

На правах рукописи

Фан Шуанцян

ФАН ШУАНЦЯН

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

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в отделении материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: **Корепанов Владимир Иванович**
доктор физико-математических наук, доцент

Научный консультант: **Хань Тао** доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Никифоров Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры «Физические методы и приборы контроля качества», г. Екатеринбург

Слюсарева Евгения Алексеевна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», профессор базовой кафедры фотоники и лазерных технологий Института инженерной физики и радиоэлектроники, г. Красноярск.

Защита состоится «22» декабря 2021 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г.Томск, ул. Савиных, д.7, 18 уч. корпус, ауд. 225.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан «10» ноября 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС.ТПУ.03

доктор технических наук, ВНС

 Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+}xBi^{3+}yMn^{4+}$ с полосами излучения при $\lambda = 419$ нм, $\lambda = 643$ нм и $\lambda = 669$ 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 сенсibiliзирующими свойствами для Mn^{4+} .

4. Результаты исследований углубляют сведения о механизмах влияния леги-

рующих 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 электронной микроскоп (SEM Quanta 250, FEI, США), просвечивающий электронный микроскоп 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 $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 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 $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ обладает наилучшими эксплуатационными показателями и оптимальным спектром для возбуждения хлорофилла в

2. Совместное легирование $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 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 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ и только Mn^{4+} в $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$, регулируемым соотношением полос люминесценции и возможностью (до 90%) соответствовать спектрам поглощения хлорофиллов и фитохрома P_{FR} . В $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.4\%\text{Mn}^{4+}$ ВКЭ равна 83.2%, а при 125°C сохраняется 95% интенсивности. В $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ до 150°C отсутствует температурное тушения, а ВКЭ равна 89.3%.

3. Влияние ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} на характеристики люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ 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 $[\text{MnO}_6]^{2-}$, 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, из-

лучательными (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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены защищаемые положения, отображена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации в котором сделан анализ влияния спектрального состава света на рост и развитие растений, способы досветки растений в теплицах, современное состояние и проблемы применения фитоламп, преимущества фитосветодиодов, проблемы применения различных видов флуоресцентных материалов, методы синтеза, состояние исследований и перспективы использования активированных ионами Mn^{4+} люминофоров и механизмы их люминесценции.

Во второй главе приведены методы синтеза люминофоров и методы исследования и анализа синтезированных люминофоров. Выбраны два метода синтеза образцов люминофоров: метод соосаждения для $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ и высокотемпературного твердофазного синтеза для $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$ и $LaAlO_3:xCa^{2+},yBi^{3+},zMn^{4+}$ люминофоров. Для анализа кристаллической структуры, морфологии, элементного состава, изучения спектров фотолюминесценции, времени жизни флуоресценции, спектров поглощения, температурных зависимостей люминесценции, было использовано восемь современных приборов: рентгеновский дифрактометр (XRD), сканирующей электронной микроскоп (SEM Quanta 250, FEI, США), просвечивающей электронной 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. Опытные ФСД изготавливались из смеси прозрачной силиконовой смолы с люминофорами и чипами с длиной волны излучения 370 нм и 460 нм. Сведения о содержании компонентов в шихте приведены в молярных процентах.

В третьей главе представлена рентгеновская дифрактометрия $K_xBa_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ (КВТФМ), микроморфология $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ (ВТФМ), спектры возбуждения (ФЛВ) и фотолюминесценции (ФЛ) ВТФМ и КВТФМ при 25 °С, результаты исследования термостойкости, водостойкости и возможности применения $K_{0,070}Ba_{0,965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ в ФСД для селективного возбуждения хлорофилла **В**.

На рисунке 1а показаны рентгенограммы люминофоров $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$, а механизм внедрения K^+ и Mn^{4+} на рисунке 1b. Установлено, что примесная фаза K_2TiF_6 заметна в $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ при $x > 0.035$, когда один ион K^+ заменяет ион Ba^{2+} , а другой локализуется в междуузельном пространстве. Ионы Mn^{4+} замещают Ti^{4+} с образованием центра свечения в виде октаэдра $[MnF_6]^{2-}$ и не вызывают значительных изменений кристаллической структуры $BaTiF_6$.

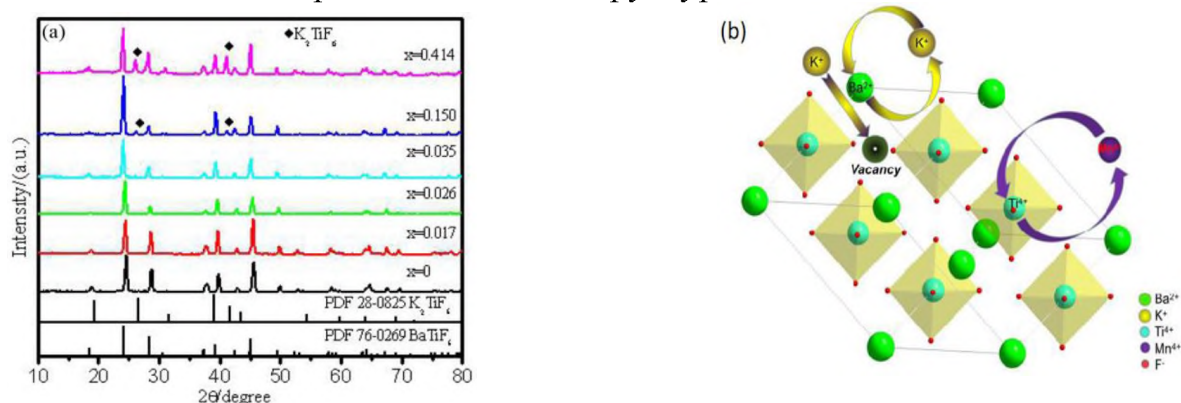


Рисунок 1 - Рентгенограммы фосфоров $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ с различным значением x (а) и механизм замещения ионов при совместном легировании ионами K^+ и Mn^{4+} (b).

Результаты исследования морфологии $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ и $K_{0,070}Ba_{0,965}TiF_6:1.8\%Mn^{4+}$ с использованием SEM показаны на рисунках 2а и 2b. $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ 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 размеры находятся в пределах 7 - 10 мкм.

