

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

На правах рукописи

ЛАН ТЯНЬЧУНЬ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ  
АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ И ГЕКСАФТОРОГЕРМАНАТА КАЛИЯ ДЛЯ  
БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук, доцент

Корепанов Владимир Иванович

Научный консультант:

д.т.н., профессор

Хань Тао

Томск - 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Содержание.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	14
1.1 Классификация светодиодов белого света .....	16
1.2 Основные представления о люминофорах.....	18
1.2.1 Люминесцентные материалы .....	18
1.2.2 Возбуждение люминесценции кристаллофосфора .....	21
1.2.3 Электронное строение и люминесценция ионов церия и марганца .....	25
1.3 Состояние исследований люминофоров для «белых» светодиодов .....	32
1.3.1 Люминофоры на основе алюминиевых гранатов .....	32
1.3.2 Красный люминофор.....	33
1.3.3 Синий люминофор .....	35
1.3.4 Люминофор с многополосным (многоспектральным) излучением.....	36
1.4 Выводы .....	37
2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ .....	39
2.1 Методы синтеза люминофоров .....	39
2.2 Исходные материалы и приборы.....	40
2.3 Синтез люминофоров.....	42
2.3.1 Синтез $(Y, Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ .....	42
2.3.2 Синтез $K_2(Si, Ge)F_6:Mn^{4+}$ люминофора фторида .....	42
2.4 Методы анализа и исследования синтезированных люминофоров .....	43
2.4.1 Рентгеновская дифрактометрия.....	43
2.4.2 Фотолюминесцентных спектров .....	43
2.4.3 Морфология исследованных люминофоров .....	44
2.4.4 Элементный анализ люминофоров .....	44
2.4.5 Время жизни флуоресценции люминофоров .....	44
2.4.6 Ультрафиолетовые спектры поглощения люминофоров .....	44

2.4.7 Температурные характеристики люминесценции .....	44
2.5 Изготовление светодиодов.....	45
3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОА ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГРАНАТОВ $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ .....	46
3.1 Микроструктура люминофора ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$ .....	46
3.2 Люминесценция ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$ .....	49
3.3 Спектры излучения образцов «белого» светодиода с синтезированными люминофорами .....	58
3.4 Выводы по главе 3 .....	60
4. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТЬ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНОФОРА $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$ .....	61
4.1 Микроструктура люминофора ЛюАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$ .....	61
4.2 Люминесценция ЛюАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$ .....	67
4.3 Цветовые характеристики белого светодиода с синтезированными люминофорами .....	75
4.4 Выводы по главе 4 .....	76
5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ $K_2GeF_6:Mn^{4+}$ .....	78
5.1 Кристаллическая структура.....	78
5.2 Люминесценция $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$ .....	86
5.3. Некоторые свойства ионов $Mn^{4+}$ в $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$ .....	90
5.4 Эксплуатационные параметры и характеристики $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6:Mn^{4+}$ .....	94
5.5 Выводы по главе 5 .....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	101
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** К настоящему времени достигнут значительный прогресс в повышении излучательных и эксплуатационных характеристик чипов на основе InGaN/GaN. Для создания «белых» светодиодов (СД) разработаны высокоэффективные люминофоры. Наиболее распространены люминофоры на основе иттрий - алюминиевых гранатов (АИГ), активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Технология изготовления СД с такими люминофорами отработана, стоимость низка, а световая отдача СД достигает 200 Лм/Вт. Однако, у таких СД из-за недостатка красной составляющей в спектре, индекс цветопередачи Ra всего около 75, а цветовая температура CCT  $\approx 7750$  К. Это ограничивает области их применения.

Поэтому, для полного доминирования светодиодной светотехники необходимо расширение диапазонов варьирования спектральным составом излучения. Это открывают новые перспективы для решения различных дизайнерских проектов в освещении, позволяет достигать комфортные цветовые гаммы в осветительных установках различного назначения, делать полноценную замену традиционных источников света в измерительных системах, а также создавать различные цветовые решения подсветки в устройствах отображения.

В настоящее время, для коррекции излучения светодиодов используются достаточно дорогие и сложные в изготовлении нитридные «красные» люминофоры, которые не позволяют в полной мере реализовать все возможности светодиодного освещения. Наиболее перспективный путь - разработка новых типов дешевых люминофоров с люминесценцией в «красной» области спектра при возбуждении тем

же синим светом.

Поиск и исследование новых фосфоров продолжается и это направление стало одним из важных в развитии современных полупроводниковых источников освещения. Для создания таких люминофоров используется активирование различных матриц ионами марганца, преимущественно  $Mn^{2+}$ . Перспективным активатором является также  $Mn^{4+}$ .

### **Степень разработанности темы**

1. Одним из способов повышения индекса цветопередачи СД является введение в люминофор ИАГ: $Ce^{3+}$  ионов  $Mn^{2+}$ . Спектр люминесценции  $Mn^{2+}$  сильно зависит от окружающего кристаллического поля, поэтому цвет излучения СД можно изменять от зеленого до красного изменением параметров поля. Однако сведения о люминесценции иона  $Mn^{2+}$  в матрице ИАГ немногочисленны и не достаточны для создания эффективного люминофора.

2. Люминофор  $LuAG:Ce^{3+}$  считается перспективным преобразователем излучения для «белых» СД. Как и в ИАГ, увеличить «красную» составляющую излучения можно добавлением ионов  $Mn^{2+}$ . Однако в литературе нет сообщений о люминесценции  $Mn^{2+}$  в матрице  $LuAG$ .

3. Для коррекции спектров излучения СД перспективным активатором является ион  $Mn^{4+}$ . Нами впервые синтезированы люминофоры  $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$ , изучено влияние активатора и соактиваторов на их структуру и свойства, определены оптимальные концентрации примесей и оценены перспективы применения нового фосфора в светодиодах «белого» цвета.

**Цель диссертационной работы** - разработать и исследовать эффективные,

экономичные люминофоры для коррекции цветовых параметров излучения «белых» светодиодов, а также сделать всесторонний анализ их структуры, морфологии, люминесцентных свойств, термостойкости, влагостойкости.

**Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:**

1. Сделать анализ существующих фотолюминофоров для СД и определить перспективность применения для достижения поставленной цели гранатов (YAG, LuAG), активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и гексафторогерманата калия ( $\text{K}_2\text{GeF}_6$ ), активированного ионами  $\text{Mn}^{4+}$ .

2. Изучить влияние активаторов и соактиваторов на кристаллическую структуру, морфологию, эффективность люминесценции, термостойкость и влагостойкость разработанных люминофоров.

3. Изучить структуру (координацию) центров свечения, закономерности влияния примесей  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}\text{-Si}^{4+}$  -пар на параметры и характеристики люминесценции YAG: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  и LuAG: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ .

4. Изучить процессы заселения возбужденного состояния ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и исследовать эффективность передачи энергии от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ионам  $\text{Mn}^{2+}$  при воздействии излучения из области 460 нм в YAG: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  и LuAG: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , установить роль этих процессов в формировании спектра излучения люминофоров.

5. Синтезировать люминофор  $\text{K}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$  и установить характер, степень, причины изменения фазовой структуры кристаллической решетки, структуры (координации) центров свечения ( $\text{Mn}^{4+}$ ) при замене части  $\text{Ge}^{4+}$  ионами  $\text{Si}^{4+}$

6. Изучить закономерности влияния структурных изменений на параметры и характеристики люминесценции  $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$ , термическую устойчивость, влагостойкость синтезированного люминофора по сравнению с исходной матрицей (без  $Si^{4+}$ ).

7. Изучить влияние содержания  $Si^{4+}$  на квантовую эффективность люминесценции  $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$

8. Определить оптимальные концентрации активаторов и соактиваторов (Ce, Mn, Si) и их соотношение в синтезированных люминофорах, обеспечивающие максимальные эксплуатационные характеристики люминофора.

9. Сделать анализ результатов исследований, оценить перспективы практического применения разработанных люминофоров для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

**Объекты исследования.** Эффективные люминофоры для «белых» светодиодов с высокой цветопередачей.

**Предмет исследования.** Механизмы и результаты влияния легирующих примесей  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  в гранатах YAG и LuAG и примесей Si и  $Mn^{4+}$  в  $K_2GeF_6$  на структуру и морфологию люминофоров, параметры и характеристики люминесценции.

**Научная новизна исследований:**

1. Впервые детально изучено влияние совместно легированных ионов  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  на кристаллическую структуру, координацию центра свечения ( $Mn^{2+}$ ), закономерности фотолюминесценции, термо- и влагостойкость свечения люминофоров на основе гранатов YAG и LuAG. Показано, что  $Mn^{2+}$  замещает ионы

$\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Y}^{3+}$ , а  $\text{Si}^{4+}$  ионы  $\text{Al}^{3+}$  без образования новой фазы и это позволяет создавать однофазные люминофоры на основе гранатов для коррекции спектра излучения «белых» СД.

