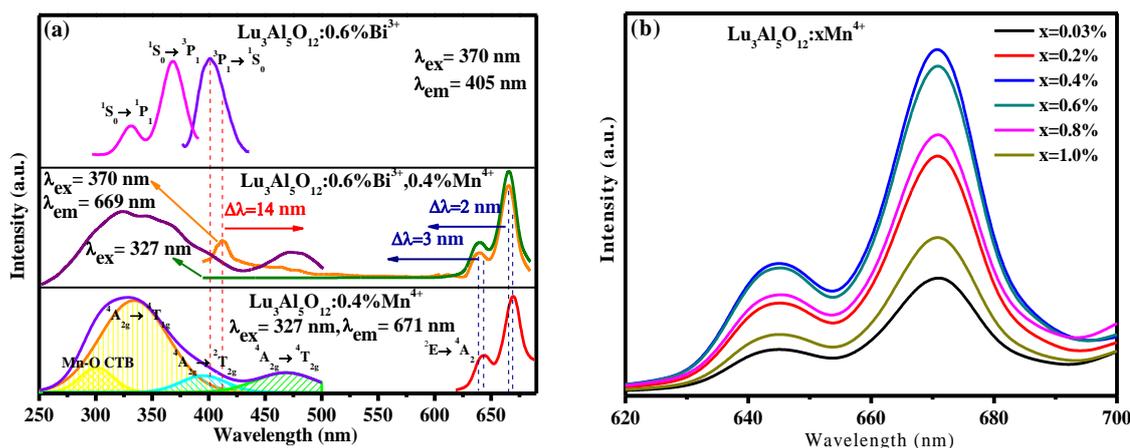
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}$ при мониторинге в области 405 нм обнаруживаются две характерные полосы возбуждения с максимумами при 335 нм и 370 нм, которые приписывают переходам $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ и $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ в ионе Bi^{3+} , соответственно и одна полоса люминесценции с максимумом 405 нм при возбуждении в области 370 нм, которая обусловлена излучательным переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$.

Для образца $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xMn}^{4+}$ при мониторинге в области 671 нм также фиксируются две разные по величине полосы возбуждения с максимумами при 320 нм и 466 нм. Однако разложение на гауссовы составляющие показывает, что спектр возбуждения является суперпозицией четырех полос с максимумами при 300, 330, 398 и 470 нм, которым соответствуют переходы: перенос заряда $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, разрешенный по спину $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$, запрещенный по спину $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$ и разрешенный по спину $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ переходы в ионе Mn^{4+} . Возбуждение при $\lambda = 370$ нм приводит к появлению слабой полосы свечения 645 нм и интенсивной полосы 671 нм, обусловленных $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ переходами из расщепленных вибронных состояний Mn^{4+} в октаэдре $[\text{MnO}_6]^{2-}$. Как показано на рисунках 4.3b-c, оптимальная концентрация легированных ионов Mn^{4+} находится на уровне 0.4%. Выше этого значения интенсивность люминесценции уменьшается за счет концентрационного тушения. По теории Декстера было установлено, что тип взаимодействия между ионами Mn^{4+} относится к диполь-дипольному взаимодействию.

Примечательно, что при совместном легировании Bi^{3+} и Mn^{4+} в матрице $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ полосы излучения этого люминофора представлены полосами характеристического излучения обоих активаторов при возбуждении в области

370 нм: сине-фиолетовым излучением Bi^{3+} и глубоким красным излучением Mn^{4+} . Это также доказывает тот факт, что Bi^{3+} и Mn^{4+} успешно встроены в решетку $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Поскольку полоса излучения Bi^{3+} перекрывается с полосой возбуждения Mn^{4+} , происходит передача энергии возбуждения Bi^{3+} марганцу (Mn^{4+}). Обнаружено, что благодаря существованию такой передачи сине-фиолетовое излучение смещается в длинноволновую область на 13 нм (до 419 нм), а полосы глубокого красного излучения смещаются в коротковолновую область на 3 нм и на 2 нм (до 642 нм и 669 нм), соответственно.

Спектры ФЛ различных образцов люминофоров, легированных ионами Bi^{3+} и/или Mn^{4+} , показаны на рисунке 4.3d. Можно видеть, что эти люминофоры демонстрируют спектры с разным соотношением сине-фиолетового и красного излучений. Это указывает на возможность настраивать это соотношение путем изменения концентраций Bi^{3+} и Mn^{4+} и изготавливать ФСД со спектрами излучения, удовлетворяющими требованиям различных типов растений.



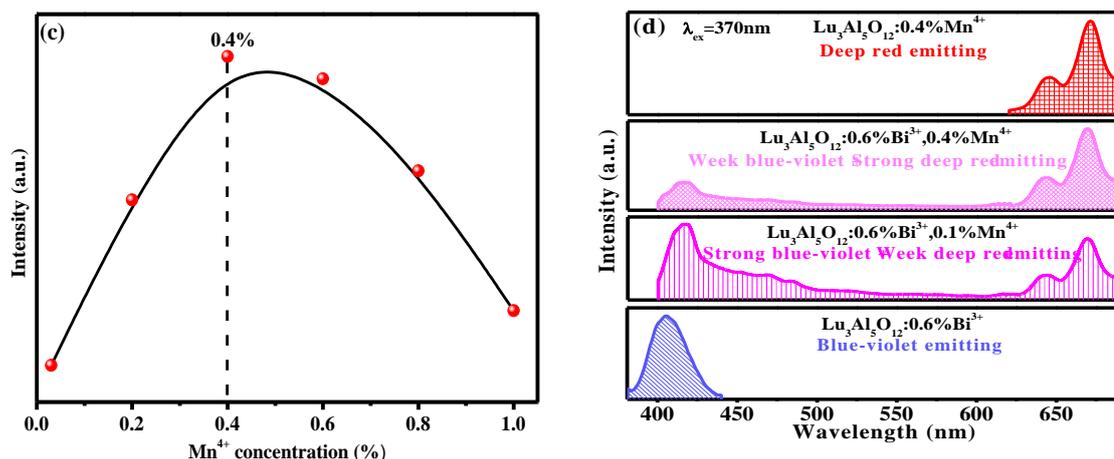


Рисунок 4.3 - Спектры ФЛ и ФЛВ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.4\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ люминофоров (a); спектры ФЛ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:x\text{Mn}^{4+}$ ($x = 0.03\%, 0.2\%, 0.4\%, 0.6\%, 0.8\%$ и 1.0% .) люминофоров (b); зависимость интенсивности свечения от концентрации ионов Mn^{4+} (c); спектры ФЛ при различных концентрациях Bi^{3+} и Mn^{4+} (d).

На рисунке 4.4а показаны спектры поглощения $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.4\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ в ультрафиолетовой области. Как и в спектрах ВФЛ, можно выделить три полосы поглощения в диапазонах: от 200 до 290 нм, от 290 до 425 нм и от 425 до 570 нм, которые вызваны поглощением матрицы и активаторов Bi^{3+} и Mn^{4+} . Из представленных результатов следует, что поглощение люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ в спектральном диапазоне 290-570 нм может быть значительно улучшено путем легирования ионами Ca^{2+} и Bi^{3+} . Это объясняется эффектом оптимизации кристаллического поля, эффектом компенсации заряда Ca^{2+} , а также эффектом переноса энергии возбуждения от Bi^{3+} к Mn^{4+} . Таким образом, совместное легирование $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} приводит к увеличению внутреннего квантового выхода люминесценции за счет

того, что улучшается поглощение энергии фотонов, возбуждающих люминофор.

Чтобы получить более детальное зонное строение синтезированных люминофоров были сделаны оценки эффективных значений ширины их запрещенных зон. Оптические запрещенные зоны были рассчитаны на основе спектров поглощения ультрафиолетового излучения с использованием уравнения [135]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (13)$$

где A , α , h и ν обозначают: постоянную, коэффициент поглощения, постоянную Планка и частоту излучения, соответственно; E_g - ширина запрещенной зоны, $n = 1/2$ согласно обоснованию [109,136]. Из зависимостей $(\alpha h\nu)^{1/2}$ и $(h\nu)$ (рисунок 4.4b) определены ширины запрещенных зон люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.4\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$, которые оказались равными: 2.58, 2.61, 2.62 и 2.65 эВ, соответственно.

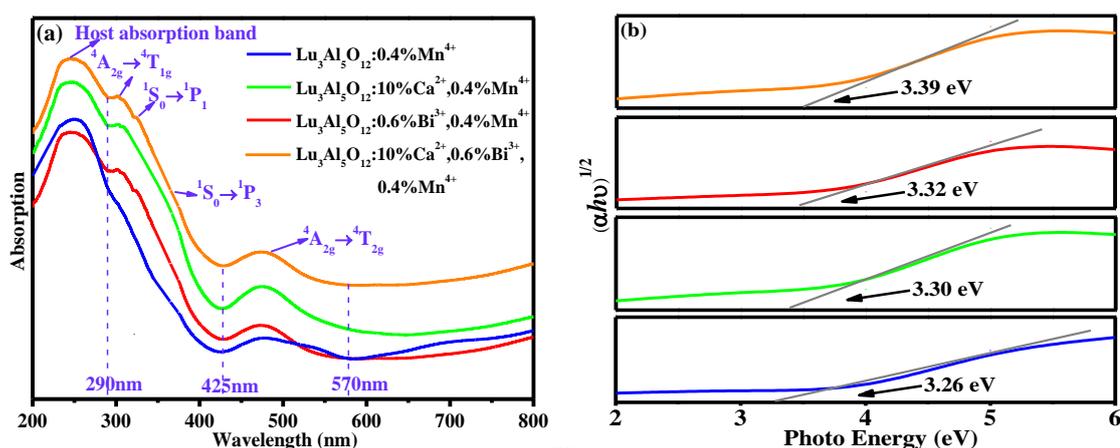


Рисунок 4.4 - Спектры поглощения люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.4\%\text{Mn}^{4+}$,

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ и

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ (a); зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ для

синтезированных люминофоров (b).

Для изучения характера и степени влияния легированных ионов Ca^{2+} и Bi^{3+} на люминесцентные свойства люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ измерены спектры ФЛ образцов люминофоров с различными концентрациями Ca^{2+} ($x = 0-18\%$) и Bi^{3+} ($y = 0-1\%$) (рисунки 4.5а и 4.5b). Видно, что как Ca^{2+} , так и Bi^{3+} могут значительно увеличивают интенсивность свечения и демонстрируют одинаковую тенденцию влияния на нее - с ростом концентрации примесей интенсивность люминесценции Mn^{4+} сначала увеличивается, а затем уменьшается. Легирование ионами Ca^{2+} повышает интенсивность свечения примерно на 446% при максимальном значении $x = 10\%$. Как говорилось выше, причинами в том, что внедрение Ca^{2+} увеличивает интенсивность свечения является компенсации заряда вакансии кислорода и оптимизация кристаллического поля вокруг центра свечения. Кроме того, добавление ионов Ca^{2+} увеличивает межионное расстояние $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$, что препятствует концентрационному тушению люминесценции. При легировании ионами Bi^{3+} также наблюдается увеличение интенсивности свечения примерно на 137% при $y = 0.6\%$. При этом наблюдается рост красной составляющей свечения Mn^{4+} при 642 нм и это говорит о существовании эффективного механизма передачи энергии возбуждения от Bi^{3+} к Mn^{4+} .

Для оценки преимущества нового люминофора, в таблице 4.2 приведены сведения для ряда активированных Mn^{4+} красных люминофоров с длинами волн излучения в области 650-670 нм. Видно, что люминофор состава $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ демонстрирует наивысшую квантовую эффективность излучения с внутренней квантовой эффективностью, равной 83.2% и внешней квантовой эффективностью, равной 40.1%. То есть по сравнению с

$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ люминофором внутренняя квантовая эффективность излучения синтезированного люминофора в красной области спектра была улучшена на 10.8%. Кроме того, в люминофоре присутствует сине-фиолетовое излучение в области 418 нм, что указывает на перспективность применения его для освещения растений.

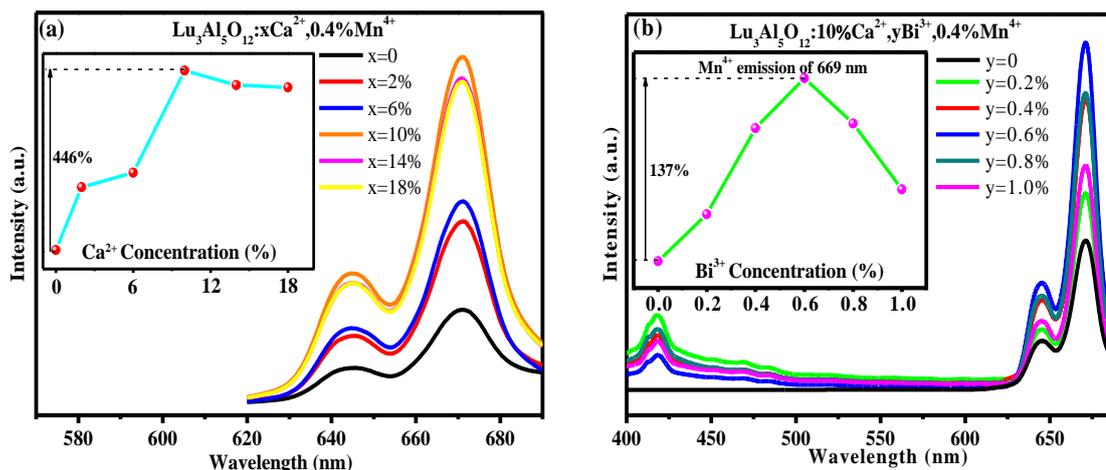


Рисунок 4.5 - Спектры ФЛ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCa}^{2+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ люминофоров с различным содержанием Ca^{2+} ($x = 0, 2\%, 6\%, 10\%, 14\%$ и 18%), на вставке - зависимость интенсивность излучения Mn^{4+} от концентрации Ca^{2+} (a); спектры ФЛ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},\text{yBi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ люминофоров с различным содержанием Bi^{3+} ($y = 0, 0,2\%, 0,4\%, 0,6\%, 0,8\%$ и 1%) (b), на вставке – зависимость интенсивность излучения Mn^{4+} от концентрации Bi^{2+}

Таблица 4.2 - Значения ВКЭ, ВнКЭ, длины волны возбуждения и испускания (650-670 нм) различных типов красных люминофоров, активированных Mn^{4+}

Образцы люминофоров	Пик возбуждения (нм)	Основной пик излучения (нм)	ВКЭ	ВнКЭ	Ссылки
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Na}^+,\text{Mn}^{4+}$	375, 445	664	60.8%	-	[72]
$\text{Mg}_7\text{Ga}_2\text{GeO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$	310, 420	660	28.1%	-	[73]

$K_2BaGe_8O_{18}:Mn^{4+}$	319, 468	666	32.9%	-	[137]
$Li_2ZnSn_2O_6:Mn^{4+}$	335, 480	658	33.2%	-	[74]
$CaMg_2Al_{16}O_{27}:Mn^{4+}$	345, 468	655	35.6%	-	[138]
$SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$	395, 470	658	40%	-	[139]
$Y_{0.5}Lu_{2.5}Al_3Ga_2O_{12}:Mn^{4+}$	345, 480	673	42%	-	[140]
$3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$	300, 416	659	49.8%	27.5%	[141]
$Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}, Mg^{2+}$	326, 465	670	72.4%	-	[134]
$Ba_{2.94}Mg_{0.9}Si_2O_8:0.06Eu^{2+}, 0.1Mn^{2+}$	350	435, 630	27.9%		[142]
$Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+}, 0.6\%Bi^{3+}, 0.4\%Mn^{4+}$	320, 466	419, 669	83.2%	40.1%	данная работа

4.1.3. Механизм переноса энергии от Bi^{3+} к Mn^{4+}

Чтобы описать механизм передачи энергии возбуждения между ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} в матрице $Lu_3Al_5O_{12}$ на рисунке 4.6а представлены электронные состояния Bi^{3+} и Mn^{4+} двух типов центров свечения $[BiO_8]$ и $[MnO_6]$. При поглощении света электроны ионов Mn^{4+} переходят с уровня энергии $^4A_{2g}$ на уровни $^4T_{2g}$, $^2T_{2g}$, и $^4T_{1g}$ или даже в зону проводимости, а в результате последующих безызлучательных переходов, в том числе интеркомбинационных и колебательных, оказываются на уровне энергии 2E и затем переходят на уровень основного состояния $^4A_{2g}$ с излучением красного света при длине волны 669 нм.

С другой стороны, ионы Bi^{3+} возбуждаются УФ-излучением в состояниях 3P_1 , 3P_2 , 1P_1 и даже в зону проводимости из основного синглетного энергетического состояния 1S_0 . Затем они в результате безызлучательных переходов оказываются в релаксированном возбужденном состоянии 3P_1 и затем переходят в основное состояние 1S_0 с излучением полосы 419 нм. В процессе таких переходов может произойти передача энергии с уровня 3P_1 в Bi^{3+} на уровень 2E в Mn^{4+} , что приводит

к увеличению эмиссии Mn^{4+} .

Для изучения эффективности переноса энергии между Bi^{3+} и Mn^{4+} были синтезированы и исследованы спектры ФЛ серии образцов люминофоров $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.6\%Bi^{3+},zMn^{4+}$ при разных концентрациях ионов Mn^{4+} ($z = 0.05\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%$ и 0.6%). Интенсивности эмиссии Bi^{3+} и Mn^{4+} в зависимости от z приведены на рисунке 4.6b. Как видно, с ростом концентрации Mn^{4+} интенсивность излучения Bi^{3+} уменьшается и одновременно увеличивается интенсивность излучения Mn^{4+} , которая достигает максимального значения при концентрации Mn^{4+} , равной 0.4% , а затем уменьшается из-за доминирующего эффекта концентрационного тушения, что характерно для многих систем сенсбилизатор - активатор [143, 144].

Исходя из этого механизма, эффективность переноса энергии в люминофорах $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.6\%Bi^{3+},zMn^{4+}$ можно оценить на основе следующего уравнения [145]:

$$\eta_{\tau} = 1 - \frac{I_s}{I_{s0}} \quad (14)$$

где η_{τ} - эффективность переноса энергии, I_s и I_{s0} - интенсивности излучения в отсутствии и присутствии ионов Mn^{4+} , соответственно. Определенные, значения эффективности передачи энергии для $z = 0.05\%, 0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%, 0.5\%$ и 0.6% равны $56.12\%, 64.91\%, 69.96\%, 73.23\%, 74.90\%, 75.58\%$ и 76.09% , соответственно.