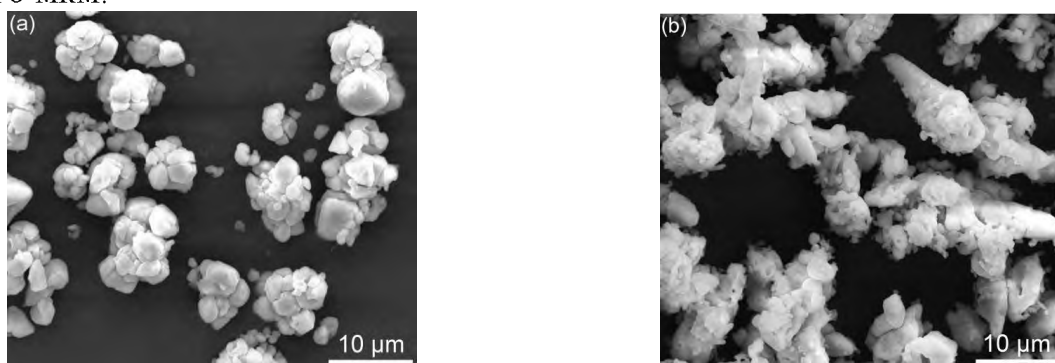


Рисунок 2 - SEM-изображение образца $BaTiF_6:0,6\%Mn^{4+}$ (а) и SEM-изображение образца $K_{0,070}Ba_{0,965}TiF_6:1,8\%Mn^{4+}$ (b).

Спектры ФЛВ и ФЛ $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ и $K_{2x}Ba_{1-x}TiF_6:Mn^{4+}$ показаны на рисунке 3а и демонстрируют широкие полосы возбуждения при мониторинге излучения в области 637 нм с максимумами при 366 нм и 467 нм в $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$, которые

обусловлены разрешенными по спину ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ переходами в Mn^{4+} .

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, добавление K^+ в $BaTiF_6:0.6\%Mn^{4+}$ приводит к увеличению интенсивности свечения, которая достигает максимума при $x = 0.035$, а затем уменьшается. Причины роста: 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).

Легирование ионами K^+ приводит к увеличению растворимости $BaTiF_6$ в HF из-за деполяризационного и нефелаксетического эффектов 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. Это изменение способствует замене ионов Mn^{4+} ионами Ti^{4+} 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 улучшает 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 в K^+ в $BaTiF_6:Mn^{4+}$ были сделаны расчеты напряженности кристаллического поля по. Значения D_q , B и C рассчитаны на основе экспериментально определенных уровней энергии по следующим уравнениям:

$$E({}^4T_{2g}) = 10D_q \quad (1)$$

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

$$\frac{E({}^2E_g)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.90 - \frac{1.80B}{D_q} \quad (3)$$

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 см^{-1} и 27472, 20955, 15713 см^{-1} в $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$. Рассчитанные из уравнений (1) - (3) параметры кристаллического поля D_q , B , C в $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ оказались равными: 2101, 620 и 3654 см^{-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 см^{-1} , соответственно. 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+} .

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. 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 $^2E_g - ^2A_2$ 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^+ .

На рисунке 3b показаны спектры ФЛ $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:\text{yMn}^{4+}$ 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 максимумального 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 тушения обусловлено взаимодействием между близко расположенными центрами свечения, которое вызывают кросс-релаксационную передачу энергии и безызлучательную релаксацию. Согласно теории резонансной передачи энергии Декстера, тип взаимодействия между ионами Mn^{4+} можно рассчитать по уравнению:

$$\log\left(\frac{I}{x}\right) = C - \left(\frac{m}{3}\right) \log x \quad (4)$$

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 3b показана зависимость $\log(I/x)$ и $\log(x)$. Линейная аппроксимация выполнена по четырем экспериментальным точкам после точки начала концентрационного тушения ($1.8\%\text{Mn}^{4+}$). 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.

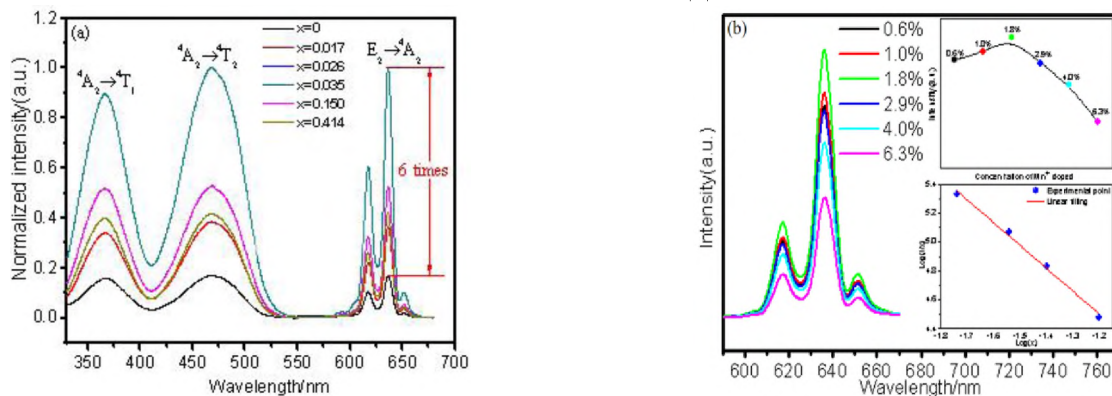


Рисунок 3 – Спектры ФЛВ и ФЛ (25⁰С) $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ в зависимости от значения x (а) (на вставке показан цвет $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ при естественном освещении и при облучении УФ-лампой) и спектры ФЛ $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:y\text{Mn}^{4+}$ при разных значениях y (б).

Обнаружено, что K^+ значительно улучшает термическую стабильность люминесценции $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ из-за создания в области внедренных ионов дефектности, которая подавляет безызлучательные процессы, разрушая колебаний решетки и создавая глубокие ловушки, из которых высвобождаются электроны, компенсируя процессы температурного тушения. Температурные зависимости ФЛ $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ показаны на рисунке 4. Видно, что у люминофора $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ тушение люминесценции происходит при более высокой температуре и с большей энергией активации ΔE .