2. Впервые исследованы относительная заселенность электронных состояний ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и процессы передачи энергии  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  при возбуждении в области 460 нм  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$  и  $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$ . Возбуждение  $\text{Ce}^{3+}$  в области 460 нм приводит к его люминесценции, а также передаче энергии  $\text{Mn}^{2+}$ , эффективность которой определяется концентрацией  $\text{Mn}^{2+}$ , поэтому возможно направленно изменять соотношение желтой и красной составляющих люминесценции путем изменения концентраций  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

3. Впервые всесторонне исследована фазовая структура, морфология, люминесцентные и эксплуатационные свойства люминофоров  $\text{K}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ . Установлены основные закономерности влияния ионов кремния на формирование структуры и свойств люминофора в процессе синтеза. Например, замена катионов Ge ионами Si в  $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  с тригональной симметрией решетки ( $\text{P}3\text{m}1$ ) приводит к локальным искажениям отдельных фрагментов (кластеров) структуры твердого раствора и стабилизации гексагональной симметрии решетки ( $\text{P}6_3\text{mc}$ ) в  $\text{K}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ , а также изменяет излучательные свойства центра свечения.

4. Впервые подробно исследованы факторы (структурные изменения, концентрация ионов  $\text{Si}^{4+}$  и др.) влияющие на квантовую эффективность, термическую устойчивость, влагостойкость «красной» люминесценции синтезированного люминофора  $\text{K}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$  по сравнению с исходной

матрицей  $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  и установлен оптимальный состав люминофора, обеспечивающий максимальные эксплуатационные параметры и характеристики.

**Научная и практическая значимость работы:**

1. Результаты исследований расширяют представления о процессах, вызывающих и сопровождающих люминесценцию ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в люминофорах на основе гранатов YAG и LuAG и ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в гексафторогерманате калия.

2. Установленные закономерности дают возможность обоснованно выбирать тип и количество легирующих примесей для увеличения эффективности свечения люминофоров на основе выбранных матриц, оптимизации спектрального состава излучения, повышения их эксплуатационных характеристик.

3. Полученные результаты углубляют сведения о механизмах влияния легирующих примесей  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  на структуру матриц и центров люминесценции в синтезированных люминофорах и доказывают перспективность создания перестраиваемых по цвету излучения синтезированных люминофоров путем изменения соотношения их концентраций.

4. Реализация на практике результатов исследований существенно расширяет области применения «белого» светодиода за счет использования люминофора с различными оттенками спектра излучения, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

5. Высокий квантовый выход излучения в красной области спектра, высокие температуры тушения люминесценции, высокая влагостойкость, хорошие механические свойства в сочетании с широкими возможностями изменения соотношения излучения в синей и красной областях спектра при возбуждении в

области 460 нм синтезированных люминофоров  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{LuAG:Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  свидетельствуют о реальных перспективах их применения для создания СД с различной цветностью излучения, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

б. Твердый раствор  $\text{K}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$  с эффективной люминесценцией в красной области спектра, неплохой водостойкостью и высокой температурой тушения люминесценции является многообещающим люминофором для коммерческого применения при изготовлении СД различной цветности в сочетании с «жёлтым» люминофором  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ , а также в дисплеях с широкой цветовой гаммой излучения. Это подтверждается тем, что экспериментальный СД с синтезированным люминофором имеет индекс цветопередачи 92, коррелированную цветовую температура 3810 К, а световую отдачу около 100 Лм/Вт.

**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 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.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Характер и степень влияния активаторов и соактиваторов на кристаллическую структуру матрицы, координацию центра свечения, морфологию,

оптические свойства, интенсивность и спектр фотолюминесценции, тушение люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , ионов  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{K}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ .

2. Заселение возбужденного состояния ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , излучающих свет в красной области спектра при переходах  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  после воздействия синим (460 нм) или УФ излучениями в гранатовых люминофорах происходит в результате передачи энергии из релаксированного возбужденного 5d состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$  иону  $\text{Mn}^{2+}$ . Эффективность этого процесса и соотношение полос излучения  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  определяется концентрацией  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллофосфоре. Поэтому при изменении концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  интегральный спектр излучения люминофора может изменяться от зеленого до оранжево-красного.

3. При замене  $\text{Ge}^{4+}$  ионами  $\text{Si}^{4+}$  в  $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  стабилизируется гексагональная структура твердого раствора  $\text{Rb}_3\text{mc}$  группы симметрии, октаэдры  $[\text{SiF}_6]$  и элементарная ячейка сжимаются, сокращаются K-F расстояния, в кластере  $\text{GeF}_6^{2-}$  изменяются углы связи F-Ge-F, а длины связей Ge-F сокращаются, октаэдрические кластеры  $[\text{MnF}_6]^{2-}$  также искажаются, вызывая изменение локальной симметрии  $\text{Mn}^{4+}$ . Такая эволюция кристаллической структуры KGFM при синтезе KGFSFM приводит к увеличению квантовой эффективности люминесценции, повышению термической устойчивости, влагостойкости «красной» люминесценции синтезированного люминофора KGFSFM по сравнению с исходной матрицей KGFM.

4. Высокий квантовый выход люминесценции при возбуждении синтезированных люминофоров в области 460 нм, их стабильность к внешним

воздействиям, возможность управлять цветовыми характеристиками доказывает перспективность их применения для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на международных конференциях: The 9th national conference on rare earth luminescent materials and international forum, (Guangzhou, 2017); International conference of light-emitting materials and devices, (Hangzhou, 2019); OPTICS & PHOTONICS international exhibition, (Yokohama, 2017); International symposium on luminescence materials, (Xiamen, 2019).

**Публикации.** Основные материалы исследований опубликованы в 10 статьях в зарубежных журналах, индексируются в базе данных Scopus, WOS.

### **Личный вклад автора**

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

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 164 наименований. Работа содержит 128

страницы машинописного текста, 37 рисунков, 17 таблиц, 22 формулы.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Высокая энергоэффективность, большой срок службы, отсутствие ртути, диверсификация, создание различных световых дизайнерских решений и художественных образов - основные направления развития человечества в области искусственного освещения. В качестве источников света для этих целей в наибольшей степени подходят полупроводниковые светоизлучающие диоды (светодиоды).

Светодиоды изначально применялись в качестве индикаторов различного назначения. Развитие технологий привело к созданию светодиодов высокой мощности с излучением разного спектрального состава и в настоящее время они используются не только как индикаторы, но и как компактные высокоэффективные источники света для подсветки, освещения, изготовления дорожных знаков, дисплеев и области их применения, а также виды продолжают расширяться.

Повышение излучательных и эксплуатационных характеристик чипов на основе InGaN/GaN совершило революцию в области источников света для освещения. Основные преимущества - высокий срок службы (до 100000 часов), высокая световая отдача (до 200 Лм/Вт), компактность, возможности изготовления осветительных и облучательных систем различной конфигурации, мощности и назначения. Например, лампа накаливания мощностью 150 Вт может быть заменена светодиодной лампой мощностью всего около 18 Вт, что не только сокращает расходы на техническое обслуживание и ремонт, но также значительно снижает энергопотребление и это имеет очевидные преимущества в области

энергоэффективности [1-7].

Преимущества «белых» светодиодов приводят к тому, что они способны полностью заменить традиционные источники света и в ближайшем будущем станут четвертым поколением источников освещения после свечей, ламп накаливания и газоразрядных ламп.

Рынок светодиодной осветительной и облучательной техники формируется на основе многих факторов: тенденций развития освещения, государственного стимулирования энергосберегающих технологий, изменения потребительских предпочтений, наличия развитой конкурентной среды, состояния существующей нормативной базы и пр. Наибольшее применение световые приборы на основе светодиодов нашли в следующих областях:

Офисно-административное освещение, которое позволяют дизайнерам интерьеров создавать разнообразные индивидуальные проекты.

Промышленное освещение, которое получило новое качество благодаря использованию специальных светодиодных кластеров.

Торговое освещение, в котором лидируют светильники для локального и направленного освещения с повышенным качеством параметров излучения.

Наружное освещение, в котором наиболее востребованы светильники для архитектурной подсветки, садово-паркового освещения, освещения стоянок, прогулочных дорожек и пр.

Специальное освещение: для медицинских учреждений, ЖКХ, аварийного освещения объектов различного назначения и т.д.

Перспективность светодиодного освещения (облучения) отмечают все

аналитики. Однако в некоторых областях, например, в дорожном освещении, тепличных хозяйствах и других сферах, светодиодное освещение проигрывает традиционному ламповому.

Основной фактор, сдерживающий более широкое применение светодиодов в светотехнике, состоит в достаточно высокой стоимости светодиодных систем освещения и облучения. Поэтому в ближайшее время наиболее востребованными направлениями совершенствования светодиодной осветительной (облучательной) техники будут работы, направленные на создание конкурентоспособных (по стоимости) в сравнении с традиционными облучательные и осветительные установки.

### **1.1 Классификация светодиодов белого света**

Современный светодиод или светоизлучающий диод (СД, СИД, LED – light-emitting diode) – это полупроводниковый источник света, содержащий один или несколько светоизлучающих кристаллов, расположенных в одном корпусе с линзой [8-24]. В основе работы светодиодов лежит явление электролюминесценция квантовых ям (точек) которые формируются при изготовлении двойных гетеропереходов с узкими областями инжекции заряда. В настоящее время наиболее распространены чипы с множественными квантовыми ямами.