Изменение времени затухания люминесценции отражает динамику процесса переноса энергии. Нами измерены времена жизни затухания люминесценции серии люминофоров $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.6\%Bi^{3+},zMn^{4+}$ при различных значениях

z. Кинетика затухания люминесценции удовлетворительно описывается моноэкспоненциальным законом [146]:

$$I = I_0 \times \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (15)$$

Здесь I , I_0 , t и τ : интенсивности люминесценции в моменты времени t и 0 , время и время жизни возбужденного состояния центра люминесценции, соответственно. Время жизни τ Vi^{3+} при различных концентрациях Mn^{4+} в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Vi}^{3+},z\text{Mn}^{4+}$ (рисунок 4.6с) оказалось равным 0.8931, 0.8889, 0.8653, 0.8562 и 0.8467 мс при значениях z , равных 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, соответственно. С увеличением концентрации Mn^{4+} расстояние между Vi^{3+} и Mn^{4+} уменьшается, что приводит к повышению эффективности передачи энергии и, следовательно, к уменьшению времени жизни затухания люминесценции. Это является убедительным доказательством существования переноса энергии в системе $\text{Vi}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ в люминофорах $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Vi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$. Аналогичные доказательства были получены для люминофоров $(\text{Lu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [147], $(\text{Tb}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [148], $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{PO}_4:\text{Vi}^{3+}$, Tb^{3+} , Pr^{3+} [149] и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , Ho^{3+} , Cr^{3+} [150].

Чтобы выяснить механизм удельного концентрационного тушения, при активировании ионами Vi^{3+} люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$, было рассчитано предельное расстояние R_c , которое определяет среднее расстояние между активаторами или активаторами и сенсбилизаторами, с использованием следующего уравнения [151]:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3} \quad (16)$$

V , x_c , N представляют собой объем элементарной ячейки, критическую концентрацию и количество доступных участков для легирующей примеси в элементарной ячейке. В нашем случае $V = 1692.4 \text{ \AA}^3$, $N = 16$ и $x_c = 0.004$, тогда рассчитанное значение $R_c = 36.97 \text{ \AA}$ и это говорит о том, что в процессах концентрационного тушения преобладает электрическое многопольное взаимодействие. Для уточнения механизма взаимодействия при концентрационном тушении нами была использована теория Декстера. Тип электрического многополярного взаимодействия можно рассчитать по следующей формуле [152]:

$$\frac{\eta_0}{\eta} \propto C^{n/3} \quad (17)$$

Где η_0/η означает отношение начальной квантовой эффективности люминесценции Bi^{3+} в фосфоре без активатора к квантовой эффективности люминесценции Bi^{3+} в люминофоре, легированном Mn^{4+} . Это значение может быть в первом приближении заменено отношением соответствующих интенсивностей излучения. n принимает значения 6, 8 и 10, представляющим диполь-дипольное, диполь-квадрупольное и квадрупольное-квадрупольное взаимодействия, соответственно. На рисунке 4.6d показана зависимость $I_{S0} / I_S = f(C^{n/3})$ при разных значениях $n = 6, 8, 10$. Видно, что при $n = 6$, экспериментальные результаты в наибольшей степени описываются линейной зависимостью ($R^2 = 0.9913$). Этот результат указывает на то, что концентрационное тушение в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ происходит по диполь-дипольному механизму взаимодействия.

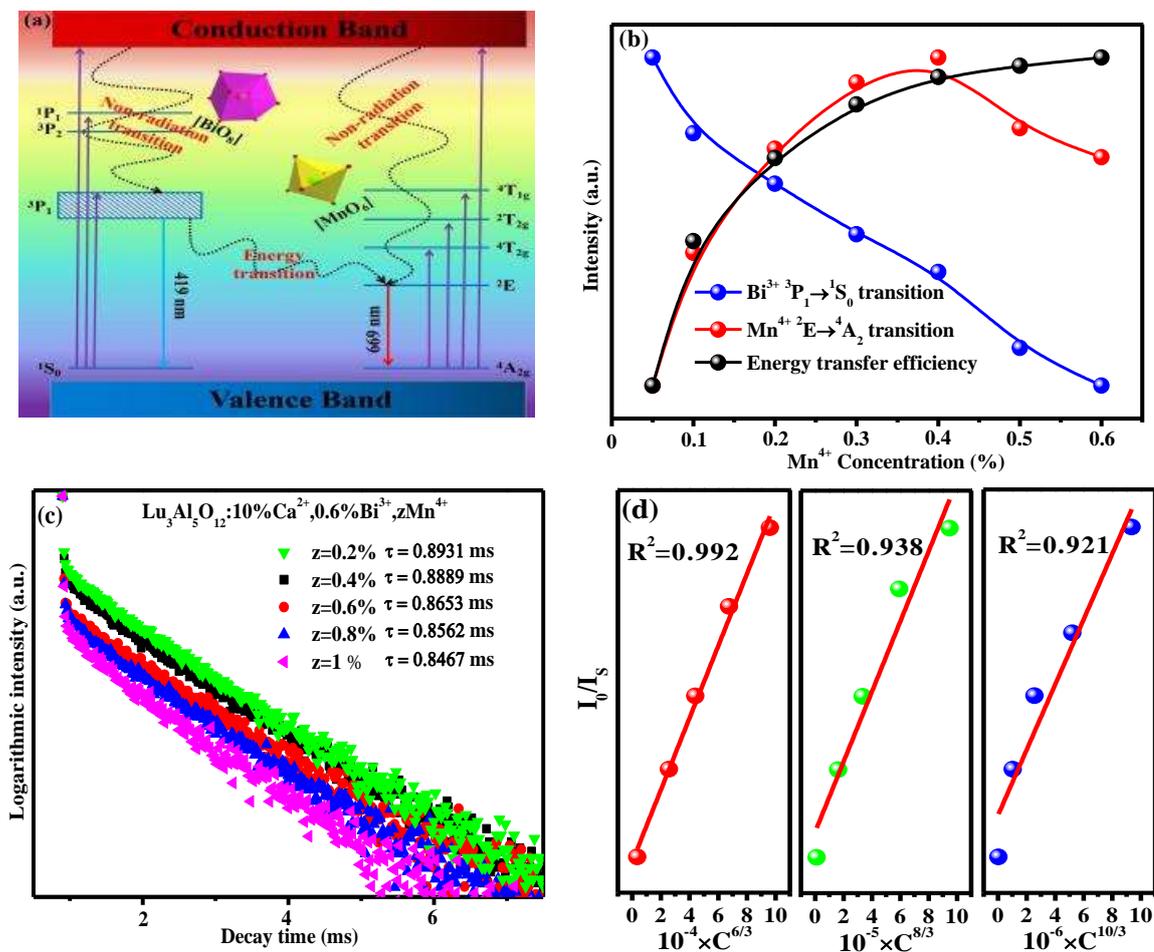


Рисунок 4.6 - Схема передачи энергии от Bi^{3+} к Mn^{4+} (a); интенсивности излучения ионов Bi^{3+} и Mn^{4+} и эффективность передачи энергии как функции концентрации Mn^{4+} (b); кинетика затухания люминесценции люминофоров состава $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : 10\% \text{Ca}^{2+}, 0.6\% \text{Bi}^{3+}, z\text{Mn}^{4+}$ при возбуждении в области 370 нм и мониторинге при 419 нм (c); зависимости $I_{S0} / I_S = f(C^{n/3})$ при $n = 6, 8, 10$ (d).

4.1.4. Термостабильность люминесценции люминофоров

Термическая стабильность является важным параметром люминофоров, применяемых в фитосветодиодах для облучения растений. Проведем анализ температурных зависимостей люминесценции люминофоров состава $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : 10\% \text{Ca}^{2+}, 0.6\% \text{Bi}^{3+}, z\text{Mn}^{4+}$ ($z = 0.1\%, 0.2\%, 0.4\%$ и 0.6%) на основе результатов, представленных на рисунке 4.7а. При увеличении температуры от

300 до 500 К интегральная интенсивность излучения фосфоров уменьшается, но с разной эффективностью для разных значений z . При температуре 425 К наименьшее значение интенсивности 82% от первоначально при 300 К наблюдается в образце люминофора ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$), а наибольшее значение 95%, в образце $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.6\%\text{Mn}^{4+}$. Таким образом, повышение концентрации Mn^{4+} в составе люминофора улучшают термостабильность люминесценции. Об этом же свидетельствуют определенные из уравнения Аррениуса энергии активации температурного тушения люминесценции [153]:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (18)$$

где I_0 и I_T - начальная интенсивность излучения и интенсивность при температуре T , A - постоянная, k - постоянная Больцмана ($8,617 \times 10^{-5}$ эВ·К⁻¹), а E_a - энергия активации теплового тушения. Определенные из зависимостей $\ln[(I/I_T) - 1]$ и $(1/KT)$ (рисунок 4.7b) энергии активации температурного тушения люминесценции исследованных люминофоров со значениями $z = 0.1\%$, 0.2% , 0.4% и 0.6% оказались равными 0.249, 0.301, 0.335 и 0.351 эВ, соответственно. Повышение термостабильности люминесценции обусловлено тем, что вызванное Mn^{4+} разупорядочение структуры подавляет безызлучательные процессы посредством разрушения колебаний решетки и создает глубокие ловушки, которые высвобождают электроны для компенсации теплового тушения [152].

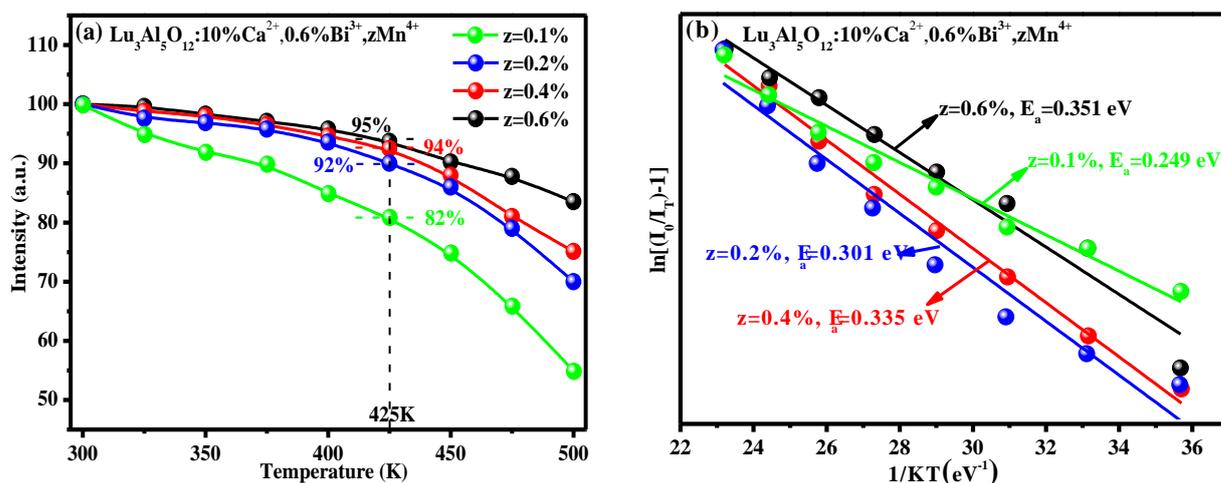


Рисунок 4.7 - Температурная зависимость интегрированной интенсивности излучения люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{10\%Ca}^{2+},\text{0.6\%Bi}^{3+},z\text{Mn}^{4+}$ ($z = 0.1\%$, 0.2% , 0.4% и 0.6%) (a); температурная зависимость нтегрированной интенсивности излучения и зависимость $\ln [(I_0/I_T) - 1] = f(1/KT)$ (b).

4.1.5. Люминесценция $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ и спектры поглощения растений

Сравнение спектров излучения и сектров поглощения пигментов растений. Для количественного анализа степени сходства спектрального состава излучения люминофоров (или СД) со спектрами поглощения хлорофиллом ($\text{SR}_{\text{chlorophyll}}$) будем использовать следующее выражение: [154]

$$\text{SR}_{\text{chlorophyll}} = \frac{\int P(\lambda)d\lambda}{\int P_{\text{chlorophyll}}(\lambda)d\lambda} \times 100\% \quad (19)$$

где $P_{\text{chlorophyll}}(\lambda)$ – относительное распределение мощности в спектре поглощения хлорофилла, λ - длина волны

$$P(\lambda) = \alpha P_i(\lambda) \quad \text{если} \quad P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) > \alpha P_i(\lambda) \quad (20)$$

$$P(\lambda) = P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) \quad \text{если} \quad P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) \leq \alpha P_i(\lambda) \quad (21)$$

где $P(\lambda)$ – относительный спектр мощности источника излучения, α -

произвольная константа нормализации, определяемая следующим образом:

$$\alpha = \frac{\int P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) d\lambda}{\int P_i(\lambda) d\lambda} \quad (22)$$

На рисунке 4.8а, 4.8б и 4.8с представлены усредненные спектры поглощения хлорофилла **a**, хлорофилла **b** и суммарное поглощение хлорофиллом **a** и хлорофиллом **b**. Для сравнения со спектрами поглощения хлорофиллами, зелеными кривыми показаны спектры люминесценции люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{V}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$, а область перекрытия двух типов спектров показана красной заливкой. Используя эти спектры были определена степень сходства спектров поглощения пигментами и спектров люминесценции синтезированного люминофора. Значения SR_{chlA} , SR_{chlB} и $\text{SR}_{\text{chlA+B}}$ равны 88.52%, 65.71% и 90.64%, соответственно и показывают очень хорошее сходство спектров излучения с поглощением основными пигментами, определяющими фотосинтетические процессы в растении. Таким образом, разработанные люминофоры состава $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},x\text{V}^{3+},y\text{Mn}^{4+}$ можно считать неплохими кандидатами для изготовления ФСД, предназначенных для селективного возбуждения фотосинтетических процессов в растениях.

Спектр флуоресценции хлорофилла содержит много физиологической информации, связанной с ростом растений и фотосинтезом, поэтому он широко используется для определения эффективности фотосинтеза, выявления питательных элементов, болезней и насекомых-вредителей, а также является новой технологией контроля состояния фотосинтетических процессов. Согласно работам [155], фактическая фотохимическая эффективность фотосистемы II в растении при адаптации к свету можно рассчитать, используя следующее

выражение:

$$\Phi_{PSII} = (F'_M - F_S) / F'_M \quad (23)$$

F'_M – максимальная флуоресценция хлорофилла **a** после воздействия на растение прямоугольного импульса актиничного света. F_S – стационарный уровень флуоресценции хлорофилла **a** в адаптированных к свету объектах.

Три типа фитосветодиодов (РС-СД на рисунках) были изготовлены на основе полупроводникового чипа ($\lambda_{изл.} = 365$ нм) с синтезированными люминофорами $Lu_3Al_5O_{12}:0.6\%Bi^{3+}$ (РС-СД1), $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.1\%Mn^{4+}$ (РС-СД2) и $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.6\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$ (РС-СД3), которые использовались в качестве источников возбуждения при измерении переменной флуоресценции хлорофилла. Как показано на рисунке 4.8d, эти ФСД демонстрируют высокую световую отдачу: 81.7 Лм/Вт, 89.5 Лм/Вт и 101.3 Лм/Вт для РС-СД1, РС-СД2, РС-СД3, соответственно.

При облучении растений этими светодиодами значения F'_M , F_S и Φ_{PSII} указывают на то, что РС-СД3 имеет наилучшую фактическую фотохимическую эффективность, составляющую 83% для зеленых растений, по сравнению с другими люминофорами (рисунок 4.8e). Эти результаты демонстрируют также преимущество синтезированного нами люминофора с излучением в синей и красной областях спектра для осуществления процесса фотосинтеза.

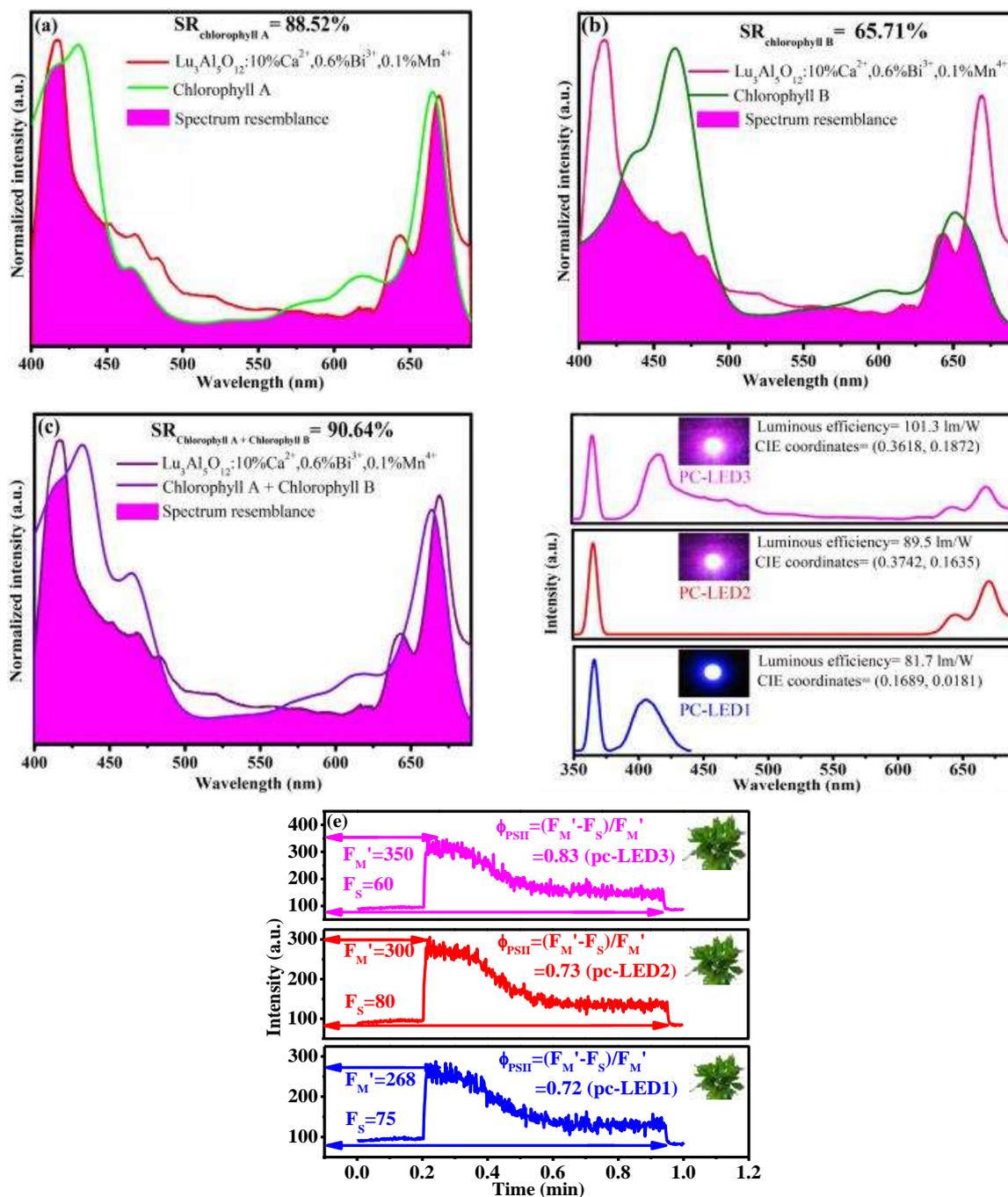


Рисунок 4.8 – Спектры поглощения хлорофиллами А (а), В (b) и А+В (с) в растениях; спектры люминесценции синтезированного люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: 10% Ca^{2+} , 0,6% Bi^{3+} , 0,1% Mn^{4+} (а, b, c); спектры излучения фитосветодиодов РС-СД1-3 (d): УФ-чип (излучение при 365 нм) и люминофоры $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: 0,6% Bi^{3+} (РС-СД1), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: 10% Ca^{2+} , 0,1% Mn^{4+} (РС -СД2), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: 10% Ca^{2+} , 0,6% Bi^{3+} , 0,1% Mn^{4+} (РС -СД3) и кинетики переменной флуоресценции хлорофилла при возбуждении фитосветодиодами РС-СД1, РС-СД2 и РС-СД3.