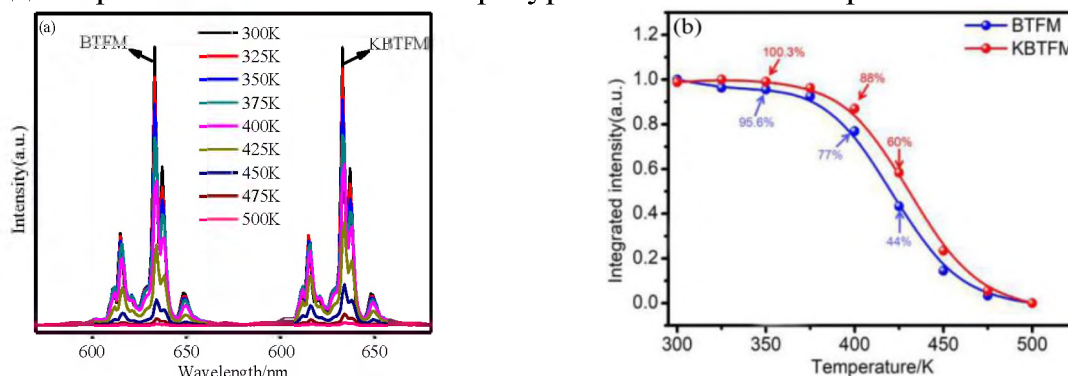


Рисунок 4 – Спектры излучения $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$ при разных температурах (возбуждение 460 нм) (а) и температурные зависимости их интегральной интенсивности (б).

Влагостойкость люминофоров $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (КТФМ), ВТФМ и КВТФМ представлена зависимостями интенсивности люминесценции от времени погружения образцов в воду (рисунок 5а). С увеличением времени погружения интенсивность свечения всех образцов снижается, но в наименьшей степени в КВТФМ. Причины повышения водостойкости КВТФМ заключаются в его плохой растворимости в воде и уменьшением размеров группы $[\text{MnF}_6]^{2-}$. Спектры излучения, изготовленного с синтезированным люминофором КВТФМ фитосветодиода (рисунок 5б) демонстрирует хорошее сходство со спектром поглощения хлорофилла в (на 86.3%) и перспективность его применения в фитосветодиодах.

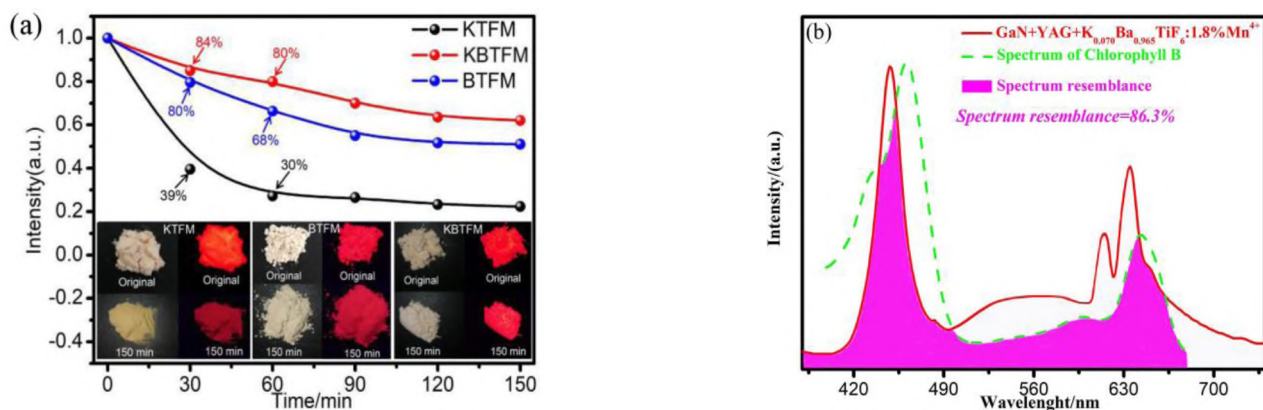


Рисунок 5 – Зависимости интенсивности излучения от времени погружения в воду образцов $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{BaTiF}_6:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{K}_{0.070}\text{Ba}_{0.965}\text{TiF}_6:1.8\%\text{Mn}^{4+}$. На вставках - фото образцов при естественном освещении и возбуждении УФ-лампой до и после погружения в воду (а). Спектры излучения светодиодов с люминофорами GaN + YAG + KBTFM и спектр поглощения хлорофилла в (б).

В четвертой главе представлены результаты исследования фазового состава, кристаллической структуры, люминесцентных свойств, процессов и механизмов переноса энергии, термо- и влагостойкости люминофоров $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$, созданных путем совместного и отдельного введения в кристаллическую структуру гранатовой системы $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} , а также сделана оценка возможности их применения для изготовления ФСД.

Рентгенограммы образцов $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.4\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:x\text{Ca}^{2+},0.4\%\text{Bi}^{3+},0.6\%\text{Mn}^{4+}$ ($x = 2\%, 6\%, 10\%, 14\%$ and 18%) показаны на рисунке 7а. Видно, что все дифракционные пики соответствуют $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, то есть при легировании не изменяется фазовая структура матрицы. Из-за большего ионного радиуса Ca^{2+} (0.99\AA), чем у Lu^{3+} (0.977\AA), дифракционные пики рентгеновских лучей сдвигаются на небольшие углы, свидетельствуя об искажении ином Ca^{2+} кристаллической решетки $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. На рисунке 7 показано каким образом встраиваются в решетку ионы Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} и как влияет Ca^{2+} на размеры и строение локальных кристаллических фрагментов.

Поскольку ион Mn^{4+} склонен занимать октаэдрическую координационную позицию, то он предпочитают замещать Al^{3+} в октаэдре $[\text{AlO}_6]$, а не в тетраэдре $[\text{AlO}_4]$. Для сохранения электронейтральности вблизи Mn^{4+} в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ могут накапливаться вакансии кислорода, которые тушат люминесценцию. Легирование ионами Ca^{2+} не только обеспечивает компенсацию заряда для октаэдра $[\text{MnO}_6]^{2-}$, но изменяет параметры решетки так, что создает благоприятную для люминесценции конфигурацию кристаллического поля, что приводит к повышению выхода люминесценции.

В $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}$ регистрируются две полосы возбуждения 335 нм и 370 нм при мониторинге в области 405 нм, которые приписываются переходам $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ и $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ в ионе Bi^{3+} и одна полоса люминесценции 405 нм при возбуждении в области 370 нм, которая обусловлена излучательным переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ (рисунок 8а). В $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:x\text{Mn}^{4+}$ при мониторинге в области 671 нм спектр возбуждения является суперпозицией четырех полос с максимумами при 300, 330, 398 и 470 нм, которым соответствуют переходы: перенос заряда $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, раз-

решенный по спину ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, запрещенный по спину ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ и разрешенный по спину ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ переходы в ионе Mn^{4+} . Возбуждение при $\lambda = 370$ нм приводит к появлению слабой полосы свечения 645 нм и интенсивной полосы 671 нм, обусловленных внутренним вибронным расщеплением ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ перехода Mn^{4+} в октаэдре $[MnO_6]^{2-}$. Как показано на рисунок 8b, оптимальная концентрация легирования Mn^{4+} находится на уровне 0.4%.