В соответствии с методом изготовления различают три вида белых светодиодов:

- Светодиод, состоящий из комбинации красных, зеленых и синих (RGB) мульти-светодиодных чипов [25-27], образующих белый светодиодный модуль.
- Органический белый светодиод [28-35].

- «Белый» светодиод на основе синего InGaN/GaN чипа с люминофором, преобразующим часть синего излучения в желто-оранжевое [36-94].

Таким образом, RGB белый светодиод обладает достаточно высокой светоотдачей, хорошей цветопередачей, длительным сроком службы и не требует применения люминофора, который создает дополнительные потери энергии (стоксовы потери).

Однако его недостатки также значительны. Например, поскольку квантовая эффективность трехцветных светодиодов различна, световые потоки светодиодов одного чипа могут различаться, а эта нестабильность может приводить к плохой стабильности цветовых параметров светового прибора. Чтобы поддерживать стабильность цвета, для компенсации часто требуется управление специальной микросхемой и относительно сложные периферийные системы мониторинга и обратной связи. Благодаря сложному оптическому дизайну модуль сложнее, а стоимость существенно превышает стоимость обычного белого светодиода с люминофорным преобразователем света.

В последние годы появились сообщения об органических белых светодиодах с более высокой светоотдачей и высокой цветопередачей [28-32]. Например, осажденная в вакууме многослойная электролюминесцентная пленка из органического полимера легируется красными, зелеными и синими флуоресцентными красителями для получения белого света. Три основных цветных красителя также могут быть отдельно осаждены в разные квантовые ямы. Однако нестабильность органических материалов и короткий срок службы ограничило дальнейшее развитие органических белых светодиодов.

Поэтому в настоящее время наиболее широко используются белые светодиоды с люминофорными покрытиями. В них применяются светодиодные чипы, излучающие синий или фиолетовый свет, который возбуждает люминофоры (люминофор) излучающие красный, зеленый (или даже синий) цвета и, в итоге создающие излучение светодиодов белого цвета разного оттенка. Управлять цветовыми параметрами и характеристиками отдельного «белого» светодиода можно легко подбором комбинации различных типов люминофоров и толщины люминофорного покрытия. Применение светодиодов разного оттенка цвета (обычно 2 или 3) позволяет с помощью электроники управлять (регулировать) цветностью светового прибора в процессе эксплуатации.

Преимущества светодиодов с люминофорными преобразователями света состоят также в том, что технология изготовления люминофорного порошка различного типа и нанесения покрытия в достаточной мере отработана, доступна и недорога.

Поэтому исследование различных люминесцентных материалов для белых светодиодов с флуоресцентным преобразованием является актуальной темой в области исследований люминесцентных материалов и практики их применения в светодиодной светотехнике.

## **1.2 Основные представления о люминофорах**

### **1.2.1 Люминесцентные материалы**

Люминофор, как правило, состоит из основного соединения (матрицы) и легирующих добавок (активаторов и соактиваторов), электронные переходы в

которых создают в нем требуемые для возбуждения фотолюминесценции спектры поглощения и излучения [96-97].

Достаточно часто в состав фосфора необходимо включать, так называемые сенсibilизаторы, - примеси, которые участвуют в передаче энергии центру свечения при фотовозбуждении люминофора. Активаторы и сенсibilизаторы присутствуют в матрице в виде ионов, которые часто замещают ионы кристаллической решетки матрицы.

Матричные соединения включают в себя широкий спектр материалов, обычно кристаллов, которые должны быть прозрачны для области предполагаемого излучения. В качестве активаторов могут использоваться элементы охватывают большую часть периодической таблицы элементов Менделеева (рисунок 1.1). Они при внедрении в матрицу создают определенную дефектную структуру кристаллофосфора (собственную и примесную). При этом важное значение имеет тот фактор, что в фосфоре не должно быть дефектов, которые искажают или подавляют люминесценцию активатора. Основные неорганические соединения, представляющие интерес для применения в качестве матриц светодиодных люминофоров: оксиды и сложные оксиды, например,  $Y_2O_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Sr_3TiO_3$  и др., соли оксикислот, например, бораты, силикаты, алюминаты, фосфаты, ванадаты, молибдаты, вольфраматы и галогенфосфаты.

1 H																	2 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo																														
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Рисунок 1.1 - Периодическая таблица элементов

На рисунке 1.2 показаны максимумы полос излучения некоторых ионов. Видно, что в общем случае ионы редкоземельных элементов могут быть очень эффективными активаторами. Возбуждение ионов редкоземельных элементов обусловлены переходами электронов с 4f орбиталей редкоземельных элементов на различные уровни энергии. Наиболее важными являются переходы между уровнями энергии в f-конфигурации редкоземельного иона (переход f-f) и переходы между орбиталями f и d (переходы f-d).

Переходы между различными уровнями при поглощении энергии фотонов или других видов энергии происходят в соответствии с правилами отбора и определяют спектры возбуждения (переход в возбужденное состояние иона при поглощении энергии фотонов) и спектры люминесценции (излучательный переход из возбужденного в основное состояние). Например, правило отбора по спину означает, что переходы электронов между уровнями энергии различных спиновых состояний ( $\Delta s \neq 0$ ) запрещены.

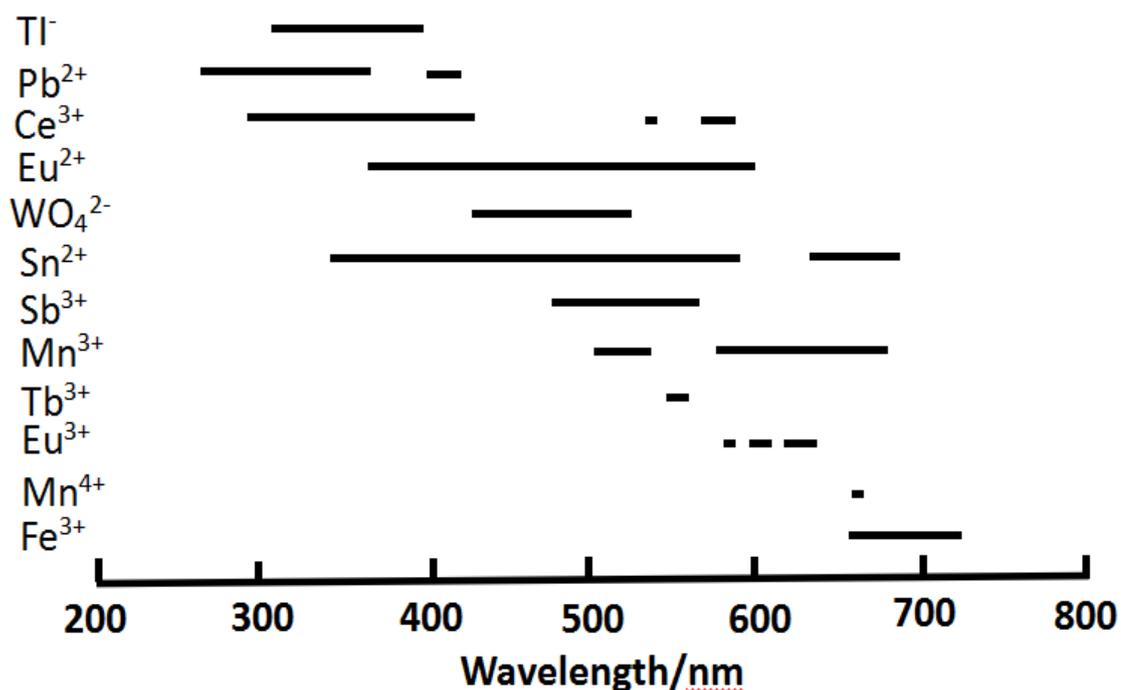


Рисунок 1.2 - Положение уровней излучения некоторых ионов [96]

Приготовление люминофора обычно осуществляют путем нагревания порошков материалов, например, однородно смешанных матричного материала и вещества, содержащего активатор, до высоких температур. Между исходными материалами происходит образование химических соединений в виде кристаллов, которые и составляют частицу люминофора. Часто необходимо выполнять такие процессы, как измельчение, промывка, сушка и просеивание.

### 1.2.2 Возбуждение люминесценции кристаллофосфора

Процесс возникновения люминесценции люминофора показан на рисунке 1.3 и состоит из следующих этапов:

1. Решетка матрицы, сенсбилизатор или центр люминесценции (примесь-активатор, или иной дефект) поглощают энергию воздействующих на люминофор внешних излучений и переводят центры люминесценции в возбужденное состояние.

Детали этого этапа зависят от вида возбуждения. В зависимости от способа возбуждения люминесценцию разделяют на фотолюминесценцию, электролюминесценцию, рентгенолюминесценцию и т. д.

Если на фосфор воздействует высокоэнергетическое неселективное излучение, например, рентгеновское, электронное или фотонное в области переходов зона-зона кристаллической матрицы, то поглощение энергии происходит сначала матрицей. Созданные в ней электронные возбуждения, мигрируют, термализуются, захватываются дефектами в том числе центрами люминесценции и передают им свою энергию, переводя в возбужденное состояние. В кристаллофосфорах механизм передачи энергии от матрицы центру при неселективном возбуждении осуществляется экситонами или путем последовательного захвата электронов и дырок.