4.2. Выводы по главе 4

1. Методом высокотемпературного твердофазного синтеза успешно синтезирована серия однофазных бездефектных люминофоров с хорошими морфологическими и структурными параметрами при совместном легировании $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} .

2. Люминофор $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCa}^{2+},\text{yBi}^{3+},\text{zMn}^{4+}$ эффективно возбуждается ультрафиолетовым светом (370 нм) с полосами излучения 419 нм (${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ переход Bi^{3+}) и 669 нм (${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ переход Mn^{4+}) и синим светом с полосой красного излучения Mn^{4+} .

3. Установлено, что введение ионов Ca^{2+} и Bi^{3+} в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ увеличивает интенсивность свечения ионов Mn^{4+} и демонстрируют одинаковый характер влияния на нее - с ростом концентрации ионов интенсивность люминесценции увеличивается, а затем уменьшается из-за появления эффекта концентрационного тушения.

4. Ca^{2+} обеспечивает компенсацию заряда и изменяет параметры решетки, создавая оптимальное кристаллическое поле для люминесценции Mn^{4+} в октаэдре $[\text{MnO}_6]^{2-}$, а также препятствует концентрационному тушению люминесценции. Полоса излучения Bi^{3+} перекрывается с полосой возбуждения Mn^{4+} и это приводит к эффективной передаче энергии возбуждения от Bi^{3+} к Mn^{4+} . Увеличение внутреннего квантового выхода происходит также за счет повышения эффективности поглощения энергии фотонов, возбуждающих люминофор.

5. С ростом концентрации ионов Mn^{4+} интенсивность люминесценции увеличивается, в том числе за счет повышения эффективности передачи энергии

от Bi^{3+} к Mn^{4+} , а затем уменьшается из-за концентрационного тушения.

6. Синтезированный люминофор $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ демонстрирует наивысшую эффективность излучения (внутренняя квантовая эффективность - 83.2%), высокую термостабильность (при температуре 425К сохраняется 95% начальной интенсивности при 300 К). Важно то, что спектр излучения почти идеально соответствует спектру поглощения хлорофилла **a**.

7. Контролируя соотношение концентраций ионов Bi^{3+} и Mn^{4+} , можно в широких пределах изменять соотношение сине-фиолетовой и глубокой красной полос излучения в спектре фотолюминесценции люминофоров и таким способом получать практически любую цветовую гамму излучения ФСД в соответствии с требованиями к качеству света различных растений.

ГЛАВА 5. ПЕРОВСКИТНЫЙ ЛЮМИНОФОР СОСТАВА

$\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ ДЛЯ ФСД

В люминофорах, активированных Eu^{2+} (например, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$) проявляется механизм нулевого температурного тушения (ТТ) в области рабочих температур СД. В этих системах, имеет место компенсация заряда и оптимизация эффекта кристаллического поля ионами Ca^{2+} . Исходя из этих фактов, существования процесса переноса энергии между ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} , а также возможности создания ловушек электронов, которые повышают термостабильность люминесценции мы синтезировали люминофор на основе $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ введя в него ионы Ca^{2+} и Bi^{3+} .

В синтезированных люминофорах детально изучены: фазовый состав, кристаллическая структура, люминесцентные свойства, механизм переноса энергии, механизм температурного тушения и определены перспективы применения в ФСД для облучения растений.

Ометим, что методология синтеза и исследования подобна таковой для люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$

5.1. Анализ экспериментальный результатов

5.1.1. Структура и механизм легирования ионами $\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$

Фаза и структура. Рентгенограммы люминофоров $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:0,1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:x\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ и 9%) приведены на рисунке 5.1а. При сравнении со стандартной PDF-картой, видно, что все дифракционные пики полностью соответствуют структуре LaAlO_3 (PDF#82-0478), указывая на то, что легированные ионами $\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$

люминофоры не изменяют фазовый состав. Поскольку Ca^{2+} (0.99\AA) замещает ионы La^{3+} (1.06\AA), но имеет меньший ионный радиус, дифракционный пик смещается на больший угол с увеличением количества в матрице Ca^{2+} , что подтверждает вхождение Ca^{2+} в структуру матрицы LaAlO_3 .

Для изучения структурных изменений, вызванных совместным легированием Ca^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{4+} , было проведено уточнение параметров решетки по методу Ритвельда. В качестве примера анализа взят конкретный образец - LaAlO_3 : 3% Ca^{2+} , 1% Bi^{3+} , 0.1% Mn^{4+} (рисунок 5.1b). Уточненные остаточные коэффициенты (R_p , R_{wp} и χ^2) свидетельствуют о надежности результатов уточнения и определения фазы. С увеличением концентрации Ca^{2+} до значений $x = 9\%$, параметры элементарной ячейки постепенно уменьшаются и достигают минимального значения ($a = b = 5.336\text{\AA}$, $c = 13.08\text{\AA}$, $V = 322.53\text{\AA}^3$) при $x = 9\%$ (рисунок 5.1c). Результаты убедительно свидетельствуют о том, что ион Ca^{2+} с меньшим ионным радиусом, чем La успешно встроен в матрицу LaAlO_3 , и, как и ожидалось, была получена решетка меньших размеров.

Для определения позиций замещения Ca^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{4+} в LaAlO_3 , согласно химическому составу, допустимая разница в процентах ионного радиуса между легированными ионами и замещенными ионами не должна превышать 25% [133]. Эта разница была получена из [135]:

$$D_r = 100 \times \frac{[R_m(CN) - R_d(CN)]}{R_m(CN)} \quad (24)$$

D_r - разница в радиусах, %. R_m и R_d - радиусы катиона-хозяина и легированного иона, соответственно. Ионные радиусы Ca^{2+} ($r = 0.99 \text{\AA}$) и Bi^{3+} ($r = 1.03 \text{\AA}$) близки к ионным радиусам La^{3+} ($r = 1.06 \text{\AA}$). Разница в значения радиусов в процентах

между La^{3+} и Ca^{2+} и Bi^{3+} равна 6.6% и 2.8%, соответственно, и намного ниже 25% предела, поэтому узлы ионов La^{3+} замещаются и Ca^{2+} и Bi^{3+} . В соответствии с тем же принципом Mn^{4+} ($r = 0.53\text{\AA}$) замещает Al^{3+} ($r = 0.535\text{\AA}$) в элементарной ячейке.

Принципиальная схема замещения и механизм показаны на рисунке 5.1d:

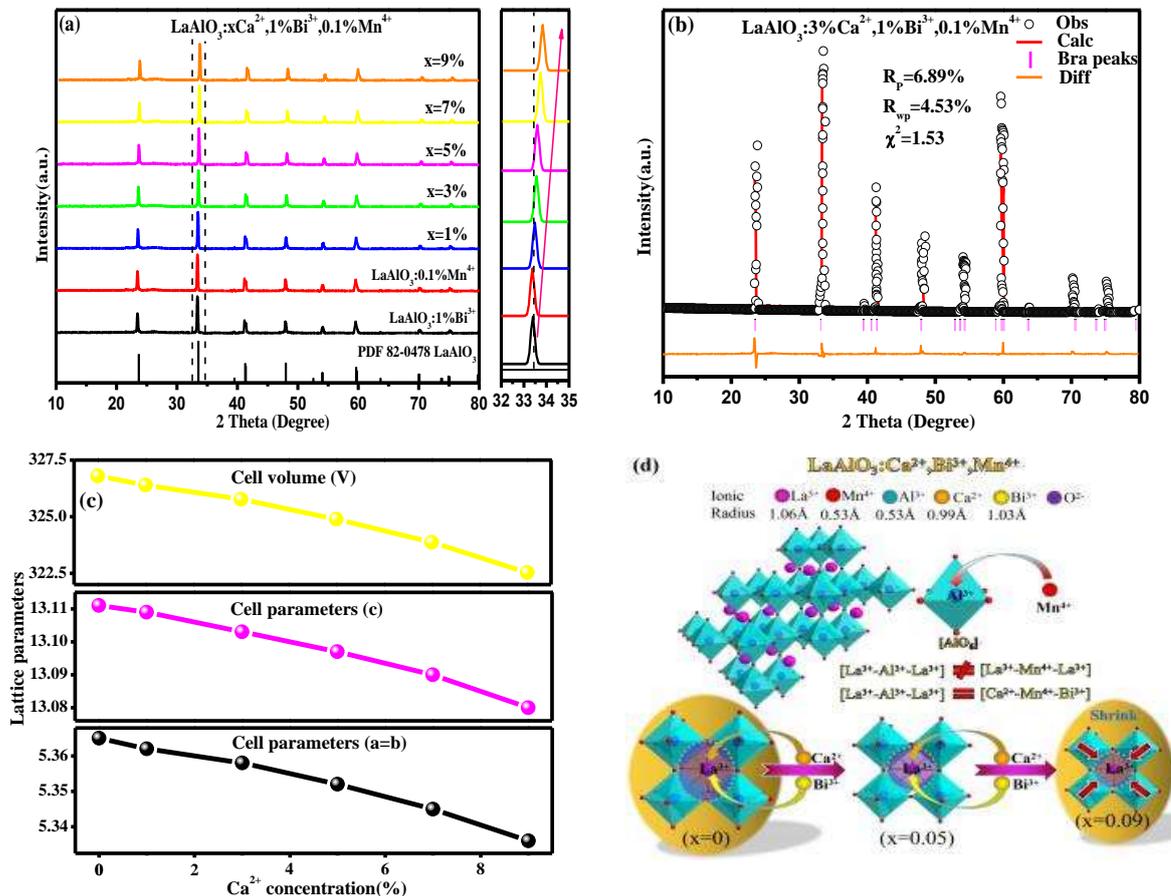
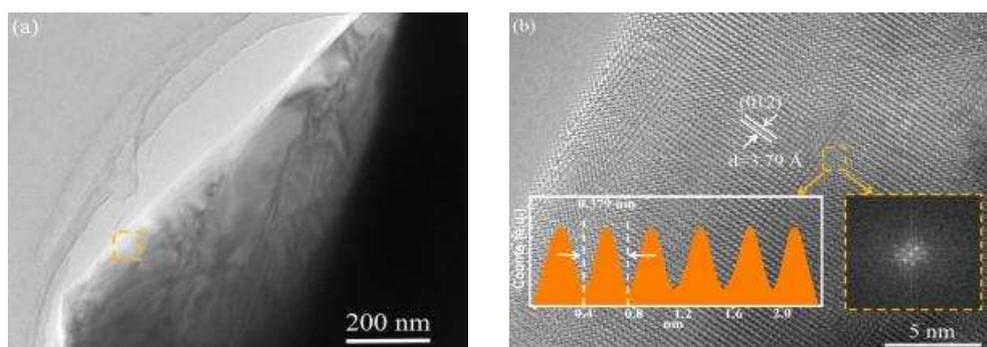


Рисунок 5.1 - Рентгенограмма люминофоров $\text{LaAlO}_3:0.1\% \text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:1\% \text{Bi}^{3+}$ и $\text{LaAlO}_3:x\text{Ca}^{2+}$, $1\% \text{Bi}^{3+}$, $0.1\% \text{Mn}^{4+}$ ($x = 1\%$, 3% , 5% , 7% и 9%) (в центре показана увеличенная рентгенограмма между 2θ и $32,0^\circ - 35^\circ$) (a); рентгеновская дифрактограмма Ритвельда для $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}$, $1\% \text{Bi}^{3+}$, $0.1\% \text{Mn}^{4+}$ (b); значения параметра решетки при разных концентрациях Ca^{2+} (c); схема механизма замещения при совместном легировании LaAlO_3 ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} и изменение локальных кристаллических структур при введении Ca^{2+} (d).

Состав и морфология. Анализ изображений ПЭМВР был выполнен для проверки строения кристаллов люминофора $\text{LaAlO}_3: 3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ (рис.5.2а, б). Частицы люминофора имеют гладкие и плоские края, хорошо кристаллизованны, имеют тонкую структуру решетки и содержат незначительное количество структурных нарушений (дефектов). Как показано на рисунке 5.2б, расстояние между плоскостями (012) решетки имеют значения около 3.79 нм, что согласуется с результатами XRD. Режим FFT (быстрое преобразование Фурье) (вставка на рисунке 5.2б) показывает монокристаллические свойства зерен люминофора. На рисунке 5.2с показано изображение карты элементов, входящих в состав люминофора. Все элементы распределены по контуру изображения однородно, что хорошо согласуется с изображением ПЭМВР. Это подтверждает существование ионов замещения Ca^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{4+} в матрице LaAlO_3 . На рисунке 5.2с и в таблице 5.1 представлены также спектры EDS и анализ состава, показывающие, что фактический состав соответствует химической формуле.



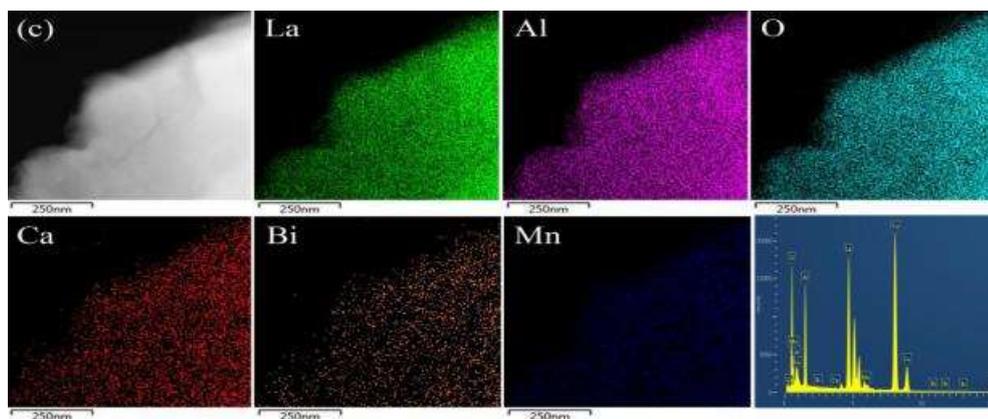


Рисунок 5.2 - ПЭМВР-изображения $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ люминофора (a) (b), на вставке - электронно-дифракционная картина (SAED) выбранной области и гистограмма плоскости решетки (012); элементное изображение и спектр EDS $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ люминофора (c).

Таблица 5.1 - Элементный состав $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ по результатам измерения EDS

Элементы	Wt%	At%
O	22.46	60.32
Al	14.83	19.27
La	54.27	16.36
Ca	2.62	2.80
Bi	5.72	1.13
Mn	0.1	0.12

5.1.2. Фотолюминесценция

Спектры ФЛВ и ФЛ люминофоров состава $\text{LaAlO}_3:1\% \text{Bi}^{3+}$,

$\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ показаны на рисунке 5.3а. В спектре возбуждения $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$ наблюдается две характерные полосы с максимумами при 305 нм и 368 нм (мониторинг при $\lambda = 418$ нм), что связано с переходами $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ и $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ в Bi^{3+} . При возбуждении излучение с $\lambda = 368$ нм, наблюдается сине-фиолетовая полоса люминесценции с максимумом при 418 нм, обусловленная переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ в Bi^{3+} .

В спектре ФЛВ $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$ также присутствует две полосы. Широкая полоса в диапазоне спектра от 270 до 440 нм с полушириной $\text{FWHM} = 118$ нм, демонстрирует хорошую адаптивность к коммерчески доступным полупроводниковым ультрафиолетовым светоизлучающим чипам для возбуждения люминесценции. Вторая узкая полоса возбуждения расположена в диапазоне от 470 до 500 нм. Однако разложение на гауссовы составляющие указывает на присутствие четырех полос с максимумами при 320, 356, 410 и 490 нм, которые обусловлены переходами $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$, $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$ и $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$, соответственно.

При возбуждении излучением с $\lambda = 340$ нм наблюдаются две полосы ФЛ: слабая при 701 нм и сильная при 734 нм, обусловленные переходами $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ Mn^{4+} в октаэдре $[\text{MnO}_6]^{2-}$. Как показано на рисунках 5.3b, 5.3c, 5.3d, интенсивность люминесценции Mn^{4+} зависит от его концентрации в образце, а оптимальная концентрация находится на уровне 0.1% и лимитируется концентрационным тушением. По теории энергетического резонанса Декстера, установлено, что взаимодействия между ионами Mn^{4+} - диполь-дипольное (рисунок 5.3d). Поскольку максимум излучения Bi^{3+} перекрывается с максимумом

возбуждения Mn^{4+} , может происходить процесс передачи энергии от Bi^{3+} к Mn^{4+} .

Отметим, что при совместном легировании ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} в матрицу LaAlO_3 были получены спектры ФЛВ и ФЛ, подобные для образцов, содержащих только Mn^{4+} , то есть эмиссия Bi^{3+} при возбуждении в области 368 нм отсутствует. При этом полосы излучения Mn^{4+} в красной и дальней красной области смещаются на 2 нм и 5 нм, соответственно. Эти факты доказывают существование ионов Mn^{4+} в матрице LaAlO_3 и наличие эффективных процессов передачи энергии между Bi^{3+} и Mn^{4+} .