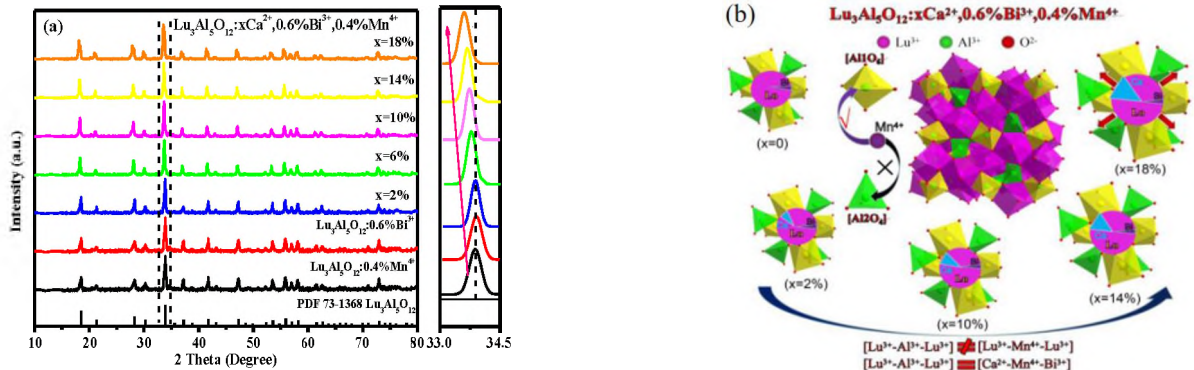


Рисунок 7 - Рентгенограмма люминофоров $Lu_3Al_5O_{12}:0.4\%Mn^{4+}$, $Lu_3Al_5O_{12}:0.6\%Bi^{3+}$ и $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},0.6\%Bi^{3+},0.4\%Mn^{4+}$ при различных значениях x (а) (справа - увеличенная рентгенограмма между 2θ и $33.0^\circ - 34.5^\circ$) и схематическое изображение механизма замещения ионов при легировании и влияния Ca^{2+} на локальные кристаллические структуры (б).

Люминесценция люминофора $Lu_3Al_5O_{12}:xCa^{2+},0.4\%Mn^{4+}$ с различным содержанием ионов Ca^{2+} при возбуждении излучением с $\lambda = 370$ нм показана на рисунке 8с. Видно, что с увеличением Ca^{2+} интенсивность люминесценции растет и при $x = 10\%$ достигает максимального значения, равного 446% от значения при $x = 0\%$ и затем уменьшается из-за концентрационного тушения люминесценции. С ростом концентрации Bi^{3+} в люминофоре $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},yBi^{3+},0.4\%Mn^{4+}$ (рисунок 8d), интенсивность люминесценции также увеличивается, достигает максимума при $y = 0.6\%$, равного 137% от значения при $y = 0\%$ и затем уменьшается, но более интенсивно.

Ca^{2+} обеспечивает компенсацию заряда, изменяет параметры решетки, создавая оптимальное кристаллическое поле для люминесценции Mn^{4+} в октаэдре $[MnO_6]^{2-}$, а также препятствует концентрационному тушению люминесценции увеличением межионного расстояния $Mn^{4+}-Mn^{4+}$. 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. Таким образом, как Ca^{2+} , так и Bi^{3+} могут значительно улучшить выход люминесценции при их совместном легировании в матрицу $Lu_3Al_5O_{12}:Mn^{4+}$.

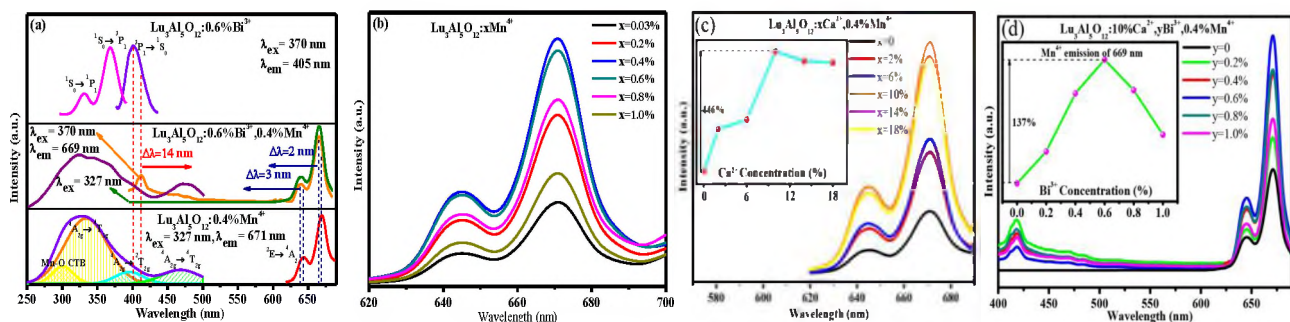


Рисунок 8 - Спектры ФЛ и ФЛВ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.4\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}, 0.4\%\text{Mn}^{4+}$ (a), спектры ФЛ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:x\text{Mn}^{4+}$ (b), спектры ФЛ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:xCa^{2+}, 0.4\%\text{Mn}^{4+}$ с различным значением x (на вставке - тенденция влияния x на интенсивность излучения) (c) и спектры ФЛ $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%Ca^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, 0.4\%\text{Mn}^{4+}$ с различными значениями y (на вставке - тенденция влияния y на интенсивность излучения) (d).

С ростом концентрации ионов Mn^{4+} интенсивность люминесценции также увеличивается, в том числе за счет повышения эффективности передачи энергии от Bi^{3+} к Mn^{4+} , а затем уменьшается из-за концентрационного тушения. Контролируя соотношение концентраций Bi^{3+} и Mn^{4+} , можно изменять соотношение сине-фиолетовой и глубокой красной полос излучения и таким способом получать разную цветовую гамму излучения ФСД в соответствии с требованиями к качеству света различных растений.