Ультрафиолетовое или видимое излучение может также непосредственно возбуждать активатор, если энергия квантов соответствует энергии переходов между электронно-колебательными состояниями центра свечения. Это селективное (в полосу поглощения) возбуждение центра.

Часто кванты возбуждающего излучения поглощаются сенсбилизатором с последующей передачей энергии центру люминесценции.

2. Из высоковозбужденного состояния в результате электронных переходов, включая интеркомбинационные, переходов по колебательным состояниям, взаимодействия с колебаниями решетки (фононами), центр свечения теряет часть своей энергии и переходит в нижайшее возбужденное состояние  $E_1$ , из которого возможен переход в основное состояние, в том числе с излучением кванта энергии.

Есть несколько способов диссипации энергии возбужденного состояния центра:

- излучательный переход, разрешенный правилами отбора (например, триплет-триплетный или синглет-синглетный)
- излучательный переход, запрещенный правилами отбора (например, триплет-синглетный),
- интеркомбинационный переход, например, между уровнями разной синглетности,
- безызлучательные переходы в результате теплового или концентрационного тушения,
- передача энергии другим типам центров свечения, например, резонансная или «форстеревская».

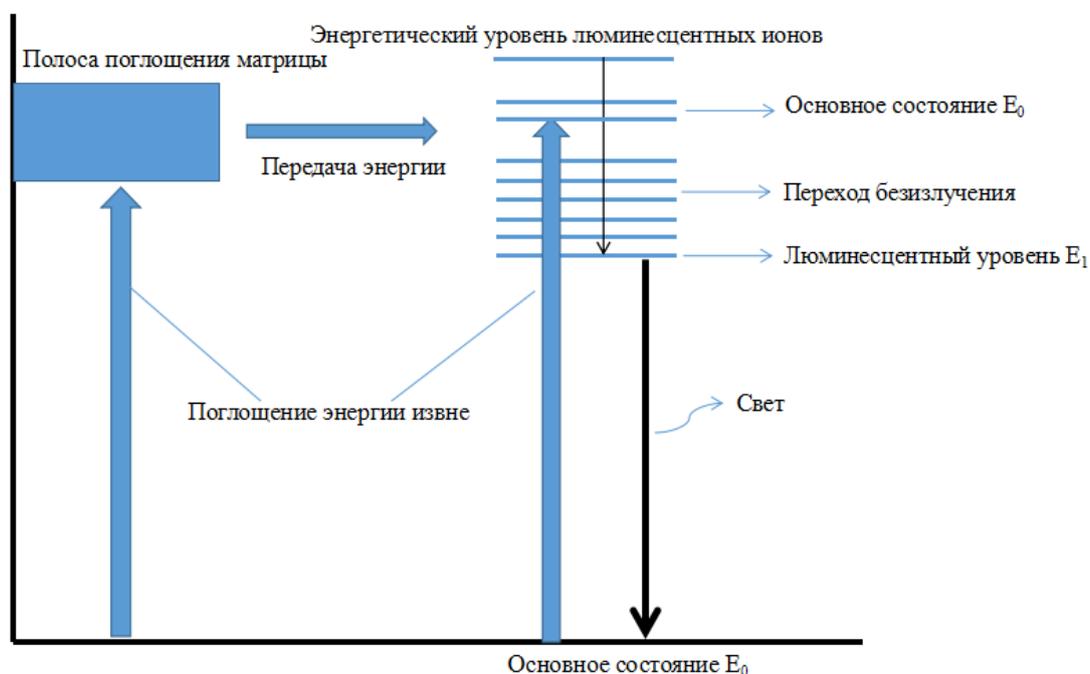


Рисунок 1.3 - Принцип возникновения люминесценции люминофора

Схематично процесс возникновения люминесценции показан на рисунке 1.3.

Поскольку излучательное состояние ниже на энергетической диаграмме чем возбужденные, то при фотостимулированной возбуждении неизбежны потери энергии (в тепло), которые называют «стоксовыми».

Часто для создания необходимого спектра излучения источника с люминофорным преобразователем, повышения квантового выхода люминесценции в состав люминофора вводят, так называемые, сенсibilизаторы, которые передает поглощенную световую энергию центрам свечения. То есть в общем случае люминофор состоит из трех основных частей: матрица, сенсibilизатор, центр(ы) люминесценции (активаторы) [81] (рисунок 4). Обозначения на рисунке: А - ион сенсibilизатор, В - ион активатор (излучающий ион) [85-87], EX – возбуждение, EM – эмиссия.

Матрица и сенсibilизатор должны создавать спектральную область пропускания, которая эффективно поглощает возбуждающее фотолюминесценцию излучение, но быть прозрачной для самой фотолюминесценции. При поглощении света энергия передается преимущественно сенсibilизатору А, который частично передает ее активатору В, вызывая его переход в возбужденное состояние. Отметим, что в создании спектра фотолюминесценции участвуют оба типа легирующих примесей, и сенсibilизатор, и активатор.

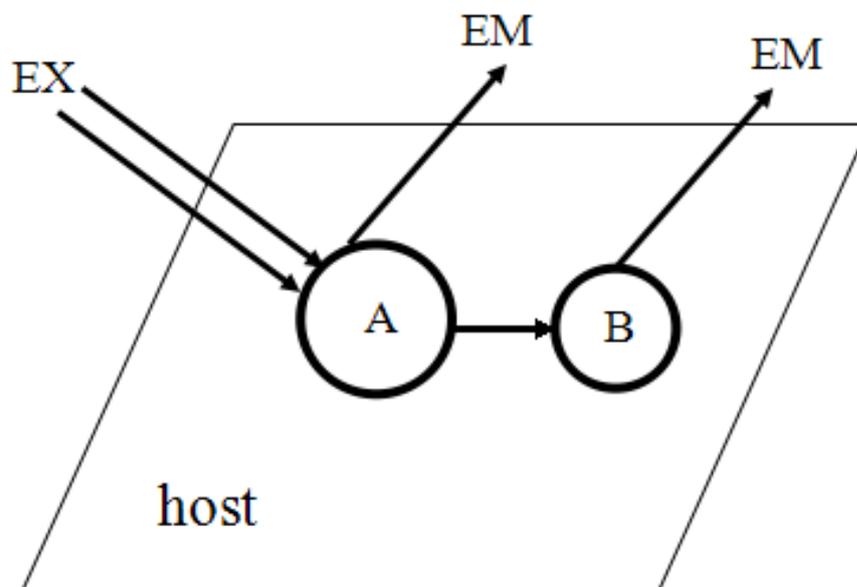


Рис.1.4 - Схема твердотельного люминесцентного материала

### 1.2.3 Электронное строение и люминесценция ионов церия и марганца

Важнейшее значение при создании люминофорных преобразователей для светодиодов имеют ионы-активаторы Ce и Mn, которые после внедрения в матрицу способны излучать в видимой и красной областях спектра, соответственно.

#### Люминесценция ионов Ce [41-43,97]

Церий относится к редкоземельным элементам с содержанием в земной коре около 6%, из которой он легко извлекается. Атомный номер - 58, атомная масса - 140,115. Церий может находиться в трехвалентном (ионный радиус – 0.102 нм) и четырехвалентном (ионный радиус – 0.087 нм) состояниях. Четырехвалентный ион церия является наиболее распространенным и наиболее стабильным. Основным способом существования церия является оксид  $CeO_2$ .

Эмиссия ионов  $Ce^{3+}$  происходит в результате переходов между 5d и 4f орбиталями (подуровнями), хотя в большинстве других трехвалентных

редкоземельных ионах реализуются f-f-переходы в 4f-орбиталях. На 4f-орбитали  $\text{Ce}^{3+}$  находится один неспаренный электрон, на 5d-орбитали также находится один неспаренный электрон. Как показано на рисунке 1.5, основное состояние иона церия -  $\text{Ce}^{3+}(2F)$ , из которого он при возбуждении переходит в состояние  $\text{Ce}^{3+}(5d)$ .

В результате обратных переходов  $5d \rightarrow 4F_{7/2}$  и  $5D \rightarrow 4F_{5/2}$  создаются две полосы излучения в ультрафиолетовом диапазоне или в диапазоне синего света. Однако, когда на уровень энергии 5d воздействует внешнее поле, положение его на энергетической диаграмме значительно понижается и можно, используя этот эффект, расширить полосу излучения  $\text{Ce}^{3+}$  до красной области.

Основные закономерности люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  определяются типом матрицы, видом катиона в ней, частичным замещением анионной группы в матрице и температурой. Одними из важнейших являются сенсбилизационные свойства ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Ионы  $\text{Ce}^{3+}$  имеют широкую полосу поглощения в результате 4f→5d переходов с высоким значением силы осциллятора электронных переходов. Это позволяет эффективно поглощать энергию люминесценции самих ионов  $\text{Ce}^{3+}$  или поглощать энергию излучения других ионов в результате сенсбилизации.

При изменении матрицы спектр широкополосного излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$  изменяется. Это можно использовать для согласования с полосой поглощения возбуждаемых ионов и, следовательно, обеспечивать более высокую эффективность передачи энергии центрам свечения. Ионы церия обладают устойчивой электронной конфигурацией с заполненной внешней оболочкой. Их внешняя оболочка обладает определенным экранирующим эффектом и переходы между уровнями энергии ионов менее подвержены влиянию окружающего

кристаллического поля.