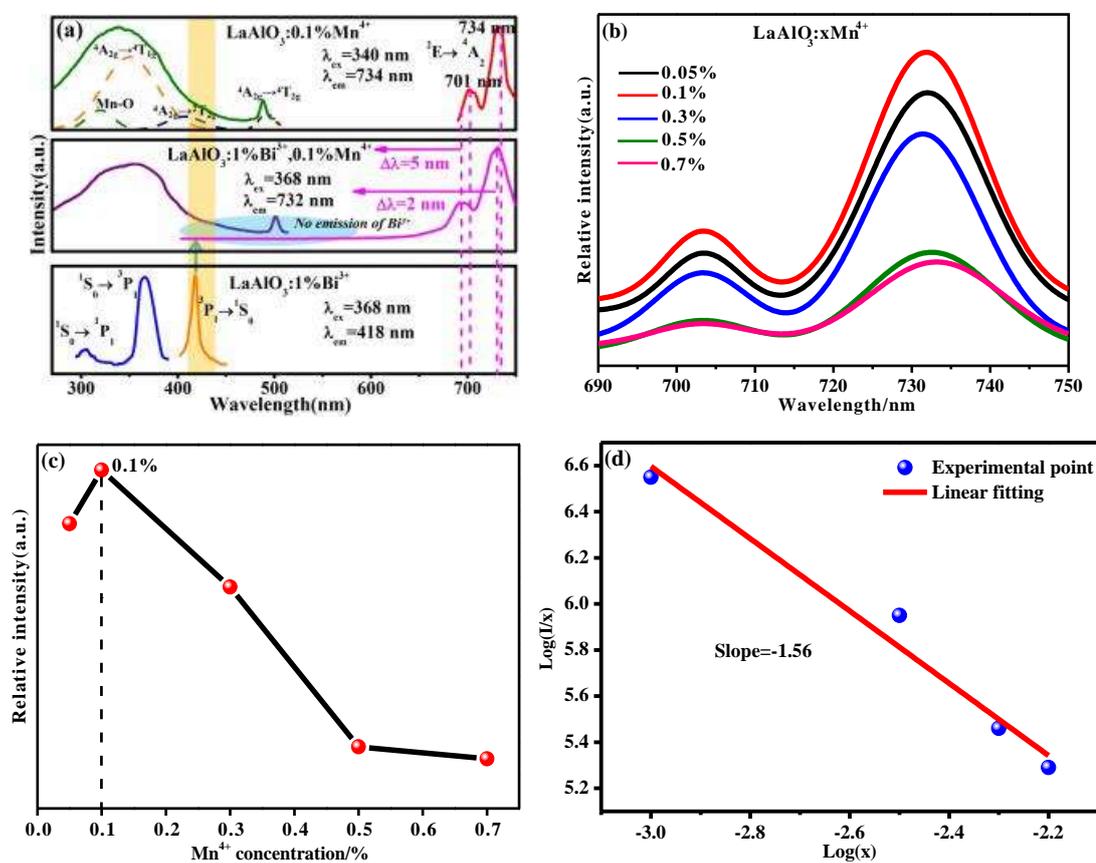


Рисунок 5.3 - Спектры ФЛ и ФЛВ $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ люминофоров (а); спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:x\text{Mn}^{4+}$ ($x = 0.05\%$, 0.1% , 0.3% , 0.5% и 0.7% .) (b); зависимость интенсивности свечения от концентрации ионов Mn^{4+} (c); зависимость $\ln [(I_0/I_T) - 1]$ и $(1/KT)$ (d).

На рисунке 5.4 показаны спектры поглощения люминофоров

$\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$; $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$; $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$. Две полосы поглощения находятся в диапазонах от 230 до 380 нм и от 465 до 505 нм и обусловлены поглощением ионов Bi^{3+} и Mn^{4+} . Двойное легирование ионами Ca^{2+} и Bi^{3+} может значительно улучшить поглощение при 230-380 нм из-за оптимизации кристаллического поля, компенсаций заряда и это вызывает повышение внутреннего квантового выхода.

По методике, описанной в главе 4, используя результаты, опубликованные в [123,136] и представленные на рисунке 5.4, определены оптические ширины запрещенных зон люминофоров $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$: 2.92, 2.95, 3.02 и 3.08 эВ, соответственно.

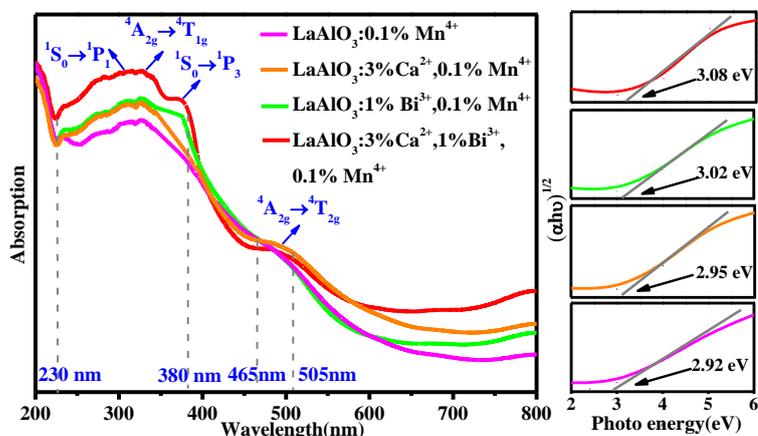


Рисунок 5.4 - Спектры поглощения $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ люминофоров и уточнение соответствующих энергий запрещенной зоны этих люминофоров.

Для исследования влияния Ca^{2+} на излучательные свойства синтезированного люминофора были измерены спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:x\text{Ca}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ с различными концентрациями ионов Ca^{2+} ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ и 9% , рисунок 5.5а). При $x =$

3%, введение Ca^{2+} увеличивает интенсивность света на 218% по сравнению с образцом без Ca^{2+} (рисунок 5.5b).

Mn^{4+} заменяет Al^{3+} с образованием излучающего центра $[\text{MnO}_6]^{2-}$, но такая замена требует генерации дефектов структуры для сохранения электронейтральности в области примеси. Таким дефектом является O^{2-} -вакансия, которая препятствует испусканию света ионами Mn^{4+} . Однако при легировании ионами Ca^{2+} нескомпенсированная электронная нейтральность ($\text{La}^{3+}-\text{Mn}^{4+}-\text{La}^{3+}$) становится скомпенсированной ($\text{Ca}^{2+}-\text{Mn}^{4+}-\text{La}^{3+} = \text{La}^{3+}-\text{Al}^{3+}-\text{La}^{3+}$) и вакансии O^{2-} не создается. Следовательно, в отличие от обычного механизма компенсации заряда Mn^{2+} в матрице люминифора LaAlO_3 [156], Ca^{2+} обеспечивает компенсацию заряда для светоизлучающего центра Mn^{4+} без дополнительной дефектности структуры, то есть может оптимизировать кристаллическое поле $[\text{MnO}_6]^{2-}$ создавая более благоприятные условия для излучательных переходов, тем самым увеличивая интенсивность излучения ионов Mn^{4+} .

Чтобы количественно оценить влияние Ca^{2+} на характеристики люминесценции, значение ВКЭ контролировали при возбуждении в области 340 нм. Как показано на рисунке 5.5с, ВКЭ люминесценции $\text{LaAlO}_3:x\text{Ca}^{2+},0.1\% \text{Mn}^{4+}$ сначала возрастает от 52.8% до 73.1%, а затем уменьшается. Для дальнейшего анализа характера и степени влияния Ca^{2+} на уровни энергии Mn^{4+} по уравнениям 6-9 были рассчитаны напряженность локального кристаллического поля D_q и β_1 и определено их отношение D_q/B .

$$E(^4T_{2g}) = 10D_q \quad (26)$$

$$\frac{B}{D_q} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{D_q}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{D_q}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{D_q} - 8\right)} \quad (27)$$

$$\frac{E(^2E_g)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.90 - \frac{1.80B}{D_q} \quad (28)$$

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2}, \quad (29)$$

где $\Delta E = E(^4T_{1g}(^4F)) - E(^4T_{2g})$, $B_0 = 1160 \text{ cm}^{-1}$ и $C_0 = 4303 \text{ cm}^{-1}$ [124,134].

Оказалось, значения D_q/B и β_1 образцов, не содержащих Ca^{2+} , составляют 2.49 и 0.91, а для $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ D_q/B равно приблизительно 2,22 (рисунок 5.6d). Это указывает на то, что ионы Ca^{2+} могут влиять на слабое кристаллическое поле вблизи ионов Mn^{4+} и обеспечивать более комфортные условия для излучения ионов Mn^{4+} .

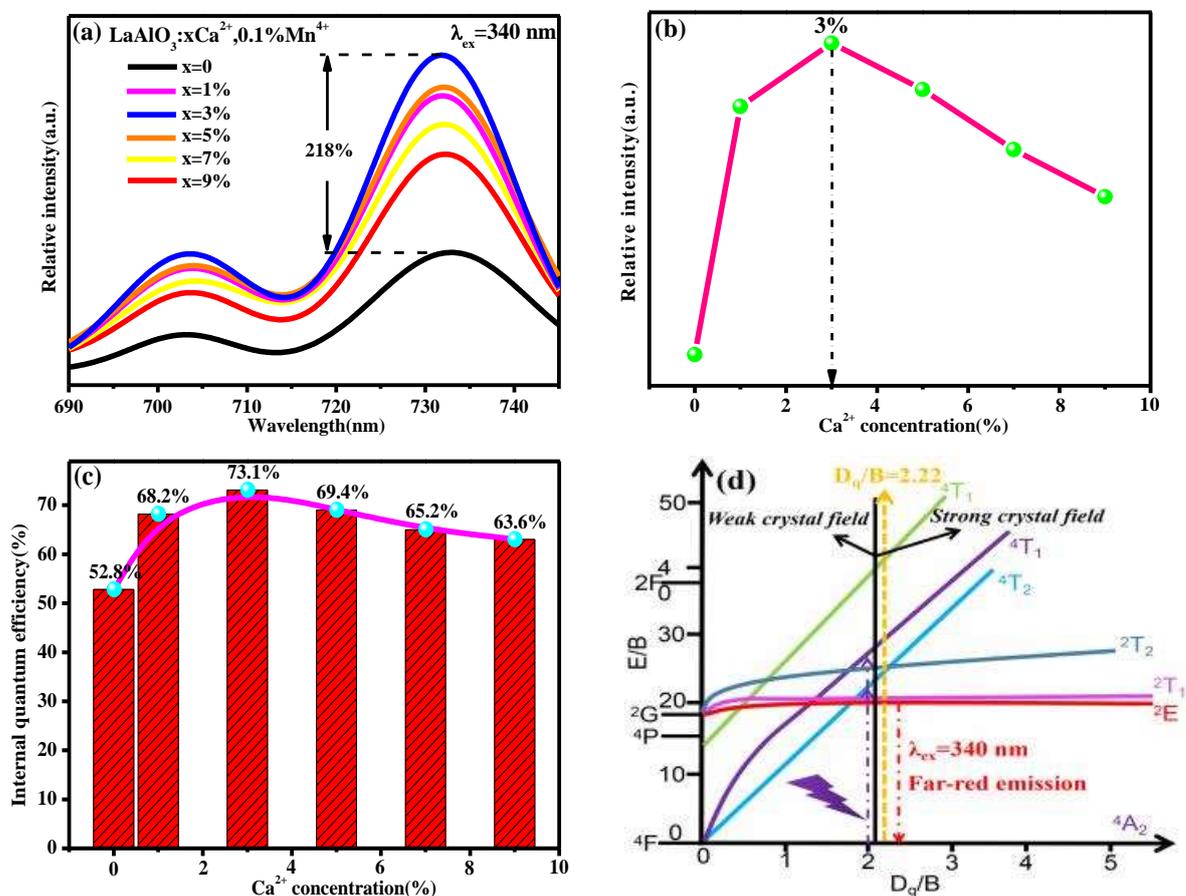


Рисунок 5.5 - Спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:\text{xCa}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ люминофоров при различных значениях x ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ и 9%) (a); зависимость интенсивности излучения от концентрации ионов Ca^{2+} в $\text{LaAlO}_3:\text{xCa}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ (b); зависимость внутренней квантовой эффективности излучения $\text{LaAlO}_3:\text{xCa}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ от концентрации Ca^{2+} ($x = 0, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ и 9%) при возбуждении в области 340 нм (c); диаграмма энергетических уровней Танабе-Сугано для Mn^{4+} в октаэдрическом кристаллическом поле (d).

5.1.3. Механизмы переноса энергии между ионами Vi^{3+} и Mn^{4+}

Передача энергии. Хотя Ca^{2+} значительно повышает ВКЭ, но не позволяет достичь уровня 90%. Для дальнейшего повышения ВКЭ можно ввести ионы Vi^{3+} в качестве сенсбилизатора. Спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},\text{yVi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0, 0.6\%, 0.8\%, 1\%, 1.2\%$ и 1.4%) показаны на рисунке 5.6а. При $y = 1\%$, интенсивность свечения Mn^{4+} значительно увеличилась и достигла 185% от исходного значения, но при этом никакого характерного излучения Vi^{3+} не наблюдалось при возбуждении в области 368 нм.

При возбуждении в области 340 нм интенсивность излучения ионов Mn^{4+} также увеличилась и достигла 170% от первоначальной. Эти увеличения обусловлены процессами передачи энергии возбуждения Vi^{3+} ионам Mn^{4+} . Эффективность такой передачи η_T можно рассчитать по формуле:

$$\eta_T = \frac{I_s - I_0}{I_0}, \quad (30)$$

где I_s и I_0 - интенсивность излучения при наличии и отсутствии Vi^{3+} в образце, соответственно. Для значений y : 0.6%, 0.8% и 1.0% η_T равны: 79.5%, 83.5% и

90.9%, соответственно, то есть эффективность переноса энергии между ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} достаточно высокая. Однако из-за сильного концентрационного тушения происходит значительный спад интенсивности излучения, когда концентрация Bi^{3+} превышает 1%. Поэтому оптимальная концентрация при легировании Bi^{3+} соответствует значению 1%.

ВКЭ этих образцов была определена из измерений при возбуждении в области 368 нм (рисунок 5.6b). Результаты показывают, что внутренняя квантовая эффективность люминесценции ионов Mn^{4+} в $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},y\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ увеличивается с ростом концентрации Bi^{3+} и достигает значений 89,3%. Сравнение с другими люминофорами (Таблица 5.2) говорит о том, что синтезированный нами фосфор является самым эффективным среди излучающих дальний красный свет.

Поскольку интенсивность излучения самих ионов Bi^{3+} с ростом их концентрации продолжает расти, то причинами резкого снижения ВКЭ при концентрациях $y > 1\%$ могут быть следующие:

- когда $y > 1\%$, может возникнуть эффект концентрационного тушения.
- может быть слишком высокой концентрация вакансий La.
- изменяется кристаллическое поле в области Mn^{4+} .

Для выявления основной причины уменьшения ВКЭ исследованы кинетики затухания люминесценции в максимуме полосы 732 нм $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},y\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0, 0.6\%, 0.8\%, 1\%$ и 1.4%). На рисунке 5.6с приведены кинетики затухания, которые могут быть описаны суммой двух экспонент [157]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + I_0, \quad (31)$$

где $I(t)$ – интенсивность излучения в максимуме полосы в момент времени t ; A_1 и A_2 - постоянные а τ_1 и τ_2 – времена жизни быстрого и медленного компонентов затухания люминесценции, соответственно. Эффективное время затухания можно приблизительно оценить следующим образом:

$$\tau^* = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (32)$$

Определенные таким образом эффективные времена затухания люминесценции составляют 3.43, 3.51, 3.57, 3.65 и 3.39 мс для значений $y = 0, 0.6\%, 0.8\%, 1\%, 1.2\%$ и 1.4% , соответственно. Тенденция изменения τ^* в зависимости от концентрации Bi^{3+} подобна таковой для ВКЭ. Поэтому логично предположить, что изменение τ^* связано с процессами передачи энергии от Bi^{3+} к Mn^{4+} . Существование переноса энергии Bi^{3+} - Mn^{4+} обнаружено в люминофорах $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ (глава 4), фосфорах $\text{Tb}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [148], $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [149] и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ [151].

Следовательно, в области оптимального содержания ионов Bi^{3+} безызлучательный переход Mn^{4+} (тушение) может компенсироваться процессами передачи энергии от Bi^{3+} к Mn^{4+} , но дальнейшее увеличение концентрации Bi^{3+} приводит к преобладанию концентрационного тушения люминесценции и ВКЭ уменьшается.

Схематическое представление процесса показано на рисунке 5.6d и аналогично таковому в $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$. При возбуждении синим светом электроны ионов Mn^{4+} переходят из состояния $^4\text{A}_{2g}$ в состояние $^4\text{T}_{2g}$, $^2\text{T}_{2g}$, и $^4\text{T}_{1g}$ и даже в зону проводимости, а затем Mn^{4+} переходит в нижайшее возбужденное состояние ^2E , из которого возвращается в основное $^4\text{A}_{2g}$ с излучением, состоящим

из двух полпос с максимумом при 696 нм и 734 нм. С другой стороны, под действием ультрафиолетового излучения ионы Vi^{3+} с уровня $^1\text{S}_0$ переходят на уровни $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$, $^1\text{P}_1$ или в зону проводимости. Затем они безызлучательно реклаксируют до уровня $^3\text{P}_1$ с которого возможен переход на уровень ^2E иона Mn^{4+} . Поскольку в $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+},\text{Vi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ при ультрафиолетовом возбуждении люминесценции ионов Vi^{3+} нет, а интенсивность излучения ионов Mn^{4+} существенно возрастает, то эффективность передачи энергии очень высокая.

Для выяснения механизма концентрационного тушения использовали формулу [146] для расчета критического расстояния между ионами марганца в $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Vi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$. Среднее расстояние между ионами определяется следующим выражением:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3} \quad (33)$$

V , x_c , N представляют объем элементарной ячейки, критическую концентрацию и количество участков, доступных для легирующих примесей в элементарной ячейке. При $V = 325.77\text{\AA}^3$, $N = 2$, и $x_c = 0.011$ значение R_c равно 30.47\AA . Это сильно отличается от предельного значения, равного 5\AA и говорит о том, что при концентрационном тушении преобладает электрическое мультипольное взаимодействие.