Оптимальный состав люминофора (ВКЭ = 83.2%, а при 425 К интенсивность – 95% от начальной) при совместном легировании $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} и Mn^{4+} - $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%Ca^{2+}, 0.6\%Bi^{3+}, 0.6\%Mn^{4+}$

Чтобы описать механизм передачи энергии возбуждения между ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} в матрице $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на рисунке 9а представлены электронные состояния Bi^{3+} и Mn^{4+} двух типов центров свечения $[\text{BiO}_8]$ и $[\text{MnO}_6]$. 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 состояния 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 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%Ca^{2+}, 0.6\%Bi^{3+}, z\text{Mn}^{4+}$ при разных концентрациях z 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 9b. 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 эф-

фекта концентрационного тушения, что характерно для многих систем сенсibilизатор - активатор.

Исходя из этого механизма, эффективность переноса энергии в люминофорах $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},z\text{Mn}^{4+}$ можно оценить на основе следующего уравнения:

$$\eta_\tau = 1 - \frac{I_s}{I_{s0}} \quad (5)$$

где η_τ - эффективность переноса энергии, I_s и I_{s0} - интенсивности излучения в отсутствие 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 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},z\text{Mn}^{4+}$ при различных значениях z . Кинетика затухания люминесценции удовлетворительно описывается моноэкспоненциальным законом:

$$I = I_0 \times \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (6)$$

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 Bi^{3+} при различных концентрациях Mn^{4+} в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},z\text{Mn}^{4+}$ (рисунок 9с) 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 Bi^{3+} и Mn^{4+} уменьшается, что приводит к повышению эффективности передачи энергии и, следовательно, к уменьшению времени жизни затухания люминесценции.

Чтобы выяснить механизм удельного концентрационного тушения, при активировании ионами Bi^{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 и активаторами или сенсibilизаторами, с использованием следующего уравнения:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3} \quad (7)$$

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:

$$\frac{\eta_0}{\eta} \propto C^{n/3} \quad (8)$$

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 9d показана зависимость I_{S0} / I_S и $(C^{n/3})$ 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.

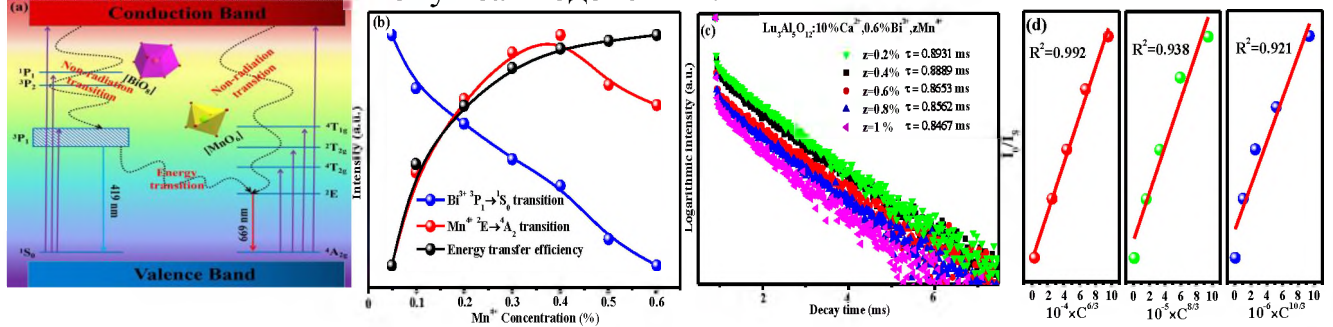


Рисунок 9 - Схема передачи энергии от Bi^{3+} до Mn^{4+} (a); Интенсивности излучения ионов Bi^{3+} и Mn^{4+} и эффективность передачи энергии как функции концентрации Mn^{4+} (b); Кинетика затухания люминесценции люминофоров состава $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{10\%Ca}^{2+}, 0.6\%\text{Bi}^{3+}, z\text{Mn}^{4+}$ при возбуждении при 370 нм и мониторинге при 419 нм (c) и Отношения между I_{S0} / I_S и $C^{n/3}$ ($n = 6, 8, 10$) (d).

Из рисунка 10 видно, что повышение количества Mn^{4+} в фосфоре уменьшает скорость температурного тушения на интервале 300 - 500 К. Это связано с тем, что вызванное примесью разупорядочение кристаллической структуры подавляет безызлучательные процессы путем разрушения колебаний решетки и создания глубоких ловушек, из которых при нагревании высвобождаются электроны и компенсируют процессы теплового тушения.

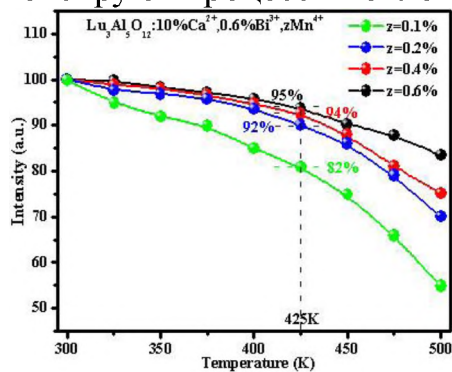


Рисунок 10 - Температурная зависимость интегрированной интенсивности излучения $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{10\%Ca}^{2+}, 0.6\%\text{Bi}^{3+}, z\text{Mn}^{4+}$ в зависимости от концентрации z ионов Mn^{4+}

Для количественного анализа степени сходства спектрального состава излучения люминофоров (или СД) со спектрами поглощения хлорофиллом ($\text{SR}_{\text{chlorophyll}}$) будем использовать следующее выражение:

$$\text{SR}_{\text{chlorophyll}} = \frac{\int P(\lambda) d\lambda}{\int P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) d\lambda} \times 100\% \quad (9)$$

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

$$P(\lambda) = \alpha P_i(\lambda) \quad \text{если} \quad P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) > \alpha P_i(\lambda) \quad (10)$$

$$P(\lambda) = P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) \text{ если } P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) \leq \alpha P_i(\lambda) \quad (11)$$

где $P(\lambda)$ – относительный спектр мощности источника излучения, а α – произвольная константа нормализации, определяемая следующим образом:

$$\alpha = \frac{\int P_{\text{chlorophyll}}(\lambda) d\lambda}{\int P_i(\lambda) d\lambda} \quad (12)$$

Из представленных на рисунке 11a, b и c результатов сравнения видно, что SR_{chlA} , SR_{chlB} и $SR_{\text{chlA+B}}$ равны 88.52%, 65.71% и 90.64%, соответственно, то есть показывают высокую эффективность возбуждения пигментов, излучением фосфора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$.