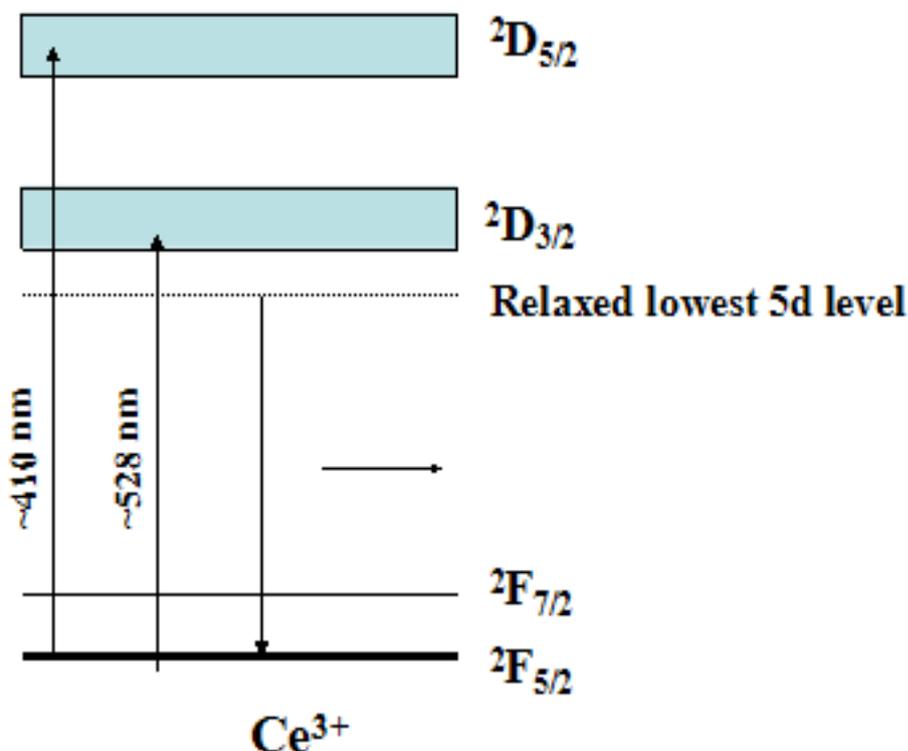


Рис.1.5 Электронное строение и f-d -переходы в  $\text{Ce}^{3+}$

### Люминесценция ионов $\text{Mn}^{2+}$

В переходных металлах электроны d-орбитали ионов не экранированы от внешнего поля и поэтому их люминесцентные свойства сильно зависят от воздействия окружающего кристаллического поля. Самый внешний d-электрон ионов переходных металлов имеет богатый набор энергетических состояний и может излучать зеленый, желтый, красный, ближний инфракрасный свет при возбуждении ультрафиолетовым или синим светом.

Марганец относится к элементам d-семейства. Электронная структура иона  $\text{Mn}^{2+}$  определяется следующей реакцией  $\text{Mn}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 \rightarrow \text{Mn}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ . Излучение  $\text{Mn}^{2+}$  состоит из широкополосного спектра [98-108] и используется во многих люминесцентных веществах. Его спектральные

характеристики сильно зависят от положения  $Mn^{2+}$  в кристаллической структуре материала матрицы, присутствия дефектов в окружении. Поэтому спектр излучения может изменяться от зеленого до красного, а время затухания свечения может достигать миллисекунд.

Люминесценция  $Mn^{2+}$  происходит в основном в результате перехода между термами (уровнями энергии)  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  (см. диаграмму Tanabe-Sugano (рисунок 1.6)). Эта диаграмма демонстрирует поведение уровней энергии ионов марганца с ростом интенсивности кристаллического поля решетки. Крайний левый уровень на рисунке - уровень энергии свободного иона, когда интенсивность кристаллического поля равна 0. С ростом напряженности кристаллического поля  $4G$ ,  $4D$ ,  $2I$ ,  $2F$  и другие энергетические уровни свободного иона  $Mn^{2+}$  постепенно разделяются на  ${}^4E(4G)$ ,  ${}^4A_1(4G)$ ,  ${}^4T_1(4G)$ ,  ${}^4T_2(4G)$ ,  ${}^2E(2I)$ ,  ${}^2A_1(2I)$ ,  ${}^2A_2(2I)$ ,  ${}^2T_1(2I)$  и другие энергетические уровни.  $4G$ ,  $2I$  обозначает уровень энергии свободных ионов.  $A$ ,  $E$  и  $T$  - невырожденные, двойные вырожденные и тройные вырожденные орбитальные уровни энергии, соответственно.

Эта диаграмма объясняет возможный характер изменения люминесцентных свойства  $Mn^{2+}$  в зависимости от типа матрицы и его ближайшего окружения, например, положение максимумов полос излучения, ширина спектра люминесценции  $Mn^{2+}$  из-за разных наклонов кривых изменения энергии уровней, длительность времени затухания люминесценции, которая обусловлена правилами спинового отбора.

Такое разнообразие спектров люминесценции  $Mn^{2+}$  обусловлено сильной зависимостью уровня энергий  ${}^4T_1(G)$  от координационной среды. Зеленый свет

может излучаться в четырехкоординированном тетраэдрическом слабом кристаллическом поле, а излучение красного света может быть получено в шестикоординированной среде с сильным кристаллическим полем октаэдра. Спектр фотолюминесценции  $Mn^{2+}$  в матрице различных сред охватывает диапазон длин волн 500-700 нм. Как правило, марганец излучает зеленый свет в тетраэдрическом координационном окружении (слабое кристаллическое поле) и оранжевый или красный свет в октаэдрическом координационном окружении (сильное кристаллическое поле) [101-103].

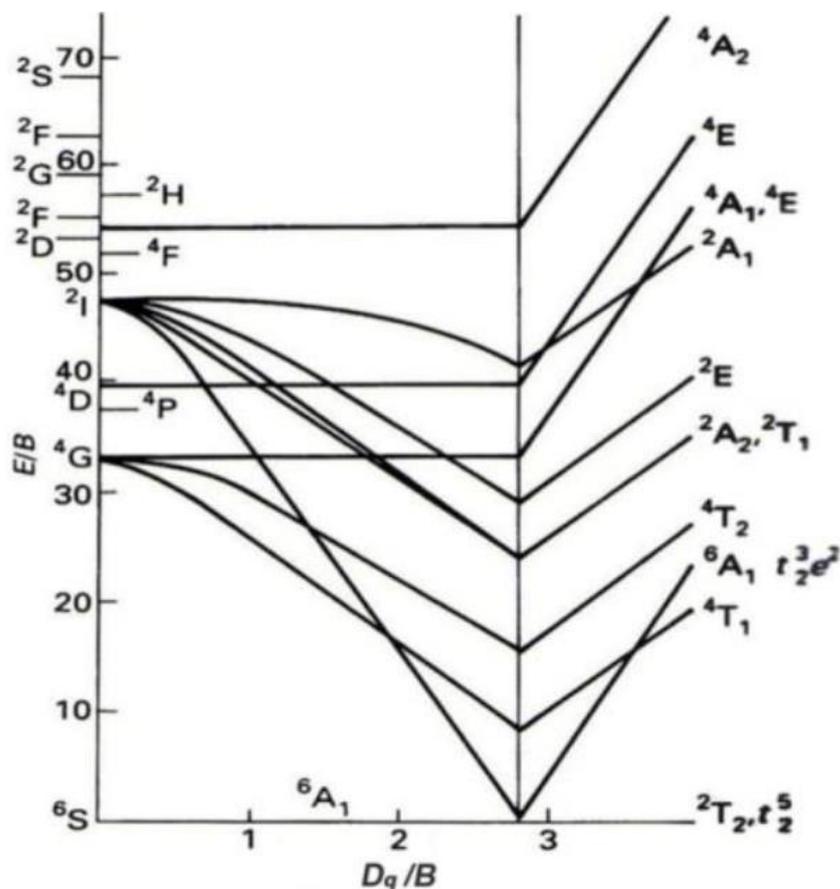


Рисунок 1.6 - Диаграмма Танабе-Сугано ионов  $Mn^{2+}$  [101]

### Люминесценция ионов $Mn^{4+}$



конфигурационных координатах. Из рисунка можно оценить основные оптические характеристики  $Mn^{4+}$ , например, положение максимумов полос поглощения и излучения, полуширины полос, а также степень электрон-фоонных взаимодействий иона марганца в различных энергетических состояниях и др.

Как видно, наиболее сильно зависят от значения конфигурационной координаты положения уровней энергии возбужденных  ${}^4T_1$  и  ${}^4T_2$  состояний и основного  ${}^4A_2$  состояния, указывая на то, что при возбуждении  $Mn^{4+}$  переходы  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  (переход при возбуждения - это спин-разрешенный переход,  $\Delta s = 0$ ) происходят с сильными электрон-фоонными взаимодействиями, которые приводят к появлению широких полос поглощения и излучения в синей и ультрафиолетовой областях спектра, в отличие от бесспинового перехода при переходах  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ .

На рисунке 1.8 видно, что уровень энергии  ${}^2E_g$  смещается незначительно относительно уровня  ${}^4A_2$ , то есть для него электрон-фоонное взаимодействие с колебаниями ионов матрицы является относительно слабым. Однако, это взаимодействие приводит к снятию запрета на переход и в спектре излучения  $Mn^{4+}$  обычно наблюдается ряд интенсивных узкополосных эмиссионных линий красного света [109-118].

Люминесцентные материалы, легированные  $Mn^{4+}$ , обычно имеют широкую полосу излучения. Из-за разницы в конфигурации окружающего кристаллического поля d-d - запрещенный по четности переход из первого возбужденного состояния  ${}^4T_1$  (G) в основное состояние  ${}^6A_1$  (s) может быть разрешен и тогда ион может излучать свет с различной длиной волны от темно-зеленого до дальнего красного.

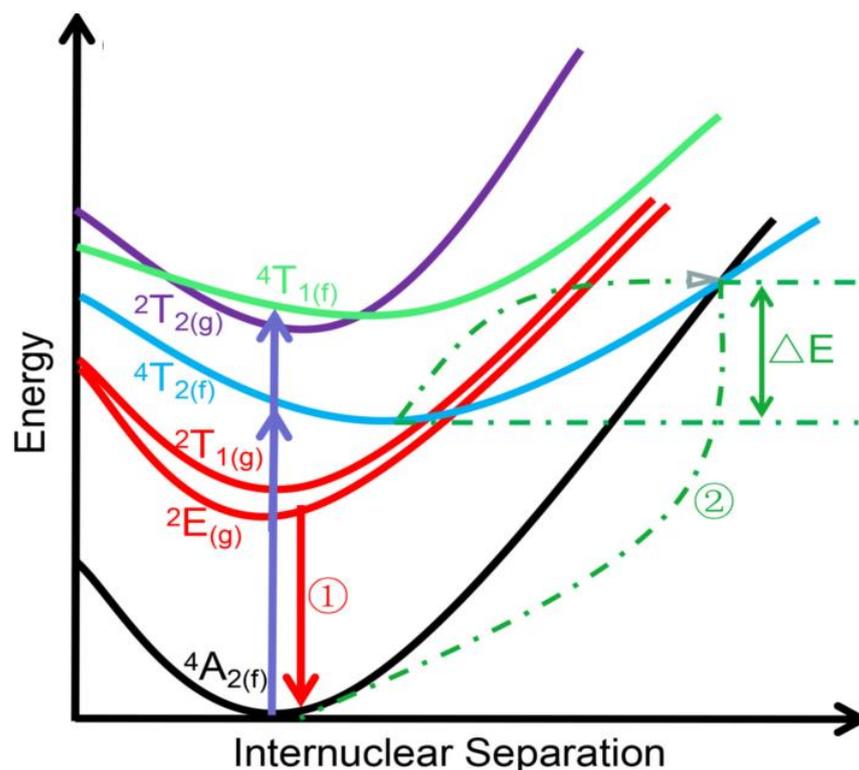


Рисунок 1.8 - Уровни энергии ионов  $Mn^{4+}$  в конфигурационных координатах

### 1.3 Состояние исследований люминофоров для «белых» светодиодов

#### 1.3.1 Люминофоры на основе алюминиевых гранатов

Алюминиевый гранат представляет собой особую матрицу из алюмината, основной особенностью которого является кристаллический узел кубического граната, например, иттрий-алюминиевого граната [44-45, 85-89, 105-108], кристаллическая решетка которого показана на рисунке 1.9. Люминофоры на основе алюминиевого граната имеют следующие преимущества:

- a). Хорошая химическая устойчивость.
- b). Высокий квантовый выход, который в настоящее время может достигать значений в 78%.
- c). Низкая токсичность. Основные элементы люминофоров алюминиевого

граната, Al, O и редкоземельные элементы, не токсичны.

d). Хорошая теплопроводность. Поскольку светодиодный чип нагревается, хорошая теплопроводность полезна для рассеивания тепловой энергии.

e). Люминофор легко синтезировать. Не требуется вакуумная среда, а процессы синтеза легко контролируются.

f). Цены на сырье относительно низкие. В настоящее время сырьем этого типа люминофоров является в основном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и редкоземельные элементы.

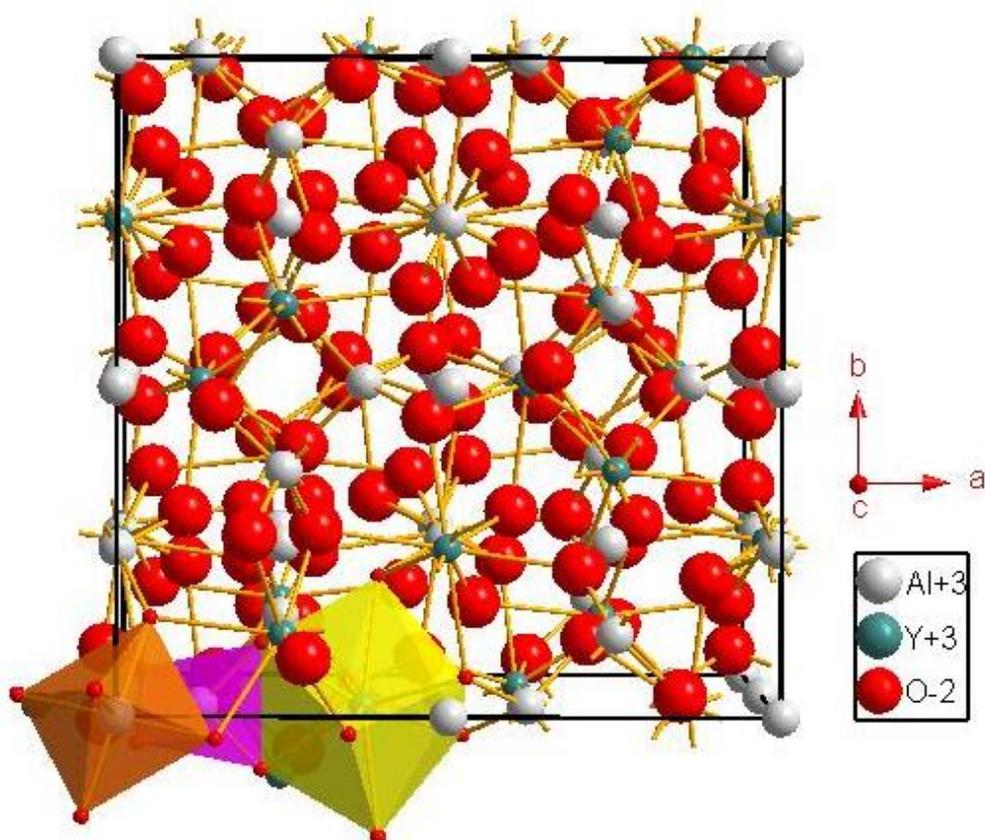


Рисунок 1.9 - Кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната

### 1.3.2 Красный люминофор

Отсутствие излучения в красной области спектра у «белого» светодиода, изготовленного из синего светодиодного чипа и люминофора ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , приводит к

тому, что такие светодиоды обладают низким индексом цветопередачи и высокой цветовой температурой. Добавление «красных» люминофоров позволяет решить проблему улучшения цветковых параметров светодиодов.

В настоящее время наиболее широко используются, так называемые, «красные» люминофоры из сульфидов щелочноземельных металлов, например,  $\text{Ca, Sr)S:Eu}^{2+}$  [119]. Интенсивность свечения можно улучшить путем плазменного легирования редкоземельных элементов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ . Красный люминофор  $(\text{Ca, Sr)S:Eu}^{2+}$  смешивают с «желтым» люминофором на основе  $\text{ИАГ:Ce}^{3+}$  в определенном соотношении, а затем наносят на синий чип, и полученный таким образом «белый» светодиод может иметь индекс цветопередачи до 96.

В последние годы многие исследователи изучали красный люминофор на основе соединений:  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaSiN}_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  и показали возможность их применения для «белых» светодиодов с высокой цветопередачей. Однако они имеют высокую цену и сложны в изготовлении. Поэтому существует необходимость в разработке новых эффективных красных люминофоров [120-121]. С этой целью три новых системы для синтеза красного люминофора были изучены: силикаты [122], вольфраматы [123-124] и фториды [49-50, 113-118]. Они эффективно поглощают энергию возбуждающего синего света, и обладают отличными физико-химическими свойствами.

В настоящее время, в дополнение к «красному» люминофору, который может возбуждаться синим светом, также очень важно разработать «красный» люминофор для преобразования энергии возбуждения ультрафиолетового и фиолетового диапазонов спектра. Сейчас коммерческими красными

люминофорами, возбуждаемыми ультрафиолетом и фиолетовым излучениями, являются, в основном, системы  $Y_2O_3$ , легированные  $Eu^{3+}$ , которые первоначально использовались в люминесцентных лампах и цветных телевизорах.  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  может излучать высокоэффективный красный свет при возбуждении светом с длиной волны 254 нм, поэтому его можно применить в белых светодиодах [125]. Однако при возбуждении ближним ультрафиолетовым светом световая отдача таких люминофоров очень низка.