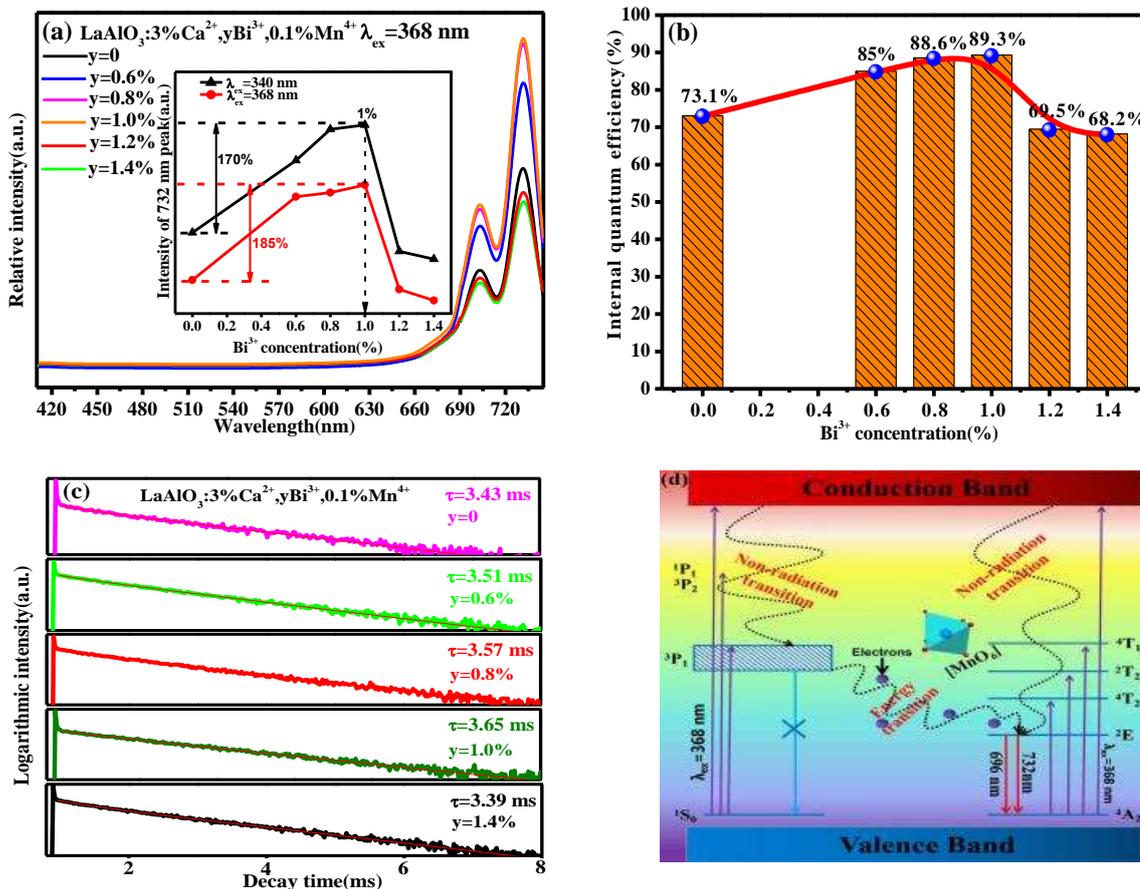


Рисунок 5.6 - Спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ с различным содержанием y ($y = 0, 0.6\%, 0.8\%, 1.0\%, 1.2\%$ и 1.4%) (а), на вставке - зависимость интенсивности люминесценции при $\lambda = 732$ нм от концентрации ионов Bi^{3+} ; гистограмма внутренней квантовой эффективности $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ при $y = 0, 0.6\%, 0.8\%, 1.0\%, 1.2\%$ и 1.4% и возбуждении в области 368 нм (b); кинетики затухания люминесценции люминофоров $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ ($y = 0, 0.6\%, 0.8\%, 1.0\%$ и 1.4%) при возбуждении в области 368 нм и мониторинге при 732 нм (c); схема передачи энергии от Bi^{3+} до Mn^{4+} (d).

Таблица 5.2 Сравнение ВКЭ, длины волны возбуждения и излучения нескольких Mn^{4+} -активированных дальних красных люминофоров

Образцы люминофоров	Пик возбуждения (нм)	Основной пик излучения (нм)	ВКЭ	Ссылки
$Sr_9Y_2W_4O_{24}:Mn^{4+}$	366	680	49.8%	[158]
$KLaMgWO_6:Mn^{4+}$	348	696	43%	[159]
$Ca_3La_2W_2O_{12}:Mn^{4+}$	360	711	47.9%	[108]
$CaYAlO_4:Mg^{2+}, Mn^{4+}$	348	710	48%	[160]
$Ca_{14}Ga_{10}Zn_6O_{35}:Mn^{4+}$	350	705	50.9%	[110]
$Ca_3Al_4ZnO_{10}:Mg^{2+}, Mn^{4+}$	358	714	60%	[107]
$NaMgLaTeO_6:Mn^{4+}$	365	703	57.43%	[161]
$Sr_3NaSbO_6:Mn^{4+}$	317	695	56.2%	[162]
$LaAlO_3:Mg^{2+}, Mn^{4+}$	340	729	78.6%	[156]
$La_{1-x}Lu_xAlO_3:Mn^{4+}$	340	729	86%	[163]
$LaAlO_3:3\%Ca^{2+}, 1.0\%Bi^{3+}, 0.1\%$	340	732	89.3%	данная
Mn^{4+}				работа

5.1.4. Температурное тушение люминесценции

Как уже отмечалось, неизменность параметров люминесценции люминофоров при высоких температурах часто рассматривается как необходимый критерий для оценки их потенциального применения для целей освещения [164].

Для изучения влияния совместного легирования ионов Ca^{2+} и Bi^{3+} люминофоров

$\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ на термическую стабильность изучались спектры люминесценции при возбуждении в области 368 нм. Соответствующие нормализованные зависимости интенсивности свечения от температуры в $\text{LaAlO}_3:0,1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},y\text{Bi}^{3+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0.6\%, 0.8\%$ и 1.0%) показаны на рисунке 5.7а.

Люминофор состава $\text{LaAlO}_3:0,1\%\text{Mn}^{4+}$ демонстрирует тенденцию к монотонному снижению интенсивности в процессе нагрева от 25 °С и при температуре 150 °С значение интенсивности свечения составляет 52% от своего первоначального значения. В люминофоре, легированном Ca^{2+} , интенсивность ФЛ на начальном этапе нагрева от комнатной температуры повышается, а затем снижаются до уровня 72% при 150°С. В люминофорах состава $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},y\text{Bi}^{3+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0.6\%, 0.8\%$ и 1.0%) наблюдается такой же характер зависимости интенсивности люминесценции от температуры. При $y = 1,0\%$ интенсивность увеличивается до 127% при 100 °С, а когда температура достигает 150°С $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ сохраняет значения интенсивности свечения на уровне 103% от начальной.

Общий процесс температурного тушения (ТТ) может быть объяснен в рамках анализа энергетических состояний ионов Mn^{4+} в конфигурационных координатах, показанных на рисунке 5.7b. С повышением температуры большая часть возбужденных до ${}^4\text{T}_1$ и ${}^4\text{A}_2$ состояний электронов возвращается в основное состояние безызлучательно достигая за счет тепловой энергии точки пересечения термов ${}^4\text{T}_2$ и ${}^4\text{A}_2$.

На рисунке 5.7с показан спектр ФЛ $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0,1\%\text{Mn}^{4+}$ при

разных температурах. При повышении температуры с 25 °С до 150 °С происходит смещение максимума красной полосы излучения Mn^{4+} с 732 нм на 740 нм и увеличение полуширины полосы, что объясняется обычными процессами изменением эффективности электрон-фононных и вибронных взаимодействий центра свечения, связанных с модами колебаний октаэдра $[MnO_6]^{2-}$. Эффект увеличения интенсивности люминесценции присутствует в образцах даже если был сделан предварительный отжиг люминофора нагревом до 125 °С.

Когда температура достигает 150 °С, полоса излучения 701 нм почти не проявляется. Это может быть связано с обсуждаемыми в [156,163, 165] причинами, если полосу излучения 701 нм отнести к антистоксовой полосе, а полосу 732 нм к стоксовой полосе. Повышение температуры увеличивает потери энергии обеих полос эмиссии одновременно за счет безызлучательных переходов [156]. Однако, интенсивность полосы стоксова электронного перехода 732 нм может поддерживаться на высоком уровне за счет высвобождения электронов из ловушек [165]. Из-за сильного перекрывания полос в результате их уширения при выких температурах или широких щелей монохроматора [166] уменьшается сектральное разрешение полос.

На рисунке 5.7d показана диаграмма псевдоцвета, полученная из спектра ФЛ в диапазоне температур 25-150 °С. Она визуалью отражает изменение значений интенсивности ФЛ при изменении температуры, и подтверждает термическую сверхстабильность синтезированного люминофора.

Причиной подавления процесса темературного тушения при добавлении ионов Ca^{2+} является то, что Ca^{2+} с меньшим ионным радиусом заменяет ионы La^{3+}

с большим радиусом, что уменьшает структурные параметры решетки, увеличивает величину взаимодействия и прочность соединения. Это может уменьшить потери излучения при высоких температурах. [163,167]. Для оценки значений структурной жесткости до и после легирования Ca^{2+} была использована методика, описанная в [168,169], которая показала заметное увеличение жесткости решетки после введения Ca^{2+} .

Однако влияние Bi^{3+} на процесс температурного тушения не очень понятно. Чтобы объяснить его механизм была изучена термолюминесценция (ТЛ) $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}$, $0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ в диапазоне от 0 до 340 °С после возбуждения в течении 10 минут излучением из области 368 нм. На кривых ТЛ наблюдаются два пика: при 31 °С и 123 °С или 125 °С (рисунок 5.7е), которым соответствуют два основных типа центров захвата (ловушек) А и В. Изучение формы и положения этих пиков может дать информацию о глубине и распределении ловушек и, таким образом, выявить способность компенсировать тушение. Поскольку пик ТЛ ловушки В близок к комнатной температуре, он не влияет на процесс тушения.

Таким образом, ловушка А играет решающую роль в явлении температурного тушения. Когда ионы Ca^{2+} были добавлены в решетку $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$, основной пик ТЛ смещается с 123 °С до 125 °С и немного уширяется. С другой стороны, когда большое число ионов Bi^{3+} включено в решетку $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ наблюдается значительное увеличение интенсивности второго пика ТЛ и его уширение. Введение Bi^{3+} приводит к тому, что создается больше ловушек А и захватывается больше электронов, что увеличивает интенсивность второго пика

ТЛ.

Чтобы оценить глубину ловушек (E_{trapA}) и их концентрацию N_0 были использованы следующие уравнения [170,171] для расчета:

$$E_{\text{trapA}} = T_{\text{max}} / 500 \quad (35)$$

$$N_0 = \omega \times I_m / \left\{ \beta \times \left[2.52 + 10.2 \times \left(\mu_g - 0.42 \right) \right] \right\} \quad (36)$$

где (E_{trapA}) - термическая энергия активации (эВ) при высвобождении электронов из ловушки, которая представляет собой энергетическую щель между уровнем ловушки и зоной проводимости матрицы (глубина ловушки); T_{max} - температура максимума пика ТЛ (К); β - скорость нагрева, ω – полуширина пика ТЛ, которая определяется как $\omega = \tau + \delta$, где τ – полуширина низкотемпературной части полупика, δ - полуширина высокотемпературного полупика; $\mu_g = \delta / (\tau + \delta)$ - параметр асимметрии пика ТЛ, I_m – интенсивность в максимуме пика ТЛ.

Рассчитанные значения E_{trapA} и N_0 трех образцов фосфоров оказались равными: 0.79 эВ, 0.80 эВ, 0.80 эВ и 1.0×10^5 , 3.3×10^5 , 7.8×10^5 , соответственно, и это указывает на то, что легирование Ca^{2+} и Vi^{3+} может увеличить глубину и концентрацию ловушек. Таким образом в фосфорах присутствует большое количество электронов, которые высвобождаясь из ловушек при высоких температурах, участвуют в процессах возбуждения люминесценции и это может частично компенсировать уменьшение интенсивности люминесценции за счет температурного тушения. Введение Vi^{3+} значительно увеличивает концентрацию ловушек, которые захватывают и сохраняют большее количество электронов во время возбуждения.

Однако, это не может полностью объяснить значительное увеличение

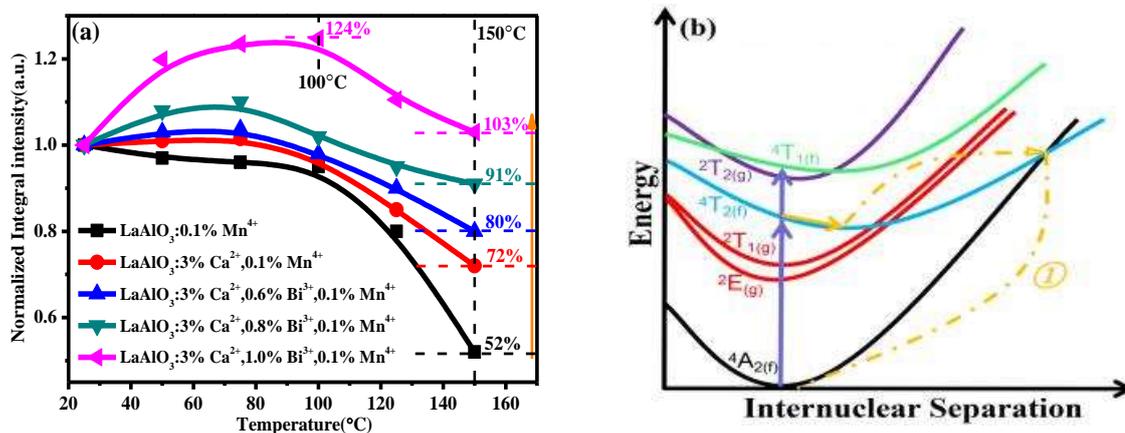
интенсивности ТЛ при легировании Bi^{3+} . Поэтому предлагается механизм, вследствие которого ионы Ca^{2+} , и ионы Bi^{3+} снижают скорость (ингибируют) температурного тушения в $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$, а Bi^{3+} играет главную роль в этом процессе.

Чтобы наглядно представить этот механизм, в качестве примера, процессы возбуждения люминесценции ионов Mn^{4+} с участием Bi^{3+} схематически изображены на рисунке 5.7f в люминофоре $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$. При возбуждении ультрафиолетовым излучением электроны достигают уровней ${}^2\text{E}$ и ${}^3\text{P}_1$ в Mn^{4+} и Bi^{3+} . При переходе с уровня ${}^2\text{E}$ на уровень ${}^4\text{A}_{2g}$ в Mn^{4+} излучается дальний красный свет с $\lambda = 732$ нм, но часть электронов за счет тепловой энергии через зону проводимости переносится в ловушку В (возможно и в А) по пути ① и в ловушку А по пути ③. В процессе передачи энергии из возбужденного ${}^3\text{P}_1$ состояния Bi^{3+} в возбужденное ${}^2\text{E}$ состояние Mn^{4+} по пути ④) часть электронов может быть захвачена ловушками В (путь ①) и А по пути ⑤). Это вполне естественный для кристаллофосфоров процесс излучения и передачи энергии при комнатной температуре.

С повышением температуры под действием тепловой энергии «накопленные» в ловушках электроны могут высвободиться из них по пути ⑥, захватываться на уровни ${}^2\text{E}$ ионов Mn^{4+} , которые испускают фотоны при переходе на уровень энергии основного состояния. Чем выше температура, тем больше электронов будет высвободиться по пути ⑥ пока ловушки А не опустошатся. Следует отметить, что более высокие температуры приведут к усилению безызлучательных переходов (путь ① на рисунке 5.7b), поэтому после 125 °С

начинают преобладать процессы тушения и интенсивность излучения быстро уменьшается с ростом температуры.

На рисунке 5.7g, представлены измеренные при разных температурах кинетики затухания люминесценции Mn^{4+} в $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$, анализ которых показывает, что время затухания τ увеличивается от 3,65 мс при 25 °С до 4,08 мс при 75 °С, а затем уменьшается до 3.63 мс при 150 °С (рисунок 5.7h). Этот результат качественно свидетельствует о возможности существования процесса переноса электронов с уровня ловушки на уровень возбужденного состояния Mn^{4+} с помощью тепловой энергии. Отметим, что время затухания уменьшается при температурах выше 75°С, но процессы тушения фотолюминесценции все еще наблюдается. Это означает, что тепловые возмущения ускоряют захват и высвобождение электронов и это превалирует над процессами тушения в исследованном температурном диапазоне.



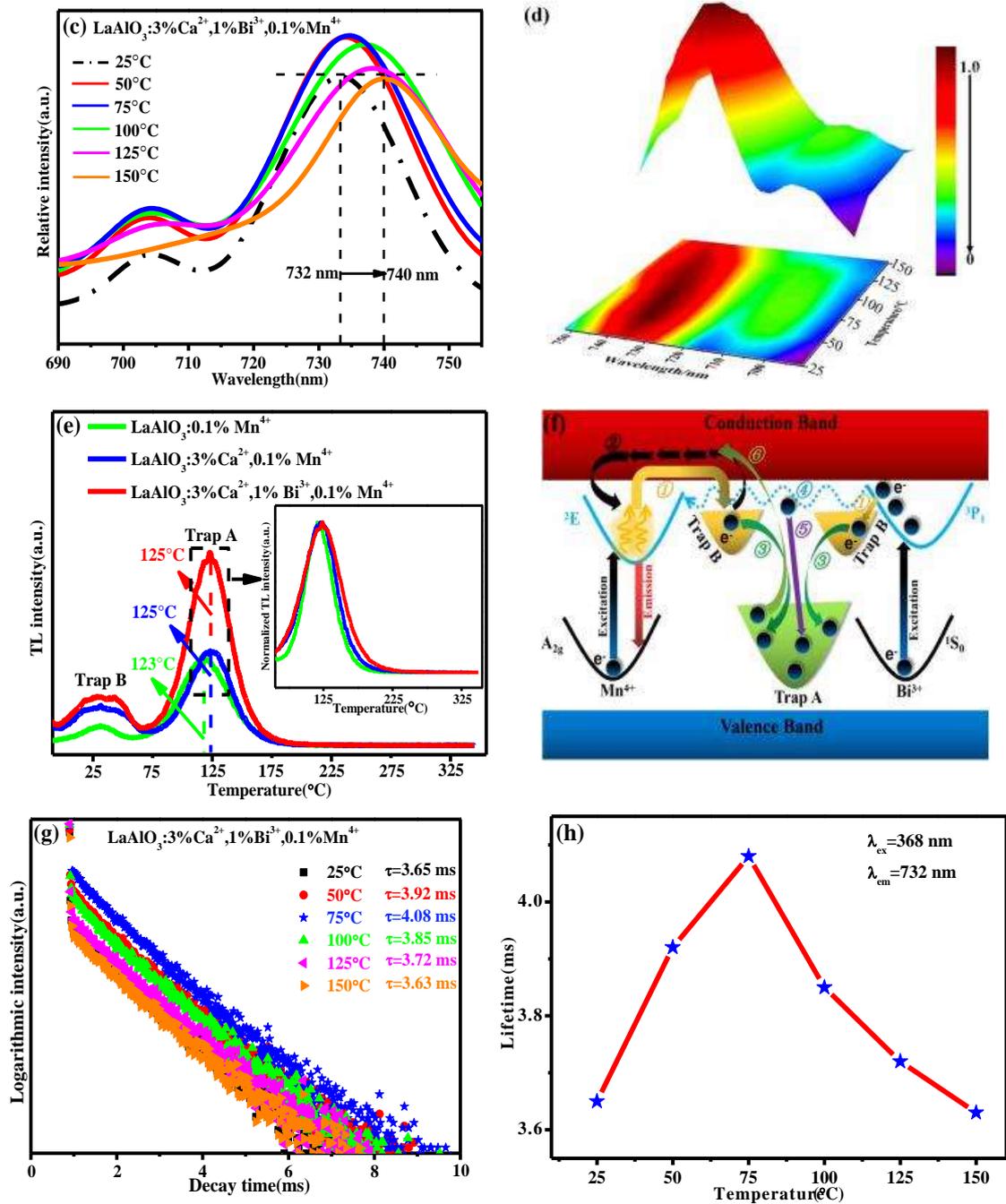


Рисунок 5.7 - Зависимость интенсивности свечения от температуры люминофоров $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3: 3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0.6\%, 0.8\%$ и 1.0%) при возбуждении $\lambda = 368$ нм (a); энергетический состояния ионов Mn^{4+} в конфигурационных координатах (b); спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ при возбуждении 368 нм при разных температурах (c); псевдоцветовая карта, полученная из спектров ФЛ $\text{LaAlO}_3: 3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ в диапазоне 25-150°C (d); кривые термолуминесценции

$\text{LaAlO}_3:0.1\% \text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}$, $0.1\% \text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}$, $1\% \text{Bi}^{3+}$, $0.1\% \text{Mn}^{4+}$ в диапазоне 0-340°C, на вставке нормализованный спектр в диапазоне 75-340 °C (e); схематическое изображение механизма термически усиленной люминесценции в $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ люминофоре (f); кинетики затухания люминесценции люминофора $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ при разных температурах (g); Температурная зависимость времени затухания в $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ (h).