Фактическую фотохимическую эффективность фотосистемы II в растении можно определить из соотношения:

$$\Phi_{\text{PSII}} = (F'_M - F_S) / F'_M \quad (13)$$

где F'_M , F_S – параметры кинетики переменной люминесценции хлорофилла, которые соответствуют максимальной интенсивности его флуоресценции после начала воздействия возбуждающего света и интенсивность флуоресценции, измеренной после того, как флуоресценция достигает стационарного состояния (см. рисунок 11d). Три типа фитосветодиодов (ФСД) были изготовлены с люминофорами: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.6\%\text{Bi}^{3+}$ (ФСД1), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ (ФСД2) и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ (ФСД3), которые использовались в качестве источников света для возбуждения переменной флуоресценции. Оказалось, что наилучшие значения фотохимической эффективности (83%) фотосинтеза в зеленых растениях достигаются при использовании ФСД3 и это демонстрирует преимущество синтезированного люминофора.

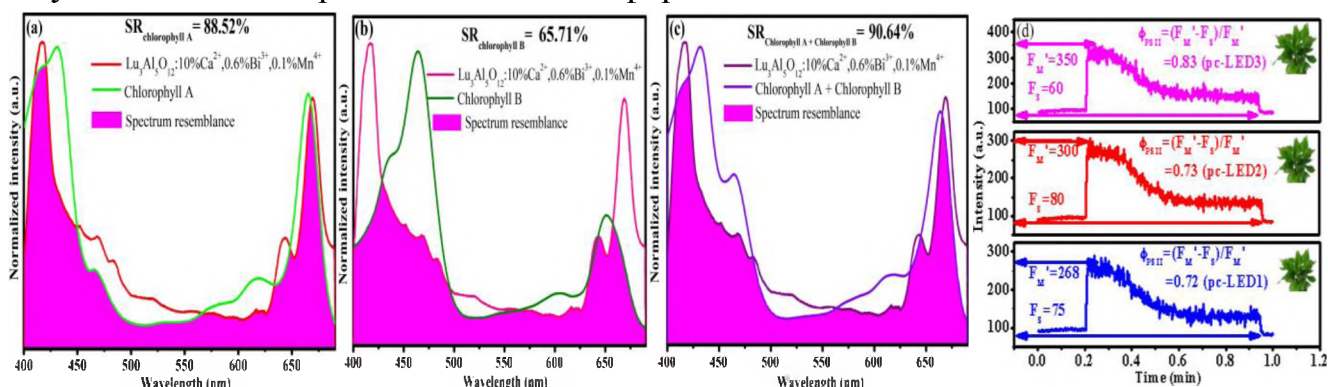


Рисунок 11 – Спектры люминесценции $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:10\%\text{Ca}^{2+},0.6\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ (а, б, с), спектры поглощения хлорофилла а (а), хлорофиллом б (б) и хлорофилла а + хлорофилла в (д) и спектры флуоресценции хлорофилла а при возбуждении ФСД1, ФСД2 и ФСД3.

В пятой главе представлен новый $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+},1\%\text{Bi}^{3+},0.1\%\text{Mn}^{4+}$ люминофор с излучением в дальней красной области спектра, отсутствием тушения люминесценции при 150°C , спектр излучения которого совпадает со спектром поглощения фитохрома P_{FR} и имеет хорошие перспективы применения для изготовления специальных фитосветодиодов.

На рисунке 12a видно, что в $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ все дифракционные пики соответствуют структуре LaAlO_3 , то есть введение в него Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} не изменяет фазовую структуру фосфора. Так как у Ca^{2+} ($r = 0.99\text{\AA}$), замещающего La^{3+} ($r = 1.06\text{\AA}$), меньший ионный радиус, то дифракционный пик XRD смещается в

сторону большего угла с увеличением содержания Ca^{2+} , что подтверждает место локализации Ca^{2+} в матрице LaAlO_3 . Ионы La^{3+} заменяются также ионами Bi^{3+} , а ионы Mn^{4+} ($r = 0.53\text{\AA}$) заменяют ионы Al^{3+} ($r = 0.535\text{\AA}$) в элементарной ячейке. Принципиальная схема механизма замещения показана на рисунке 12b.

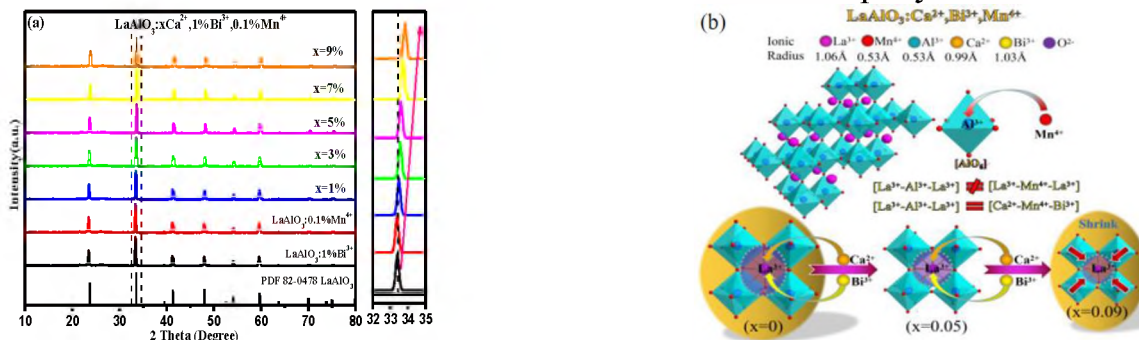


Рисунок 12 - Рентгенограмма люминофоров $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$ и $\text{LaAlO}_3:x\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ при $x = 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ и 9% (справа - рентгенограмма между углами 2θ и $32.0^\circ - 35.0^\circ$) (a) и схематическое изображение механизма замещения ионами Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} , а также схема влияние Ca^{2+} на изменение локальных кристаллических структур (b).

Спектры ФЛВ синтезированных люминофоров показаны на рисунке 13а. В $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$ ФЛВ состоит из двух полос 305 нм и 368 нм (мониторинг при $\lambda = 418$ нм) и обусловлены переходами $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ и $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ в ионе Bi^{3+} . При возбуждении полосы 368 нм наблюдается полоса излучения 418 нм, связанная с переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ в ионе Bi^{3+} .