5.1.5. Люминесценция $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ и спектры поглощения растений

Сходство спектра. Важную роль играют фоторецепторы, которые обратимо включают и выключают определенные процессы в растениях при возбуждении в красной (P_R , 660 nm) и дальней красной (P_{FR} , 730 nm) областях спектра. Они влияют на все жизненные циклы растения от прорастания семян до цветения, плодоношения и старения. Спектры поглощения этих фоторецепторов показаны на рисунке 5.8а. Включение и контроль процессов в растениях в реальных условиях осуществляется изменением спектрального состава излучения в области поглощения фоторецепторами 660 нм и 730 нм, которое позволяет возбуждать либо P_{FR} либо P_R . Поэтому, идеальным для данных целей дальний красный люминофор должен не только соответствовать спектру P_{FR} , но также иметь меньшее перекрытие со спектром P_R . Как было отмечено выше, максимум полосы излучения люминофора $\text{LaAlO}_3:3\% \text{Ca}^{2+}, 1\% \text{Bi}^{3+}, 0.1\% \text{Mn}^{4+}$ расположен при 732 нм и это близко к спектру поглощения фоторецептора P_{FR} .

Чтобы количественно определить степень перекрытия спектров излучения

синтезированного люминофора и спектров поглощения фоторецептора P_{FR} (степень сходства) использовалась методика, описанная в разделе 4.1.5. по [154]. Как оказалось, степень перекрытия (сходства) спектра поглощения P_{FR} и спектра излучения $LaAlO_3:3\%Ca^{2+},1\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$ составляет всего 14%, но еще в меньшей степени перекрывается излучение люминофора со спектром поглощения фоторецептора P_R (рисунок 5.8b). Это обстоятельство говорит о том, что $LaAlO_3:3\%Ca^{2+},1\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$ можно рассматривать как идеальный кандидат в качестве люминофора для точного регулирования процессами роста растений путем возбуждения фитохрома P_{FR} .

Изготовленный с таким люминофором фитосветодиод имеет световую отдачу 0,15 Лм/Вт и координаты цветности CIE (0,7316, 0,2659). Низкая световая отдача обусловлена тем, что спектр излучения светодиода находится за пределами спектральной области чувствительности глаза [172]. Однако растения чувствительны к дальнему красному свету.

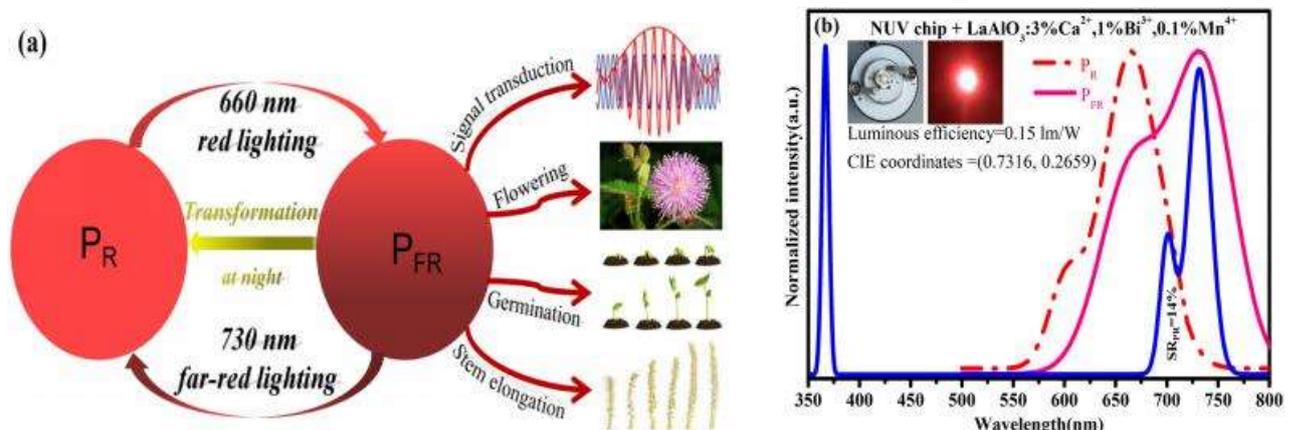


Рисунок 5.8 - Схема взаимной трансформации P_{FR} и P_R (a) и спектры поглощения

P_{FR} и P_R и излучения ФСД с люминофором $LaAlO_3:3\%Ca^{2+},1\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$

5.2. Выводы по главе 5

1. Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены однофазные бездефектные люминофоры с хорошими морфологическими и структурными параметрами при легировании LaAlO_3 ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} .

2. Установлено, что закономерности изменения структуры решетки, фазового состава, люминесцентных свойств, механизмы переноса энергии и тушения люминесценции при легировании LaAlO_3 ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} подобны таковым для $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$. Ионы Ca^{2+} и Bi^{3+} существенно улучшают светоизлучающие свойства ионов Mn^{4+} и повышают их термо- и влагостойкость. Это открывает новый перспективный способ улучшения люминесцентных характеристик оксидных люминофоров, активированных Mn^{4+} .

3. Наивысшими излучательными свойствами и высокой термической стабильностью обладает люминофор состава $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$. Он является самым эффективным среди излучающих дальний красный свет. Внутренняя квантовая эффективность равна 89.3%, а температурное тушение люминесценции отсутствует даже при 150 °С.

4. Ионы Bi^{3+} в матрице $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ эффективно передает энергию Mn^{4+} , так что сами не излучают, а также замедляют процесс температурного тушения свечения при температурах 25-150 °С, который впервые обнаружен в люминофоре перовскитного типа.

5. Излучательные характеристики люминофора состава $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ в красной области достаточно хорошо совпадают с абсорбционными свойствами фитохромного P_{FR} рецептора, слабо перекрывается

со спектром поглощения фитохрома P_R . Поэтому синтезированный люминофор в наибольшей степени подходит для селективного возбуждения фитохрома P_{FR} в системах оптического управления фотосинтетическими процессами в растениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны и исследованы три высокоэффективных люминофора, излучающих в красной области спектра, на основе фосфоров $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ при легировании ионами K^+ и $(\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+})$, соответственно, которые имеют перспективы практического применения в качестве преобразователей излучения в светодиодах для освещения или облучения растений.

2. Легирование ионами K^+ фосфора $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ повышает эффективность замены Ti^{4+} на Mn^{4+} на стадии синтеза, то есть увеличивает концентрацию Mn^{4+} в конечном продукте, подавляет концентрационное тушение люминесценции Mn^{4+} за счет изменения расстояний между ионами, создает благоприятные для излучения параметры кристаллического поля вокруг центра свечения, увеличивает размер частиц люминофора. Это приводит к увеличению интенсивности активаторного свечения, повышению термо- и влагостойкости синтезированных люминофоров. Оптимальный состав люминофора: $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$

3. Совместное легирование $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} приводит к созданию однофазных бездефектных люминофоров с хорошими морфологическими и структурными параметрами и полосами излучения обоих активаторов (419 нм, 643 и 669 нм) при возбуждении с $\lambda = 370$ нм. Спектр излучения люминофора регулируется изменением концентраций Bi^{3+} и Mn^{4+} , и может на 88,5% соответствовать спектру поглощения хлорофилла **a** и на 90.6%

совместному спектру поглощения хлорофилла **а** и хлорофилла **в**.

4. Введение ионов Ca^{2+} и Bi^{3+} в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ значительно увеличивает интенсивность свечения ионов Mn^{4+} в результате синергетического действия, повышает термо- и влагостойкость люминесценции. Ca^{2+} обеспечивает компенсацию заряда, изменяет параметры решетки, создает оптимальное кристаллическое поле для Mn^{4+} в октаэдре $[\text{MnO}_6]^{2-}$, препятствует концентрационному тушению люминесценции. Bi^{3+} работает как сенсibilизатор с высокой эффективностью передачи энергии возбуждения ионам Mn^{4+} из-за перекрытия полосы излучения с полосой возбуждения Mn^{4+} , повышает эффективности поглощение фотонов, возбуждающих люминофор; Bi^{3+} работает как сенсibilизатор с высокой эффективностью передачи энергии возбуждения ионам Mn^{4+} , повышает термостойкость свечения за счет создания ловушек, участвующих в люминесценции при высоких температурах.

В люминофоре оптимального состава $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ до $150\text{ }^\circ\text{C}$ отсутствует температурное тушения, а ВКЭ равен 89.3%.

5. Процессы описывающие влияние ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} при их совместном легировании в матрицу LaAlO_3 полностью аналогичны таковым для люминофора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$. Это говорит об универсальности подхода к подбору соактиваторов Mn^{4+} в оксидных фосфатах, обеспечивающих высокие эксплуатационные параметры и характеристики люминофоров.

Оптимальный состав «красного» люминофора на основе LaAlO_3 : $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$. Поскольку в нем отсутствует излучение Bi^{3+} то для создания ФСД с широкой областью возбуждения фотосинтетических

процессов он может применяться только в сочетании с другими люминофорами. Однако он идеально подходит для селективного возбуждения фитохрома P_{FR} , так как излучает только в области ~ 730 нм.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СЭМ (SEM) – Сканирующий электронный микроскоп

УФ – Ультрафиолетовое излучение

СД – Светодиод

БСД – Белый светодиод

ФСД – Фитосветодиод

ФЛ – Фотолюминесценция

ФЛВ – Возбуждение фотолюминесценции

ВКЭ – Внутренняя квантовая эффективность

ВнКЭ – Внешняя квантовая эффективность

R_{FR} – Дальний красный свет поглощает фитохром

R_R – Фитохром поглощения красного света

ТГ – Термическое тушение

ПЭМВР-просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 李钊. LED 植物照明灯具在植物工厂照明领域的应用及展望 / 李钊, 蔡婕 // 科技视界. – 2014. – Vol 26. – P. 286 – 286.
2. Eichholzer, M. Compounds and cancer risk: a review of the epidemiologic evidence / M. Eichholzer, F. Gutzwiller, D. N. Nitrites, N. Nitroso // Nutrition Reviews. – 1998. – Vol 56. – P. 95 – 96.
3. Kozai, T. Innovation in agriculture: Plant factories with artificial light / T. Kozai // APO News. – 2013. – Vol 43. – № 1. – P. 2 – 3.
4. Kozai, T. Plant factory in Japan—current situation and perspectives / T. Kozai // Chronica Horticulturae. – 2013. – Vol 53. – № 2. – P. 8 – 11.
5. Nishimura, M. Analysis of electric energy consumption and its cost for a closed-type transplant production system / M. Nishimura, T. Kozai, C. Kubota // Shokubutsu Kojo Gakkaishi. – 2001. – Vol 13. – № 3. – P. 204 – 209.
6. Morrow, R. C. LED lighting in horticulture / R. C. Morrow // HortScience. – 2008. – Vol 43. – № 7. – P. 1947 – 1950.
7. 胡阳. 光强和光质对植物生长发育的影响 / 胡阳, 江莎, 李洁 // 内蒙古农业大学学报(自然科学版). – 2009. – Vol 30. – № 4. – P. 296 – 303.
8. 刘晓英. 植物照明的研究和应用现状及发展策 / 刘晓英, 徐志刚, 焦学磊 // 照明工程学报. // – 2013. – Vol 4. – P. 1 – 7.
9. Taguchi, T. "The Light for the 21st century" national project based on white light-emitting diode(LED) lighting technology / T. Taguchi // Transactions of the

institute of electronics information & communication engineers C. – 2001. – Vol 84. – P. 1040 – 1049.

10. Кульчин, Ю. Н. Регулирующее действие света на растения / Ю. Н. Кульчин, Д. О. Гольцова, Е. П. Субботин. // Фотоника. – 2020. – № 2. – 14 Т.

11. Charles, B. Accuracy of quantum sensors measuring yield photon flux and photosynthetic photon flux / B. Charles, T. Theodore, S. John // HortScience. – 1993. – Vol 28. – № 32. – P. 1197 – 1200.

12. McCree, K. J. The action spectrum, absorptance and quantum yield of photosynthesis in crop plants / K. J. McCree // Agricultural Meteorology. – 1971. – Vol 9. – P. 191 – 216.

13. Kevin, R. C. Photobiological interactions of blue light and photosynthetic photon flux: effects of monochromatic and broad-spectrum light sources / R. C. Kevin, M. C. Snowden, B. Bruce // Photochemistry and Photobiology. – 2014. – Vol 9. – № 3. – P. 574 – 584.

14. Schubert, E. F. Solid-state light sources getting smart / E. F. Schubert, J. K. Kim // Science. – 2005. – Vol 308. – № 5726. – P. 1274 – 1278.

15. Adachi, C. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device / C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol 90. – № 10. – P. 5048 – 5051.

16. 魏灵玲. LED 在植物工厂中的研究现状与应用前景 / 魏灵玲, 杨其长, 刘水丽 // 中国农学通报. – 2007. – Vol 23. – № 11. – P. 408 – 411.

17. Баев, В. И. Практикум по электрическому освещению и облучению / В. И. Баев – М.: Колос С, – 2008. – 191 с.

18. Большина, Н. П. Оценка эффективности металгалогенных ламп при выращивании овощных и цветочных культур защищенного грунта / Н. П. Большина, Е. М. Фомин, А. В. Невский. Применение оптических излучателей в с.х. Саранск, – 1985. – 65 – 68 с.
19. Валеев, Р. А. Кондратьева Н. П. Возможность регулирования спектрального состава светодиодных облучательных установок при помощи микроконтроллеров / Р. А. Валеев, Н. П. Кондратьева. Материалы международной научно-практической конференции «Научное обеспечение АПК. Итоги и перспективы». Том 2. Ижевск: ФГБОУ ИЖГСХА, – 2013. – 53 – 56 с.
20. Вовденко, К. П. Исследование изменения спектрального излучения аграрного светодиодного светильника в зависимости от изменения температуры окружающей среды / К. П. Вовденко // Аспекты современной науки. – 2012, № 2. – С. 6 – 10.
21. Гладин, Д. В. Использование светодиодных технологий в сельском хозяйстве / Д. В. Гладин // Полупроводниковая светотехника. – 2012. – № 2. – С.60 – 65.
22. Yoshida, H. Effects of varying light quality from single-peak blue and red light-emitting diodes during nursery period on flowering, photosynthesis, growth, and fruit yield of everbearing strawberry / H. Yoshida, D. Mizuta, N. Fukuda // Plant Biotechnology. – 2016. – Vol 33. – P. 267 – 276.
23. Lee, H. I. Utilization efficiencies of electric energy and photosynthetically active radiation of lettuce grown under red LED, blue LED and fluorescent lamps with different photoperiods / H. I. Lee, Y. H. Kim // Journal of Biosystems Engineering. – 2013, – Vol 38. – № 4. – P. 279 – 286.

24. Muneer, S. Influence of green, red and blue light emitting diodes on multiprotein complex proteins and photosynthetic activity under different light intensities in lettuce leaves (*Lactuca sativa* L.) / S. Muneer, E. J. Kim // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2014. – Vol 15. – P. 4657 – 4670.
25. Son, K. H. Leaf shape, growth, and antioxidant phenolic compounds of two lettuce cultivars grown under various combinations of blue and red light-emitting diodes / K. H. Son, M. M. Oh // *Hortscience*. – 2013. – Vol 48. – P. 988 – 995.
26. Kang, J. H. Light intensity and photoperiod influence the growth and development of hydroponically grown leaf lettuce in a closed-type plant factory system / J. H. Kang, S. K. Kumar, S. L. S Atulba // *Hort. Environ. Biotechnol.* – 2013. – Vol 54. – № 6. – P. 501 – 509.
27. Тихомиров, А. А. Светокультура растений: биофизические и биотехнологические основы / А. А. Тихомиров, В. П. Шарупич, Г. М. Лисовский // – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – 213 с.
28. Nakamura, S. P. High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes / S. P. Nakamura, M. Senoh, M. Takashi // *The Japan Society of Applied Physics*. –1993. – Vol 62. – P. 2390 – 2392.
29. Rammohan, A. A Review on effect of thermal factors on performance of high power light emitting diode (HPLED) / A. Rammohan // *Journal of Engineering Science and Technology Review*. – 2016. – Vol 4. – P. 165 – 176.
30. Накамура, Ш. История изобретения эффективных синих светодиодов на основе InGaN / Ш. Накамура // *УФН*. – 2016. – С.524–536.
31. Vipradas, A. A parametric study of a typical high power LED package to enhance

overall thermal performance / A. Vipradas, A. Takawale, S.Tripathi, V. Swakul, A. Kaisare, S. Tonari // IEEE. – 2012. – P. 308 – 313.

32. Душутин, Н. К. Из истории физики конденсированного состояния: учебное пособие / Н.К. Душутин, А.Ю.Моховиков. – Иркутск, 2013. – 302 с.

33. Giovanni, V. Efficiency droop in InGaN/GaN blue light-emitting diodes: Physical mechanisms and remedies / V. Giovanni, S. Davide, M. Matteo, B. Francesco, G. Michele // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol 114. – P. 071101.