В спектре ФЛВ $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$ также наблюдались две полосы возбуждения. Широкая и интенсивная в диапазоне 270 - 440 нм хорошо согласуется с излучением ряда чипов. Разложение на гауссовы составляющие приводит к выделению четырех полос с максимумами при 320, 356, 410 и 490 нм, обусловленных переходам $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$, $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$ и $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$, соответственно. При возбуждении в области 340 нм наблюдаются две полосы ФЛ: слабая при 701 нм и сильная при 734 нм, обусловленные расщепленным переходом $^2\text{E}_g \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ Mn^{4+} в октаэдре $[\text{MnO}_6]$. Как показано на рисунке 13b, оптимальная концентрация Mn^{4+} равна 0.1%.

Влияние содержания Ca^{2+} и Bi^{3+} на люминесценцию показано на рисунке 13с. Интенсивность ФЛ $\text{LaAlO}_3:x\text{Ca}^{2+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ достигает максимального значения при $x = 3\%$ и уменьшается с дальнейшим ростом x . Интенсивность ФЛ $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ увеличивается до 185% при $y = 1\%$ и затем уменьшается с ростом y . При возбуждении в области 368 нм не обнаружено излучения Bi^{3+} , а свечение ионов Mn^{4+} при $y = 1\%$ увеличилось до 170%. При возбуждении в полосе 340 нм интенсивность излучения Mn^{4+} показала аналогичную тенденцию и достигла 170% (на рисунке 13d). Причины роста: при легировании 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, тем самым увеличивая интенсивность излучения ионов Mn^{4+} . Для дальнейшего анализа характера и степени влияния Ca^{2+} на уровни энергии Mn^{4+} , напряженность локального кристаллического поля D_q и отношение β_1 можно рассчитать по уравнениям 1-3 и 14.

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2} \quad (14)$$

B_0 составляет 1160 cm^{-1} и C_0 составляет 4303 cm^{-1} . Обычно выбирают, например, $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$, а значения ${}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^2\text{E}_g$ определяют при 29412 cm^{-1} , 20492 cm^{-1} и 13661 cm^{-1} . Следовательно, значения D_q/B и β_1 без Ca^{2+} были рассчитаны как 2049 cm^{-1} , 921 cm^{-1} , 2337 cm^{-1} и $0,96$ соответственно. Можно считать, что D_q/B составляет около $2,22$. Для сравнения было рассчитано, что D_q/B и β_1 образцов, не содержащих Ca^{2+} , составляют 2.49 и 0.91 , что указывает на то, что Ca^{2+} может регулировать окружение ионов Mn^{4+} вблизи слабого кристаллического поля, который обеспечивает комфортные условия для излучения ионов Mn^{4+} . В отличие от обычного механизма компенсации заряда Mn^{2+} в матрице люминофора LaAlO_3 , Ca^{2+} может обеспечить компенсацию заряда для светоизлучающего центра Mn^{4+} и может оптимизировать кристаллическое поле $[\text{MnO}_6]^{2-}$ для улучшения характеристик светоизлучения.

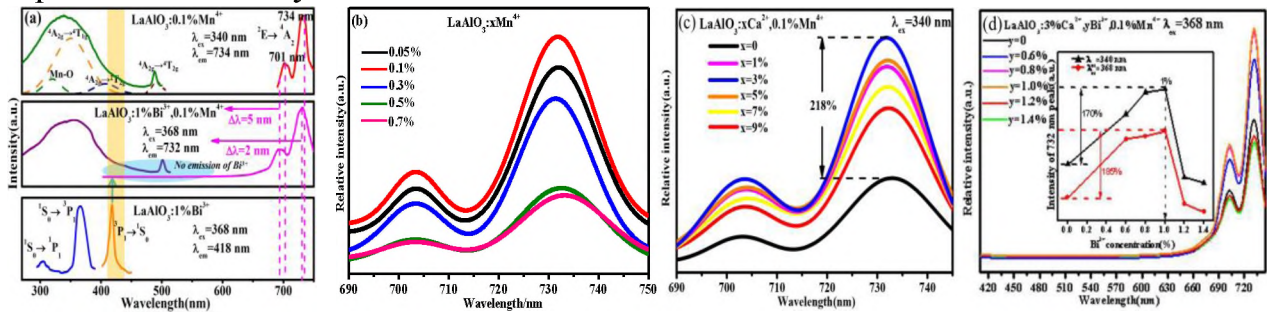


Рисунок 13 - Спектры ФЛ и ФЛВ $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ (а) и спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:x\text{Mn}^{4+}$ (б), спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:x\text{Ca}^{2+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ при различных значениях x (с) и спектры ФЛ $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ при различных значениях y (д) (на вставке – зависимость интенсивности от значения y).

На рисунке 14а приведены кинетики затухания, которые могут быть описаны суммой двух экспонент:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + I_0, \quad (15)$$

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:

$$\tau^* = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (16)$$

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 $\text{Bi}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ обнаружено в люминофорах $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ (глава 4).

Схематическое представление процесса показано на рисунке 14б 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 ${}^2\text{E}$, 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 Bi^{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 $\text{LaAlO}_3:\text{Ca}^{2+},\text{Bi}^{3+},\text{Mn}^{4+}$ при ультрафиолетовом возбуждении люминесценции ионов Bi^{3+} нет, а интенсивность излучения ионов Mn^{4+} существенно возрастает, то эффективность передачи энергии очень высокая.

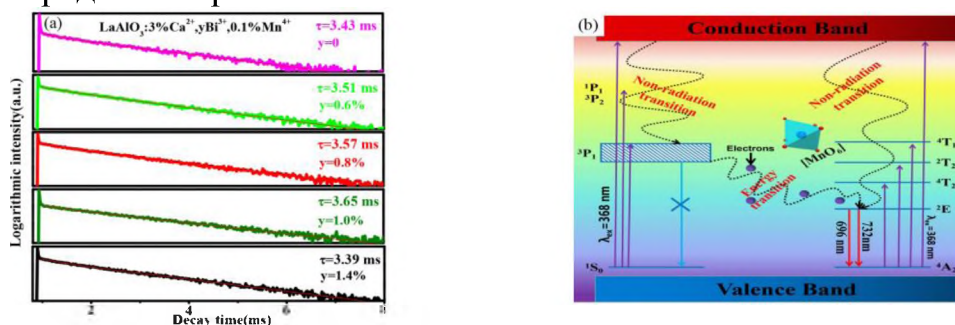


Рисунок 14 - Кинетика затухания люминесценции люминофоров $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, y\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ ($y=0, 0,6\%, 0,8\%, 1,0\%$ и $1,4\%$) при возбуждении при 368 нм и мониторинге при 732 нм (а) и схема передачи энергии от Bi^{3+} до Mn^{4+} (b).