34. Социн, Н. П. Светодиоды “теплого” белого свечения на основе р-п-гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN, покрытых люминофорами из иттрий-гадолиниевых гранатов / Н. П. Социн, Н. А. Гальчина, Л. М. Коган, С. С. Широков, А. Э. Юнович // Физика и техника полупроводников. – 2009. –Т.43. – С.700 –704.

35. Коган, Л. М. Спектры излучения осветителей белого свечения и осветители на их основе / Л. М. Коган, Н. А. Гальчина, И. Т. Рассохин, Н. П. Социн, М. Г. Варешкин, А. Э. Юнович // Светотехника. – 2005. –№ 1. – С. 15 – 17.

36. Юнович, А. Э. Исследования и разработки светодиодов в мире и возможности развития светодиодной промышленности в России / А. Э. Юнович // Светотехника. – 2007. – № 6. – С. 13 – 17.

37. Аладов, А. В. О современных мощных светодиодах и их светотехническом применении / А. В. Аладов, Е. Д. Васильева, А. Л. Закгейм, Г. В. Иткинсон, В. В. Лундин, М. Н. Мизеров, В. М. Устинов, А. Ф. Цацульников // Светотехника. – 2010. – № 3. – С. 8 – 16.

38. Jaehee, C. White light-emitting diodes: History, progress and future / C. Jaehee, J. H.

Park, J. K. Kim, E. F. Schubert // Laser Photonics Rev. – 2017. – Vol 11. – P. 1600147 (1-7).

39. Ye, S. Phosphors in phosphors-converted white lighting emitting diodes: recent Advancement in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol 71. – P. 1 – 34.

40. Bogus, K. Photoelectric properties of silicon photodetectors for light and radiation measurements / K. Bogus // Digestive & Liver Disease. – 2012, – Vol 44. – № 12. – P. S14.

41. McCree, K. J. The action spectrum, absorptance and quantum yield of photosynthesis in crop plants / K. J. McCree // Agricultural Meteorology. – 1971, – Vol 9. – № 71. – P.191 – 216.

42. 高鸿磊. 植物生长与光照的关系 / 高鸿磊, 诸定昌 // 灯与照明. – 2005, – Vol 29. – № 4. – P.1 – 4.

43. 高鸿磊. 光与生物:植物生长与光照的关系 / 高鸿磊 // 中国照明电器光源灯具文摘. – 2006, – № 4. – P. 20.

44. 张振文. 葡萄开花期光合作用光补偿点和光饱和点的研究 / 张振文, 张保玉, 童海峰 // 西北林学院学报. – 2010, – Vol 25. – № 1. – P. 24 – 29.

45. Li, Z. M. Design and optimization of LED assemble LED light source used for plant light supplement in greenhouse / Z. M. Li, Y. U. Hui, J. W. Ji // 浙江农业学报. – 2015, – Vol 27. – № 3. – P. 454 – 459.

46. 王成章. 不同光周期条件下 PhyB 和 ABA 对不同苜蓿品种的休眠性调控 / 王成章, 韩锦峰, 胡喜峰 // 草业学报. – 2006, – Vol 15. – № 6. – P. 56 – 63.

47. Zhang, Z. W. Photosynthetic LCP and LSP of different grapevine cultivars / Z. W. Zhang, B. Y. Zhang, H. F. Tong // Journal of northwest forestry university. – 2010, – Vol 25. – № 1. – P. 24 – 29.
48. 孙爽. 解读植物培育人工照明光谱与植物需求效率 / 孙爽 // 光源与照明. – 2014, – № 3. – P. 12 – 16.
49. Hu, Y. Photosynthetically supplemental lighting for vegetable crop production with super-bright laser diode / Y. Hu // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. – 2007. – Vol 2. – P. 6456.
50. Tanaka, T. p - type conduction in Mg - doped GaN and $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}$ grown by metalorganic vapor phase epitaxy / T. Tanaka, A. Watanabe, H. Amano // Applied Physics Letters, – 1994, – Vol 65. – № 5. – P. 593 – 594.
51. Qian, L. Effects of supplemental light quality on growth and phytochemicals of baby leaf lettuce / L. Qian, C. Kubota // Environmental & Experimental Botany. – 2009, – Vol 67. – № 1. – P. 59 – 64.
52. Kobayashi, K. Light-Emitting Diodes (LEDs) for Miniature Hydroponic Lettuce / K. Kobayashi, T. Amore, M. Lazaro // Optics & Photonics Journal. – 2013, – Vol 3. – № 1. – P. 74 – 77.
53. Liu, J. A new luminescent material: $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ / J. Liu, J. Y. Sun, C. S. Shi // Materials Letters. – 2006, – Vol 60. – P. 2830.
54. Ekambaram, S. Combustion synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} activated cheap red phosphors / S. Ekambaram, M. Maaza // Journal of Alloys and Compounds. – 2005, – Vol 395. – P. 132 – 134.
55. Huang, J. L. Promising red phosphors $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} for LED solid-state

- lighting application / J. L. Huang, L. Y. Zhou, Z. P. Liang, F. Z. Gong // – 2010, – Vol 28. – № 3. – P. 356 – 360.
56. Cannas, C. Nanocrystalline luminescent Eu-doped Y_2SiO_5 prepared by sol-gel technique / C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu // *Optical Materials*. – 2005, – Vol 27. – № 9. – P. 1506.
57. Chen, I. C. Sol-gel synthesis and the effect of boron addition on the phosphorescent properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ phosphors / I. C. Chen, T. M. Chen // *Journal of Materials Research*. – 2001, – Vol 16. – № 3. – P. 644.
58. Bi, F. Electrospinning preparation and photoluminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ nanostructures / F. Bi, X. T. Dong, J. X. Wang, G. X. Liu // *Luminescence*. – 2015, – Vol 30. – № 6. – P. 751– 759.
59. Pang, M. L. Luminescent properties of $Gd_2Ti_2O_7:Eu^{3+}$ phosphor films prepared by sol-gel process / M. L. Pang, J. Lin, J. Fu, Z. Y. Cheng // *Materials Research Bulletin*. – 2004, – Vol 39. – № 11. – P. 1607– 1614.
60. Dorenbos, P. Mechanism of persistent luminescence in $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+};Dy^{3+}$ / P. Dorenbos // *Physica Status Solidi*. – 2005, – Vol 242. – № 1. – P. R7– R9.
61. 李晓云. 铝酸锶系长余辉发光粉的制备及其光学性能 / 李晓云, 陆天长, 梁爽 // *南京化工大学学报*. – 2001, – Vol 23. – № 2. – P. 32.
62. Xiu, Z. L. Luminescence properties of $Sr_5(PO_4)_3Cl:Ni^{2+}$ nanocrystals / Z. L. Xiu, M. K. Lu, S. W. Liu // *Materials Letters*. – 2006, – Vol 60. – № 29. – P. 3514.
63. Riwotzki, K. Colloidal $YVO_4:Eu$ and $YP_{0.95}V_{0.05}O_4:Eu$ nanoparticles: luminescence and energy reansfer process / K. Riwotzki, M. Haase // *Journal of Phycics Chemistry B*. – 2001, – Vol 105. – № 51. – P. 12709.

64. Fujishihiro, Y. S. Synthesis of monodispersed LaPO_4 particles using the hydrothermal reaction of an $\text{La}(\text{edta})$ -chelate precursor and phosphate ions / Y. S. Fujishihiro, H. Ito, T. Sato // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997, – Vol 252. – № 5. – P. 103.
65. Kingsley, J. J. Combustion synthesis of fine particle rare earth orthoaluminates and yttrium aluminum garnet / J. J. Kingsley, K. Suresh, K. C. Patii // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990, – Vol 2. – P. 435.
66. Sardhi, M. P. Photoluminescence studies on Eu^{2+} -activated $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ - a potential orange-yellow phosphor for solid-state lighting / M. P. Sardhi, U. V. Varadaraju // *Chemistry of Material*. – 2006, – Vol 18. – P. 5267.
67. Nakajima, T. Plant habitat-conscious white light emission of Dy^{3+} in whitlockite-like phosphates: reduced photosynthesis and inhibition of bloom impediment / T. Nakajima, T. Tsuchiya // *Acs Applied Materials Interfaces*. – 2015, – Vol 7. – P. 21398 – 21407.
68. Xiang, J. M. Enhancement of red emission and site analysis in Eu^{2+} doped new-type structure $\text{Ba}_3\text{CaK}(\text{PO}_4)_3$ for plant growth white LED / J. M. Xiang, J. M. Zheng, Z. W. Zhou, H. Suo, X. Q. Zhao, X. J. Zhou, N. M. Zhang, M. S. Molokeev, C. F. Guo // *Chemical Engineering Journal*. – 2019, – Vol 356. – P. 236 – 244.
69. Chen, J. Y. Site-dependent luminescence and thermal stability of Eu^{2+} doped fluorophosphate toward white LED for plant growth / J. Y. Chen, N. M. Zhang, C. F. Guo, F. J. Pan, X. J. Zhou, H. Suo, X. Q. Zhao, E. M. Goldys // *Acs Applied Materials Interfaces*. – 2016, – Vol 8. – P. 20856 – 20864.
70. P. Pattison, J. Tsao, G. Brainard, B. Bugbee. LED for photons, physiology and food// *Nature*. – 2018, – Vol.563. – P. 493 – 500.

71. J. Liang, L.L. Sun, B. Devakumar, S.Y. Wang, Q. Sun, H. Guo, B. Li, X.Y. Huang. Novel Mn^{4+} -activated LiLaMgWO_6 far-red emitting phosphors: high photoluminescence efficiency, good thermal stability, and potential applications in plant cultivation LED // RSC Advances. – 2018, – Vol.8. – P. 27144 – 27151.
72. Long, J. Q. Strongly enhanced luminescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor by co-doping B^{3+} and Na^+ ions with red emission for plant growth LED / J. Q. Long, X. Y. Yuan, C. Y. Ma, M. M. Du, X. L. Ma, Z. C. Wen, R. Ma, Y. Z. Wang, Y. G. Cao // RSC Advances. – 2018, – Vol 8. – P. 1469 – 1476.
73. Wu, C. Q. Preparation, structural and photoluminescence characteristics of novel red emitting $\text{Mg}_7\text{Ga}_2\text{GeO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor / C. Q. Wu, J. J. Li, H. Xu // Journal Alloys Compounds. – 2015, – Vol 646. – P. 734 – 740.
74. Cao, R. P. Photoluminescence properties of red-emitting $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for solid-state lighting / R. P. Cao, X. Liu, K. L. Bai, T. Chen, S. L. Guo // Journal Luminescence. – 2018, – Vol 197. – P. 169 – 174.
75. Zhu, H. M. Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes / H. M. Zhu, C. C. Lin, W. Q. Luo, S. T. Shu // Nature Communication. – 2014, – Vol 5. – P. 1 – 10.
76. Brik, M. G. Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect / M. G. Brik, S. J. Camardello, A. M. Srivastava // ECS Journal Solid State Science Technology. – 2015, – Vol 4. – P. R39 – R43.
77. Chen, D. Q. A dual-functional upconversion core@shell nanostructure for white-light-emission and temperature sensing / D. Q. Chen, Y. Zhou, W. Xu, J. S. Zhong // Journal Materials Chemistry C. – 2016, – Vol 4. – P. 1704 – 1712.

78. Xi, L. Mn^{4+} doped $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ micro-crystal phosphors: synthesis through ion exchange at room temperature and their photoluminescence properties / L. Xi, Y. Pan, S. Huang, G. Liu // RSC Advances. – 2016, – Vol 80. – № 6. – P. 76251 – 76258.
79. Xi, L. Room-temperature synthesis and optimized photoluminescence of a novel red phosphor $\text{NaKSnF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for application in warm WLED / L. Xi, Y. Pan, M. Zhu, H. Lian, J. Lin // Journal of Materials Chemistry C. – 2017, – Vol 36. – № 5. – P. 9255 – 9263.
80. Zhu, Y. Photoluminescence properties of a novel red fluoride $\text{K}_2\text{LiGaF}_6:\text{Mn}^{4+}$ nanophosphor / Y. Zhu, J. Yu, Y. Liu, M.G. Brik // RSC Advances. – 2017, – Vol 49. – № 7. – P. 30588 – 30593.
81. Wu, W. L. High color rendering index of $\text{Rb}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for light-emitting diodes / W. L. Wu, M. H. Fang, W. Zhou, T. Lesniewski, S. Mahlik // Chemistry of Materials. – 2017, – Vol 29. – № 3. – P. 935 – 939.
82. Han, T. $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as reactant for synthesizing highly efficient red emitting $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors by a modified cation exchange approach / T. Han, J. Wang, T. Lang, M. Tu // Materials Chemistry and Physics. – 2016, – Vol 183. – P. 230 – 237.
83. Jansen, T. Red emitting $\text{K}_2\text{NbF}_7:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{K}_2\text{TaF}_7:\text{Mn}^{4+}$ for warm-white LED applications / T. Jansen, F. Baur, T. Jüstel // Journal of Luminescence. – 2017, – Vol 192. – P. 644 – 652.
84. Tang, F. A set of manganese ion activated fluoride phosphors ($\text{A}_2\text{BF}_6:\text{Mn}^{4+}$, A = K, Na, B = Si, Ge, Ti): synthesis below 0 °C and efficient room-temperature

photoluminescence / F. Tang, Z. Su, H. Ye, M. Wang, X. Lan // Journal of Materials Chemistry C. – 2016, – Vol 40. – № 4. – P. 9561 – 9568.

85. Hoshino, R. Structural change induced by thermal annealing of red-light-emitting $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ hexahydrate phosphor / R. Hoshino, T. Nakamura, S. Adachi // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016, – Vol 55. – № 5. – P. 052601.

86. Kubus, M. Synthesis and luminescent properties of red-emitting phosphors: $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ doped with Mn^{4+} / M. Kubus, D. Enseling, T. Jüstel, H. J. Meyer // Journal of Luminescence. – 2013, – Vol 137. – P. 88 – 92.

87. Zhong, J. S. Synthesis and optical performance of a new red-emitting $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for warm white-light-emitting diodes / J. S. Zhong, D. Q. Chen, X. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2016, – Vol 662. – P. 232 – 239.

88. Zhou, Y. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for LED backlighting / Y. Zhou, Z. Qiang, L. Yong, Z. Wang, Y. Hui, W. Qin // Materials Research Bulletin. – 2015, – Vol 73. – P. 14 – 20.

89. Song, E. Highly efficient and thermally stable $\text{K}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for ultra-high-performance warm white light-emitting diodes / E. Song, J. Wang, J. Shi, T. Deng, S. Ye, M. Peng // ACS Appl Mater Interfaces. – 2017, – Vol 10. – № 9. – P. 8805 – 8812.

90. Song, E. H. Room-temperature synthesis and warm-white LED applications of Mn^{4+} ion doped fluoroaluminate red phosphor $\text{Na}_3\text{AlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ / E. H. Song, J. Q. Wang, S. Ye, X. F. Jiang // Journal of Materials Chemistry C. – 2016, – Vol 13. – № 4. – P. 2480 – 2487.

91. Deng, T. T. Tailoring photoluminescence stability in double perovskite red phosphors $A_2BAIF_6:Mn^{4+}$ (A=Rb, Cs; B=K, Rb) via neighboring-cation modulation / T. Deng, E. H. Song, Y. Y. Zhou, L. Y. Wang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017, – Vol 5. – № 47. – P. 12422 – 12429.
92. Wang, L. Y. Luminescence properties and warm white LED application of a ternary-alkaline fluoride red phosphor $K_2NaAlF_6:Mn^{4+}$ / L. Y. Wang, E. H. Song, T. T. Deng, Y. Y. Zhou // *Dalton Transactions*. – 2017, – Vol 46. – № 30. – P. 9925 – 9933.
93. Pan, Y. A facile route to $BaSiF_6:Mn^{4+}$ phosphor with intense red emission and its humidity stability / Y. Pan, Z. Chen, X. Jiang, S. Huang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016, – Vol 99. – № 9. – P. 3008 – 3014.
94. Mo, G. Deep red $BaTiF_6:Mn^{4+}$ phosphor: synthesis, optical properties and application for warm WLED devices / G. Mo, W. Wang, K. Wang, G. Wen, M. Zhu, J. Wang // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017, – Vol 28. – № 11. – P. 8155 – 8159.
95. Zhong, J. S. Tunable optical properties and enhanced thermal quenching of non-rare-earth double-perovskite $(Ba_{1-x}Sr_x)_2YSbO_6:Mn^{4+}$ red phosphors based on composition modulation / J. S. Zhong, D. Q. Chen, S. Yuan, M. J. Liu // *Inorganic Chemistry*. – 2018, – Vol 57. – P. 8978 – 8987.
96. Li, P. F. Tuning Mn^{4+} red photoluminescence in $(K,Rb)_2Ge_4O_9:Mn^{4+}$ solid solutions by partial alkali substitution / P. F. Li, L. Wondraczek, M. Y. Peng, Q. Y. Zhang // *Journal of American Ceramic Society*. – 2016, – Vol 99. – P. 3376 – 3381.
97. Wu, Y. B. A high-performance non-rare-earth deep-red-emitting $Ca_{14-x}Sr_xZn_6Al_{10}O_{35}:Mn^{4+}$ phosphor for high-power plant growth LED / Y. B. Wu, Y. X.

Zhuang, Y. Lv, K. B. Ruan, R. J. Xie // *Journal of Alloys Compounds*. – 2019, – Vol 781. – P. 702 – 709.

98. Park, J. Y. Deep red-emitting $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ phosphors for WLED applications / J. Y. Park, J. S. Joo, H. K. Yang // *Journal of Alloys Compounds*. – 2017, – Vol 714. – P. 390 – 396.

99. Fu, A. J. Preparation and optical properties of a novel double-perovskite phosphor, $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$, for light-emitting diodes / A. J. Fu, C. Y. Zhou, Q. Chen // *Ceramic International*. – 2017, – Vol 43. – P. 6353 – 6362.

100. Cao, R. P. Synthesis and luminescence characteristics of novel red-emitting $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8:\text{Mn}^{4+}$ phosphor / R. P. Cao, Y. J. Ye, Q. Y. Peng // *Dyes Pigments*. – 2017, – Vol 146. – P. 14 – 19.

101. Sasaki, T. Photoluminescence properties of the magnetoplumbite-type $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ and spinel-type $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ / T. Sasaki, J. Fukushima // *Materials Science Forum*. – 2016, – Vol 868. – P. 73 – 78.

102. Fu, A. J. $\text{Ba}_2\text{YNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ -based red phosphor for warm white light-emitting diodes (WLEDs): Photoluminescent and thermal characteristics / A. J. Fu, Q. Pang, H. Yang, L. Y. Zhou // *Optical Materials*. – 2017, – Vol 70. – P.144 – 152.

103. Zhang, S. A. Photoluminescence spectroscopies and temperature-dependent luminescence of Mn^{4+} in BaGe_4O_9 phosphor / S. A. Zhang, Y. H. Hu // *Journal of Luminescence*. – 2016, – Vol 177. – P. 394 – 401.

104. Sun, Q. Synthesis and photoluminescence properties of novel far-red-emitting $\text{BaLaMgNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors for plant growth LEDs / Q. Sun, S. Y. Wang, B. Devakumar // *RSC Advances*. – 2018, – Vol 8. – P. 28538 – 28545.

105. Wang, B. Non-rare-earth $\text{BaMgAl}_{10-2x}\text{O}_{17}:x\text{Mn}^{4+},x\text{Mg}^{2+}$: a narrow-band red phosphor for high-power warm w-LED / B. Wang, H. Lin, F. Huang // *Chemistry of Materials*. – 2016, – Vol 28. – P. 3515 – 3524.
106. Sasaki, T. Synthesis and photoluminescence properties of Mn^{4+} -doped magnetoplumbite-related aluminate X-type $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ and W-type $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ red phosphors / T. Sasaki, J. Fukushima // *Ceramics International*. – 2017, – Vol 43. – P. 7147 – 7152.
107. Sun, L. L. Simultaneously enhanced far-red luminescence and thermal stability in $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{ZnO}_{10}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor via Mg^{2+} doping for plant growth lighting / L. L. Sun, B. Devakumar, J. Liang // *Journal of Alloys Compounds*. – 2019, – Vol 785. – P. 312 – 319.
108. Huang, X. Y. Finding a novel highly efficient Mn^{4+} -activated $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ far-red emitting phosphor with excellent responsiveness to phytochrome PFR: Towards indoor plant cultivation application / X. Y. Huang, H. Guo // *Dyes Pigments*. – 2018, – Vol 152. – P. 36 – 42.
109. Zhou, Z. Improved luminescence and energy transfer properties of $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Ti}^{4+}, \text{Mn}^{4+}$ deep-red emitting phosphors with high brightness for light emitting diode (LED) plant growth lighting / Z. Zhou, Y. R. Li, M. Xia // *Dalton Transactions*. – 2018, – Vol 47. – P. 13713 – 13721.
110. Zhong, Y. Enhancing quantum efficiency and tuning photoluminescence properties in far-red-emitting phosphor $\text{Ca}_{14}\text{Ga}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ based on chemical unit engineering / Y. Zhong, S. J. Gai, M. Xia, S. M. Gu // *Chemical Engineering Journal*. – 2019, – Vol 374. – P. 381 – 391.
111. Li, P. F. Temperature dependent red luminescence from a distorted Mn^{4+} site in

- CaAl₄O₇:Mn⁴⁺ / P. F. Li, M. Y. Peng, X. W. Yin // *Optical Express*. – 2013, – Vol 21. – P. 18943 – 18948.
112. Hu, J. X. Enhanced deep-red emission from Mn⁴⁺/Mg²⁺ co-doped CaGdAlO₄ phosphors for plant cultivation / J. X. Hu, T. H. Huang, Y. P. Zhang // *Dalton Transactions*. – 2019, – Vol 48. – P. 2455 – 2466.
113. Jansen, T. Composition dependent spectral shift of Mn⁴⁺ luminescence in silicate garnet hosts CaY₂M₂Al₂SiO₁₂ (M = Al, Ga, Sc) / T. Jansen, T. Jüstel, M. Kirm // *Journal of Luminescence*. – 2018, – Vol 198. – P. 314 – 319.
114. Chen, Y. Wang, A high color purity red emitting phosphor CaYAIO₄:Mn⁴⁺ for LEDs / Y. Chen, M. Wang, J. Wang // *Journal of Solid State Lighting*. – 2014, – Vol 1. – P. 15 – 23.
115. Chen, H. A novel double-perovskite Gd₂ZnTiO₆:Mn⁴⁺ red phosphor for UV-based w-LEDs: structure and luminescence properties / H. Chen, H. Lin, Q. M. Huang, F. Huang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016, – Vol 4. – P. 2374 – 2381.
116. Liao, J. Co-precipitation synthesis and luminescence properties of K₂TiF₆:Mn⁴⁺ red phosphors for warm white light-emitting diodes / J. Liao, L. Nie, L. Zhong, Q. Gu, Q. Wang // *Luminescence*. – 2016, – Vol 31. – № 3. – P. 802 – 807.
117. Zhu, H. Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes / H. Zhu, C. C. Lin, W. Luo, S. Shu // *Nature Communication*. – 2014, – Vol 5. – P. 4312.
118. Huang, W. Y. Chemical pressure control for photoluminescence of MSiAl₂O₃N₂:Ce³⁺/Eu²⁺ (M=Sr, Ba) oxynitride phosphors / W. Y. Huang, F. Yoshimura, K. Ueda // *Chemistry of Materials*. – 2014, – Vol 26. – № 6. – P. 2075 – 2085.

119. Phatak, R. Crystallographic site swapping of La^{3+} ion in $\text{BaA}'\text{LaTeO}_6$ ($\text{A}'=\text{Na, K, Rb}$) double perovskite type compounds: diffraction and photoluminescence evidence for the site swapping / R. Phatak, S. K. Gupta, K. Krishnan // Dalton Transactions. – 2014, – Vol 43. – № 8. – P. 3306 – 3312.
120. Liu, Y. NaF induced enhancement of luminous efficiency in narrow-band red-emitting $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}@\text{NaF}$ phosphors / Y. Liu, T. Wang, Z. Chen, K. Chen // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018, – Vol 29. – № 15. – P. 12536 – 12542.
121. Liu, Y. Co-precipitation synthesis and photoluminescence properties of $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$: an efficient red phosphor for warm white LEDs / Y. Liu, G. Gao, L. Huang, Y. Zhu, X. Zhang // Journal of Materials Chemistry C. – 2018, – Vol 6. – № 1. – P. 127 – 133.
122. Jiang, X. A red phosphor $\text{BaTiF}_6:\text{Mn}^{4+}$: reaction mechanism, microstructures, optical properties, and applications for white LEDs / X. Jiang, Z. Chen, S. Huang, J. Wang // Dalton Transactions. – 2014, – Vol 43. – № 25. – P. 9414 – 9418.
123. Brik, M. G. Influence of covalency on the $\text{Mn}^{4+} \ ^2\text{E}_g \rightarrow \ ^4\text{A}_{2g}$ emission energy in crystals / M. G. Brik, S. Camardello, A. Srivastava // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2015, – Vol 4. – № 3. – P. R39 – R43.
124. Brik, M. G. Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect / M. G. Brik, S. Camardello, A. Srivastava // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2016, – Vol 5. – № 1. – P. R3067 – R3077.
125. Lin, C. C. Advances in phosphors for light-emitting diodes / C. C. Lin, R. S. Liu // The journal of physical chemistry letters, – 2011, – Vol 2. – P. 1268-1277.

126. Dhananjaya, N. Enhanced photoluminescence of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors with alkali ($\text{M}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) metal ion co-doping / N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana // *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012, – Vol 86. – P. 8 – 14.
127. Long, J. Strongly enhanced luminescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor by co-doping B^{3+} and Na^+ ions with red emission for plant growth LEDs / J. Long, X. Yuan, C. Ma, M. Du // *RSC Advances*. – 2018, – Vol 8. – № 3. – P. 1469 – 1476.
128. Wang, T. Cation exchange synthesis and cations doped effects of red-emitting phosphors $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, M^{2+} ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{and Zn}$) / T. Wang, Y. Gao, Z. Chen, Q. Huang, B. Song // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017, – Vol 28. – № 16. – P. 11878 – 11885.
129. Han, T. Large micro-sized $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors synthesised by a simple reduction reaction for high colour-rendering white light-emitting diodes / T. Han, T. Lang, J. Wang, M. Tu // *RSC Advances*. – 2015, – Vol 5. – № 121. – P. 100054 – 100059.
130. Nguyen, H. D. Waterproof alkyl phosphate coated fluoride phosphors for optoelectronic materials / H. D. Nguyen, C. C. Lin, R. S. Liu // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2015, – Vol 54. – № 37. – P. 10862 – 10866.
131. Liu, Y. High-performance and moisture-resistant red-emitting $\text{Cs}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for high-brightness LED backlighting / Y. Liu, Z. Zhou, L. Huang, M. G. Brik // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019, – Vol 7. – № 8. – P. 2401 – 2407.
132. Atone, M. S. Luminescence in $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$ / M. S. Atone, S. J. Dhoble, S. V. Moharil // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1993, – Vol 127. – № 2. – P. 225 – 230.

133. Peng, M. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}$ prepared in air and the luminescence of $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor / M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003, – Vol 13. – № 58. – P. 1202 – 1205.
134. Chen, Y. A bright and moisture-resistant red-emitting $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+},\text{Mg}^{2+}$ garnet phosphor for high-quality phosphor-converted white LEDs / Y. Chen, K. Wu, J. He, Z. Tang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017, – Vol 5. – № 34. – P. 8828 – 8835.
135. Zhao, M. Next-generation narrow-band green-emitting $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for backlight display application / M. Zhao, H. Liao, L. Ning, Q. Zhang // *Advanced Materials*. – 2018, – Vol 30. – № 38. – P. 1802489.
136. Chen, Y. Bi^{3+} and Mn^{4+} co-doped $\text{La}_2\text{MgGeO}_6$ blue-red tunable emission phosphors based on energy transfer for agricultural applications / Y. Chen, Q. Wang, Z. Mu, J. Feng // *Optik*. – 2019, – Vol 179. – P. 1035 – 1041.
137. Li, K. Photoluminescence properties and crystal field analysis of a novel red-emitting phosphor $\text{K}_2\text{BaGe}_8\text{O}_{18}:\text{Mn}^{4+}$ / K. Li, D. Zhu, R. V. Deun // *Dyes and Pigments*. – 2017, – Vol 142. – P. 69 – 76.
138. Wang, B. $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Mn}^{4+}$ -based red phosphor: a potential color converter for high-powered warm W-LED / B. Wang, H. Lin, J. Xu, H. Chen, Y. Wang // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2014, – Vol 6. – № 24. – P. 22905 – 22913.
139. Wang, X. Thermal quenching of Mn^{4+} luminescence in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ / X. Wang, P. Li, M. G. Brik, X. Li // *Journal of Luminescence*. – 2019, – Vol 206. – P. 84 – 90.
140. Xu, W. Tuning excitation and emission of Mn^{4+} emitting center in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ by cation substitution / W. Xu, D. Chen, S. Yuan, Y. Zhou, S. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2017, – Vol 317. – P. 854 – 861.

141. Deng, J. Ultrastable red-emitting phosphor-in-glass for superior high-power artificial plant growth LEDs / J. Deng, H. Zhang, X. Zhang, Y. Zheng // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018, – Vol 6. – № 7. – P. 1738 – 1745.
142. Mao, Z. Dual-responsive $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}-\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ composite phosphor to human eyes and plant chlorophylls applications for general lighting and plant lighting / Z. Mao, J. Chen, J. Li, D. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2016, – Vol 284. – P. 1003 – 1007.
143. Xia, Z. Tunable blue-green color emission and energy transfer of $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors for near-UV white LEDs / Z. Xia, R. S. Liu // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012, – Vol 116. – № 29. – P. 15604 – 15609.
144. Lv, W. $\text{Ba}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$: a promising single-phase, color-tunable phosphor for near-ultraviolet white-light-emitting diodes / W. Lv, M. Jiao, Q. Zhao, B. Shao // *Inorganic Chemistry*. – 2014, – Vol 53. – № 20. – P. 11007 – 11014.
145. Zhang, J. Near-UV-to-red light conversion through energy transfer in $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ for plant growth / J. Zhang, X. Zhang, J. Zhang, W. Ma, X. Ji // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017, – Vol 5. – № 46. – P. 12069 – 12076.
146. Sato, Y. Tailoring of deep-red luminescence in $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ / Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014, – Vol 53. – № 30. – P. 7756 – 7759.
147. Liao, H. Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate phosphor $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ / H. Liao, M. Zhao, M. S. Molokeev, Q. Liu, Z. Xia // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018, – Vol 57. – № 36. – P. 11728 – 11731.

148. Lang, T. Luminescence properties of color tunable new garnet structure $(\text{Lu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid solution phosphors / T. Lang, T. Han, C. Zhao, S. Fang // *Journal of Luminescence*. – 2019, – Vol 207. – P. 98 – 104.
149. Lang, T. Color-tunable photoluminescence and energy transfer of $(\text{Tb}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid solutions for white light emitting diodes / T. Lang, T. Han, C. Zhao, S. Fang // *RSC Advances*. – 2018, – Vol 8. – № 63. – P. 36056 – 36062.
150. Lyu, T. Designing thermally stimulated $1.06\ \mu\text{m}$ Nd^{3+} emission for the second bio-imaging window demonstrated by energy transfer from Bi^{3+} in La-, Gd-, Y-, and LuPO_4 / T. Lyu, P. Dorenbos // *Chemical Engineering Journal*. – 2019, – Vol 372. – P. 978 – 991.
151. Zhang, A. Simultaneous luminescence in I, II and III biological windows realized by using the energy transfer of $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ / A. Zhang, Z. Sun, M. Jia, G. Liu, F. Lin // *Chemical Engineering Journal*. – 2019, – Vol 365. – P. 400 – 404.
152. Lin, C. C. Enhanced photoluminescence emission and thermal stability from introduced cation disorder in phosphors / C. C. Lin, Y. T. Tsai, H. E. Johnston // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017, – Vol 139. – № 34. – P. 11766 – 11770.
153. Fang, S. Synthesis of a novel red phosphor $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and its enhanced luminescence performance, thermal stability and waterproofness / S. Fang, T. Han, T. Lang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019, – Vol 808. – P. 151697.
154. Jou, J. H. Plant growth absorption spectrum mimicking light sources / J. H. Jou, C. C. Lin, T. H. Li, C. J. Li // *Materials*. – 2015, – Vol 8. – P. 5265-5275.

155. Kalaji, H. M. Frequently asked questions about in vivo chlorophyll fluorescence: practical issues / H. M. Kalaji, G. Schansker, R. J. Ladle // *Photosynthesis research*. – 2014, – Vol 122. – № 2. – P. 121 – 158.
156. Chen, Y. B. A highly luminescent Mn^{4+} activated LaAlO_3 far-red-emitting phosphor for plant growth LEDs: Charge compensation induced Mn^{4+} incorporation / Y. B. Chen, C. H. Yang, M. P. Deng // *Dalton Transactions*. – 2019, – Vol 48. – P. 6738 – 6745.
157. Li, K. $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$: a single-component white-emitting phosphor via energy transfer for UV w-LEDs / K. Li, J. Fan, M. Shang, H. Lian // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015, – Vol 3. – P. 9989 – 9998.
158. Shi, L. High-efficiency and thermally stable far-red emission of Mn^{4+} in double cubic perovskite $\text{Sr}_9\text{Y}_2\text{W}_4\text{O}_{24}$ for plant cultivation / L. Shi, Y. J. Han, H. X. Wang // *Journal of Luminescence*. – 2019, – Vol 307. – P. 307 – 312.
159. Liang, J. Mn^{4+} -activated KLaMgWO_6 : A new high-efficiency far-red phosphor for indoor plant growth LEDs / J. Liang, B. Devakumar, L. L. Sun // *Ceramics International*. – 2019, – Vol 45. – P. 4564 – 4569.
160. Sun, Q. $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+},\text{Mg}^{2+}$: An efficient far-red-emitting phosphor for indoor plant growth LEDs / Q. Sun, S. Y. Wang, B. Devakumar, L. L. Sun // *Journal of Alloys Compounds*. – 2019, – Vol 785 – P. 1198 – 1205.
161. Li, K. A far-red-emitting $\text{NaMgLaTeO}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor with perovskite structure for indoor plant growth / K. Li, H. Z. Lian, R. V. Deun, M. G. Brik // *Dye Pigments*. – 2019, – Vol 162. – P. 214 – 221.

162. Shi, L. Highly efficient and thermally stable of a novel red phosphor $\text{Sr}_3\text{NaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ for indoor plant growth / L. Shi, J. X. Li, Y. J. Han, W. L. Li // *Journal of Luminescence*. – 2019, – Vol 208. – P. 201 – 207.
163. Chen, J. Q. Local structure modulation induced highly efficient far-red luminescence of $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3:\text{Mn}^{4+}$ for Plant Cultivation / J. Q. Chen, C. H. Yang, Y. B. Chen, J. He // *Inorganic Chemistry*. – 2019, – Vol 58. – P. 8379 – 8387.
164. Smet, P. F. Stabilizing colour and intensity / P. F. Smet, J. J. Joos // *Nature Materials*. – 2017, – Vol 6. – P. 500-501.
165. Fan, X. T. Achieving long-term zero-thermal-quenching with assistance of carriers from deep traps / X. T. Fan, W. B. Chen, S. Y. Xin, Z. C. Liu // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018, – Vol 6. – P. 2978-2982.
166. Du, J. R. Thermoluminescence and near-infrared persistent luminescence in $\text{LaAlO}_3:\text{Mn}^{4+},\text{R}$ ($\text{R}=\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) ceramics / J. R. Du, D. Poelman // *Ceramics International*. – 2018, – Vol 44. – P. 21613-21620.
167. Blasse, G. Thermal quenching of characteristic fluorescence / G. Blasse // *Journal of Chemical Physics*. – 1969, – Vol 51. – P. 3529 – 3530.
168. Brgoch, J. Proxies from Ab initio calculations for screening efficient Ce^{3+} phosphor hosts / J. Brgoch, S. P. DenBaars, R. Seshadri // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013, – Vol 117. – P. 17955 – 17959.
169. George, N. C. Average and local structural origins of the optical properties of the nitride phosphor $\text{La}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{N}_{11}$ ($0 < x \leq 3$) / N. C. George, A. Birkel, J. Brgoch, B. C. Hong // *Inorganic Chemistry*. – 2013, – Vol 52. – P. 13730 – 13741.

170. VandenEeckhout, K. Persistent luminescence in Eu^{2+} -doped compounds: a review / K. VandenEeckhout, P. F. Smet, D. Poelman // *Materials*. – 2010, – Vol 3. – P. 2536 – 2566.

171. Chen, R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves / R. Chen // *Journal of Applied Physics*. – 1969, – Vol 40. – P. 570.

172. Sun, Q. Synthesis and photoluminescence properties of deep red-emitting $\text{CaGdAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$ phosphors for plant growth LEDs / Q. Sun, S. Y. Wang, B. Li // *Journal of Luminescence*. – 2018, – Vol 203. – P. 371 – 375.