Температурные зависимости интенсивности люминесценции, а также изменение спектров ФЛ в интервале температур 20-150 $^{\circ}\text{C}$ показаны на рисунке 15. В люминофорах с примесями Ca^{2+} и Bi^{3+} нагревание до 78-80 $^{\circ}\text{C}$ приводит к росту интенсивности свечения. Наиболее значительное повышение проявляется в $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$. В этом фосфоре все еще остается около 103% от начальной интегральной интенсивности, когда температура достигает 150 $^{\circ}\text{C}$, то есть в нем существуют процессы, конкурирующие с процессами температурного тушения люминесценции. Предварительный нагрев до 125 $^{\circ}\text{C}$ не устраняет эффект повышения интенсивности в области 20-80 $^{\circ}\text{C}$.

Качественно механизм компенсации температурного тушения люминесценции для $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ изображен на рисунке 15с. При возбуждении электроны одновременно достигают уровней ^2E и $^3\text{P}_1$ Mn^{4+} и Bi^{3+} , соответственно. Часть электронов из состояний ^2E Mn^{4+} и $^3\text{P}_1$ Bi^{3+} термически возбуждается и захватывается ловушками В по пути (1), а затем более глубокими ловушками А по пути (3). По пути (4) происходит передача энергии возбуждения от ионов Bi^{3+} к ионам Mn^{4+} , при этом часть мигрирующих электронов также может захватываться ловушкой А по пути (5). С повышением температуры образца «накопленные» в ловушках А электроны могут высвободиться из них и попадать через зону проводимости по пути (6) на уровень ^2E Mn^{4+} , который при переходе в основное $^4\text{A}_{2g}$ состояние излучает красный свет (732 нм). Чем выше температура, тем больше электронов будет захвачено Mn^{4+} по пути (6) и это приведет к наблюдаемому эффекту увеличения интенсивности люминесценции в интервале температур 20-80 $^{\circ}\text{C}$. Однако при более высоких температурах ловушки А опустошаются и преобладает тушение люминесценции. Рассмотренный механизм подтверждается измерениями термолюминесценции и кинетик затухания свечения фосфоров при фотофосфоресценции.

Как видно из рисунка 15d спектр излучения люминофора $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ близок к спектру поглощения фитохрома P_{FR} и слабо перекрывается со спектром поглощения фитохрома P_R ($SR_R = 14\%$). Поэтому синтезированный люминофор в наибольшей степени подходит для селективного возбуждения фитохрома P_{FR} в системах оптического управления фотосинтетическими процессами в растениях.

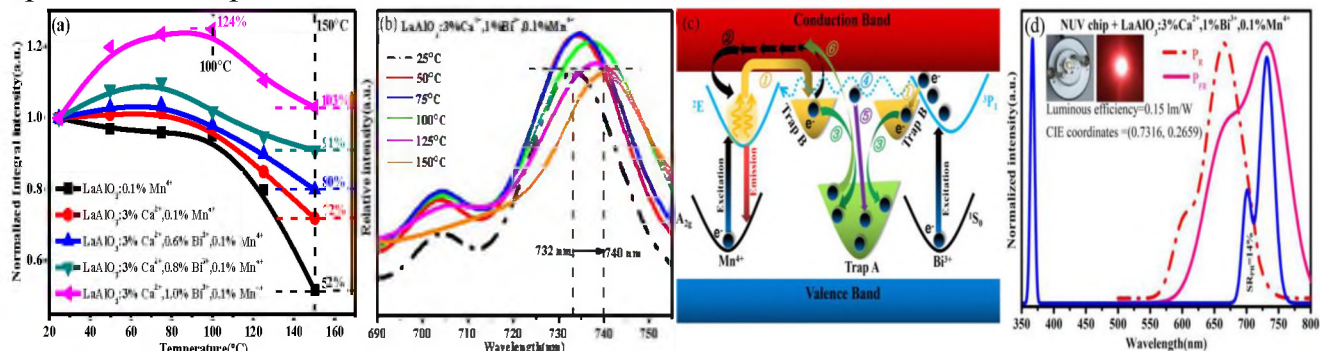


Рисунок 15 - Температурные зависимости интегральной интенсивности излучения $\text{LaAlO}_3:0.1\%\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ и $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ (a), спектров ФЛ $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ при возбуждении 368 нм (b), схема механизма термического усиления люминесценции $\text{LaAlO}_3:3\%\text{Ca}^{2+}, 1\%\text{Bi}^{3+}, 0.1\%\text{Mn}^{4+}$ при нагревании (c) и спектры излучения синтезированного люминофора и спектры поглощения P_{FR} и P_R пигментов (d).

Основные результаты и выводы по работе:

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 (Ca^{2+} , 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 **a** и хлорофилла **b**.

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 эффективность поглощения фотонов, возбуждающих люминофор и повышает термостойкость свечения за счет создания ловушек, участвующих в люминесценции при высоких температурах.

В люминофоре оптимального состава $Lu_3Al_5O_{12}:10\%Ca^{2+},0.6\%Bi^{3+},0.4\%Mn^{4+}$ до 150 °С отсутствует температурное тушения, а ВКЭ равен 83.2%.

5. Процессы, описывающие влияние ионов Ca^{2+} , Bi^{3+} , Mn^{4+} при их совместном легировании в матрицу $LaAlO_3$ полностью аналогичны таковым для люминофора $Lu_3Al_5O_{12}:Ca^{2+},Bi^{3+},Mn^{4+}$. Это говорит об универсальности подхода к подбору соактиваторов Mn^{4+} в оксидных фосфорах, обеспечивающих высокие эксплуатационные параметры и характеристики люминофоров.

Оптимальный состав «красного» люминофора на основе $LaAlO_3$: $LaAlO_3:3\%Ca^{2+},1\%Bi^{3+},0.1\%Mn^{4+}$. 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.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации:

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 Langa, 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)