Высокоэффективный узкополосный красный люминофор на основе фторидных систем, активированных ионами  $Mn^{4+}$  был также широко изучен и он также может быть применен в СД. В 2014 году Liu и др. синтезировали серию красных люминофоров активированных  $Mn^{4+}$  методом ионного обмена, в том числе люминофоры  $K_2(Si, Ti, Gd, Y)F_6: Mn^{4+}$ . Среди них квантовый выход люминофора  $K_2TiF_6: Mn^{4+}$  достигает 98%, что указывает на то, что люминофор очень эффективен. Это исследование стимулировало изучение красных люминофоров на основе фторидов, активированных  $Mn^{4+}$  и сделало это направление новым трендом в исследованиях. К красным люминофорам, достаточно изученных к настоящему времени, относятся следующие люминофоры:  $(K, Na, Rb, Cs, NH_4)_2(Si, Ti)F_6: Mn^{4+}$ ,  $Ba(Si, Ti)F_6: Mn^{4+}$ ,  $K_3(Al, Ga)F_6: Mn^{4+}$  и т.д. [49-50, 113-118, 126-131].

### 1.3.3 Синий люминофор

Для получения люминофоров синего цвета излучения, возбуждаемых в ультрафиолетовой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, могут применяться легированные европием  $M_5(PO_4)_3Cl: Eu^{2+}$  (M: Sr, Ba, Ca, Mg), легированные марганцем алюминаты:  $BaMg_2Al_{16}O_{27}: Mn^{2+}$  и  $BaMgAl_{10}O_{17}: Mn^{2+}$ , [59,

132]. Эффективные области возбуждения этих двух типов люминофоров: 200-400 нм. Развитие технологии изготовления синих люминофоров позволили создать белое светодиодное освещение с ультрафиолетовым и ближним ультрафиолетовым возбуждениями. Однако эти люминофору обладают низкой световой отдачей и низкой термостабильностью.

В последние годы с целью применения в качестве синих люминофоров были детально изучены силикатные соединения:  $\text{MSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (где М: Ca, Sr, Ba),  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ , а также борная кислота,  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  и др. [133-135]. Среди этих люминофоров типичными являются фосфат  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  и легированный хлором силикат  $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$ . Все они используют фиолетовые светодиодные чипы в качестве источников возбуждения, и излучают синий свет около 450 нм, что может быть применено для возбуждения этим излучением белого светодиодного излучения.

#### **1.3.4 Люминофор с многополосным (многоспектральным) излучением**

Идея применения люминофоров с многополосным излучением в светодиодах, состоит в том, что излучаемый ими суммарный спектр люминесценции создает свет близкий к белому с разными оттенками цвета. При этом могут применяться люминофору с разным количеством полос излучения.

Люминофору с многополосным излучением также могут быть разделены на два вида в соответствии со спектром возбуждающего излучения чипа: люминофору, возбуждаемые синим излучением и люминофору, возбуждаемые ультрафиолетовым и ближним ультрафиолетовым излучениями. Существует несколько исследований люминофору с многополосным излучением,

возбуждаемых синим светом. Основной метод получения таких люминофоров заключается в модификации спектра излучения ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$ .

Наиболее типичным представителем люминофоров возбуждаемых ближним ультрафиолетовым излучением с рядом полос люминесценции в разных областях спектра является  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  люминофор (Liu и др. [65]), синтезированный высокотемпературным твердофазным методом. Он возбуждается излучением из области 347 нм, а его спектр состоит из полосы 467 нм (синий свет) и 634 нм (красный свет). Люминофор  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ , синтезированный высокотемпературным твердофазным методом (Li и др.[66]), при возбуждении излучением в области 379 нм излучает полосы люминесценции с максимумами: 488 нм, 541 нм, 587 нм и 619 нм. Люминофор  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$  при возбуждении ближним ультрафиолетовым излучением с  $\lambda = 365$  нм дает полосы излучения, расположенные при 450 нм, 580 нм и 680 нм (Lee и др. [67]).

#### 1.4 Выводы

Анализ литературных источников показал, что существуют следующие основные проблемы в области синтеза люминофоров для «белых» светодиодных источников излучения, которые требуют направленных исследований в этой области:

1. Дальнейшее повышение квантового выхода люминофора, который связан с физическими процессами при возбуждении фотолюминесценции: генерация электронных возбуждений, их миграция, захват ловушками, передача энергии центрам свечения, тушение люминесценции дефектами структуры матриц, температурное тушение из-за сильного нагрева покрытия чипом и др.

2. Уменьшение деградации параметров и характеристик люминофорного покрытий в процессе длительной эксплуатации в результате изменения спектральных и энергетических параметров поглощения и излучения, что приводит к сокращению срока службы светодиода. Особенно важны процессы деградация светового потока и дрейф цвета для мощных светодиодов, так как с увеличением входного тока повышается температура светодиодного чипа и, соответственно, люминофорного покрытия. Это приводит к тому, что люминофор ИАГ желтеет, уменьшается его эффективность, а спектр излучения по мере увеличения температуры смещается в длинноволновую область.

3. Важнейшее значение также имеют: повышение качества цвета источника света, стабильности его параметров (относительная цветовая температура, координаты цвета, индекс цветопередачи), возможность легко изменять эти параметры в источниках различного назначения путем применения разных типов люминофоров без существенного изменения технологии их изготовления и технологии изготовления светодиодов.

## **2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ**

Свойства конечного продукта определяются многими факторами, например, выбранным методами, условиями и режимами проведения синтеза. Ниже приведено краткое описание выбранного в работе метода синтеза люминофора, а также сырья и оборудования, используемых для подготовки образцов.

### **2.1 Методы синтеза люминофоров**

Для синтеза люминофоров можно использовать различные химические и физико-химические методы: высокотемпературный твердофазный метод, соосаждение [44-45, 52, 83, 137], золь-гель [138,139], сгорание [140,141], распыление [84, 142]. В настоящей работе в основном используются высокотемпературный твердофазный метод для люминофоров алюминиевых гранатов и метод соосаждения для фторидного люминофора.

Высокотемпературный твердофазный метод синтеза порошка люминофора является наиболее традиционным и наиболее широко используемым. В этом методе исходные материалы смешивают в концентрациях, соответствующих стехиометрическим соотношениям целевого продукта, который синтезируют путем межмолекулярной диффузии и миграции в условиях высокой температуры. Этот метод не только прост в принципе, но и прост для понимания протекающих физико-химических процессов, а также в реализации, так как не требует специального дорогостоящего оборудования. По этим причинам он является наиболее подходящим методом как для экспериментов по созданию люминофоров новой структуры, так и разработки технологии их крупномасштабного коммерческого

производства.

## 2.2 Исходные материалы и приборы

В настоящее время в исследованиях и применении наиболее широко используются оксидные люминофоры не только из-за их высокой стабильности, но и потому, что имеют самые простые требования к условиям синтеза.

Основные компоненты, используемые в экспериментах по изготовлению образцов флуоресцентного порошка, их производители мощность, чистота сырья и экспериментальные приборы представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 - Экспериментальные ингредиенты и реагенты

материалы	формула	чистота	производитель
окись иттрия	$Y_2O_3$	99.99%	Yixing, Китай
триокись лютеция	$Lu_2O_3$	99.99%	Yixing, Китай
оксид церия	$CeO_2$	99.99%	Kelong, Китай
оксид алюминия	$Al_2O_3$	99%	Kelong, Китай
фторид бария	$BaF_2$	AR	Kelong, Китай
этанол	$C_2H_5OH$	AR	Kelong, Китай
диоксид кремния	$SiO_2$	AR	Kelong, Китай
карбонат марганца	$MnCO_3$	AR	Аладдин, Китай
оксид германия	$GeO_2$	AR	Kelong, Китай

гидроксид калия	KOH	AR	Kelong, Китай
перманганат калия	KMnO <sub>4</sub>	AR	Аладдин, Китай
плавиковой кислоты	HF	40%	Macklin, Китай
кремнеземной кислоты	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	30%	Macklin, Китай

Таблица 2.2. Экспериментальные приборы

приборы	тип	производитель
Электронный Весы	BSA124S	Седорес, Германия
Сушильный шкаф	CMD-20X	Кехи, Китай
Печь сопротивления	KBF-16Q	Nanjing, Китай
Трубчатая печь	BTF-1750C	Beiyike, Китай
X-дифрактометр	TD-3500X	Dandong, Китай
Электронный микроскоп	Quanta 250	FEI, США
Флуоресцентные	F-7000	Hitachi, Япония
спектрофотометры:	SH1008	Sanhe, Китай
Спектрофотометр	UV1902PC	Jiahui, Китай

## 2.3 Синтез люминофоров

### 2.3.1 Синтез $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$

Люминофоры на основе алюминиевых гранатов изготавливались с использованием высокотемпературного твердофазного метода синтеза. Исходные материалы взвешивали в количествах, соответствующих стехиометрическому составу  $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$  с различным процентным содержанием концентрации Mn. Все материалы подвергались предварительному нагреву при 1000°C в течение 2 ч на воздухе в корундовом тигле, а затем прокаливались при 1600°C в течение 6 ч в восстановительной атмосфере ( $H_2$  10%+ $N_2$  90%). Затем, после охлаждения до комнатной температуры были получены серии люминофоров  $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ .

### 2.3.2 Синтез $K_2(Si,Ge)F_6:Mn^{4+}$ люминофора фторида

Твердые растворы  $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$  (KSGFM) были успешно синтезированы методом соосаждения. Сырье взвешивали в соответствии со стехиометрическим составом конечного продукта. Например,  $GeO_2$  (1 г) растворяли в 2 мл раствора HF (40%), который называли раствором А. Затем в раствор А добавляли 2,8 мл раствора  $H_2SiF_6$  для получения раствора В. Порошки  $KMnO_4$  растворяли в 6 мл. раствора HF (40%) для получения раствора С. Приготовленные 22 мл раствора КОН (10 мас.% в  $H_2O$ ) равномерно добавляли в раствор В и получали осадки белого цвета. После этого 1,2 г высушенных осадков смешивали с раствором С. Люминофоры твердого раствора получали фильтрацией, промывкой этанолом и сушкой при 70°C в печи продукта конечной реакции. Механизм реакций показан в уравнениях (1), (2), (3) и

(4). Схема синтеза показан на рисунке 2.1.

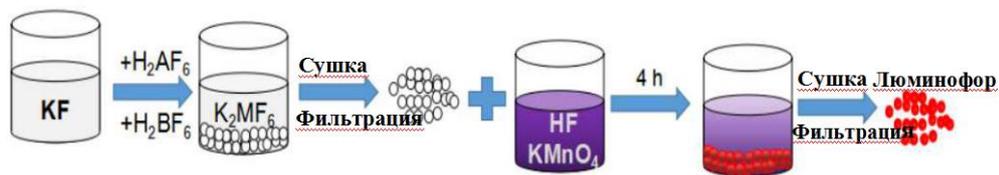


Рисунок 2.1 - Экспериментальная схема синтеза KGSMF

## 2.4 Методы анализа и исследования синтезированных люминофоров

### 2.4.1 Рентгеновская дифрактометрия

Кристаллическую структуру образцов анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD, TD-3 500, Даньдун, Китай) с Cu K $\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Напряжение на катоде и ток трубки составляли 30 кВ и 20 мА, соответственно. Уточнение структуры образцов методом Ритвельда было выполнено с использованием пакета программ общей системы анализа структуры (GSAS) в интерфейсе EXPGUI.

### 2.4.2 Фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции (PL/ФЛ) и спектры возбуждения фотолюминесценции (PLE/ФЛЭ) измеряли с использованием флуоресцентного спектрофотометра (F-7000, Hitachi, Япония) с Хе-лампой мощностью 150 Вт в качестве источника света для возбуждения ФЛ.

### **2.4.3 Морфология исследованных люминофоров**

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

### **2.4.4 Элементный анализ люминофоров**

Содержание элементов в материалах твердых растворов определяли с помощью ICP-MS 7 700 серии (Agilent Technologies).

### **2.4.5 Время жизни флуоресценции люминофоров**

Кривые затухания флуоресценции при комнатной температуре были получены на спектрофлуорометре (Horiba, Jobin-Yvon Tokyo, Japan) с использованием перестраиваемого импульсного лазерного излучения (нано-LED-450 нм) для возбуждения.

### **2.4.6 Ультрафиолетовые спектры поглощения люминофоров**

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

### **2.4.7 Температурные характеристики люминесценции**

Зависимости от температуры люминесцентных свойств регистрировались

спектрометром FLS980 (Edinburgh Instruments, UK) с ксеноновой лампой мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения.

## 2.5 Изготовление светодиодов

Экспериментальные партии светодиодов были изготовлены путем нанесения суспензии из смеси прозрачной силиконовой смолы с полученными люминофорами на синий GaN-чип с длиной волны излучения 460 нм. На рисунке 2.2 показаны светодиоды с синтезированными люминофорами, изготовленные по стандартной технологии SMD-светодиодов и смонтированные на алюминиевом радиаторе в нерабочем и рабочем состояниях.

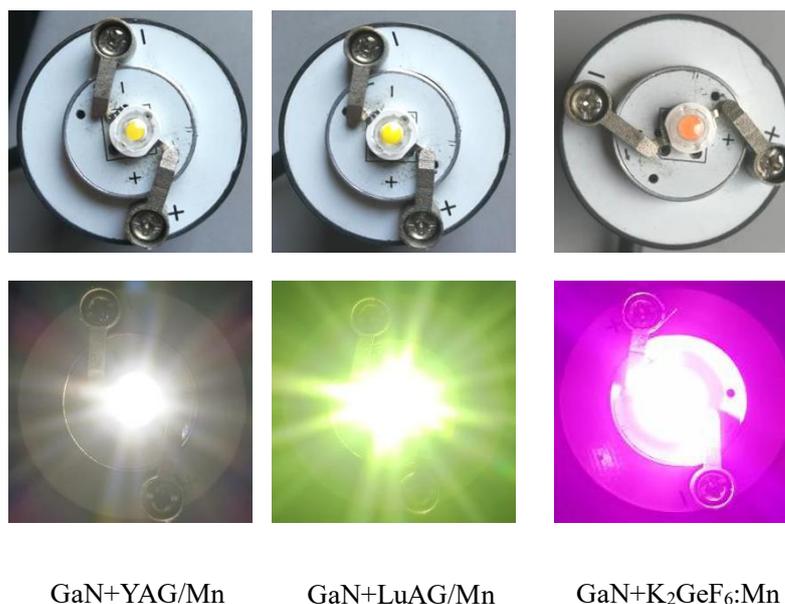


Рис.2.2 - Фотографии светодиодов

### 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОРА ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГРАНАТОВ $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$

Как было показано в главе 1, наиболее распространены белые светодиоды (СД) с люминофором  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (ИАГ: $Ce^{3+}$ ), которые имеют низкий индекс цветопередачи (CRI) и высокую цветовую температуру (ССТ). Это связано с отсутствием компонентов красного света в спектре излучения ИАГ: $Ce^{3+}$ . Одним из способов повышения индекса цветопередачи СД является введение в ИАГ: $Ce^{3+}$  люминофор ионов  $Mn^{2+}$ , которые дают широкополосное излучение при  $d \rightarrow d$  переходах со спектром сильно зависящем от окружающего ион кристаллического поля. Поэтому диапазон излучения  $Mn^{2+}$  может простирается от зеленой до красной области спектра. Согласно имеющимся сведениям, сообщения о люминесценции иона  $Mn^{2+}$  в матрице ИАГ немногочисленны и не достаточны для практического применения в люминофорах для светодиодов [108].

В этой главе мы приводим результаты систематических исследований по созданию красного люминофора ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$  с концентрацией  $Ce^{3+}$ , равной 0.1 моль% и ионом Si в качестве компенсатора избыточного заряда.

#### 3.1 Микроструктура люминофора ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$

Применение ИАГ в качестве матрицы для люминофоров во многом связано с его особой кристаллической структурой, поскольку она позволяет и  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  существовать в виде отдельных центров излучения с индивидуальными спектрами люминесценции.  $Si^{4+}$  вводится для компенсации заряда после введения иона марганца. Кубическая структура кристалла ИАГ, относится к пространственной

группе Ia-3d и состоит из двенадцатигранника  $YO_8$ , восьмигранника  $AlO_6$  и четырехгранника  $AlO_4$  [143]. На рис 3.1. представлены структура и рентгенограммы люминофоров ИАГ: $Ce^{3+}, xMn^{2+}, xSi^{4+}$  с разным соотношением концентрации ионов марганца и кремния ( $x = 0-0.2$  моль%). Как видно из рисунка 3.1а структура ИАГ состоит из: двенадцатигранника, восьмигранника, четырехгранника, а введение примесей в виде пары  $Mn^{2+}-Si^{4+}$  не приводит к сильному изменению структуры, то есть ионы марганца и кремния хорошо встраиваются в узлы кристаллической решетки граната, замещая ионы основы.

Рентгенограммы образцов ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$  подтвердили этот вывод. Во всех XRD-диаграммах образцов ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$  при изменении концентраций ионной пары  $Mn^{2+}-Si^{4+}$  от 0 моль% до 0.2 моль%, дифракционные пики на рентгенограмме люминофора соответствуют стандартному кубическому ИАГ (JCPDS № 72-1315) и в положении дифракционного пика нет явного сдвига.

Таким образом, ионы  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  успешно легируются в матрицу ИАГ и это не приводит к возникновению каких-либо других примесных фаз, показывая, что высокая концентрация  $Mn^{2+}$  может быть успешно легирована в матрицу ИАГ, не вызывая больших искажений в кристаллической решетке, то есть без сильного изменения ее параметров.

СЭМ изображения морфологии ИАГ: $0.1Ce^{3+}, xMn^{2+}, xSi^{4+}$  представлены на рисунке 3.2. Полученные частицы люминофорного порошка имеют почти сферическую форму с ростом значения Si.

При  $x = 0$  моль% размер частиц в образцах ИАГ: $0.1Ce^{3+}, xMn^{2+}, xSi^{4+}$  составляет 6,0-8,0 мкм (рис.3.2а), а при  $x = 0.2$  моль% увеличивается до 10,0-15,0 мкм (рис.

3.2f). С увеличением количества ионов  $Mn^{2+}$  размер отдельных частиц заметно уменьшается.

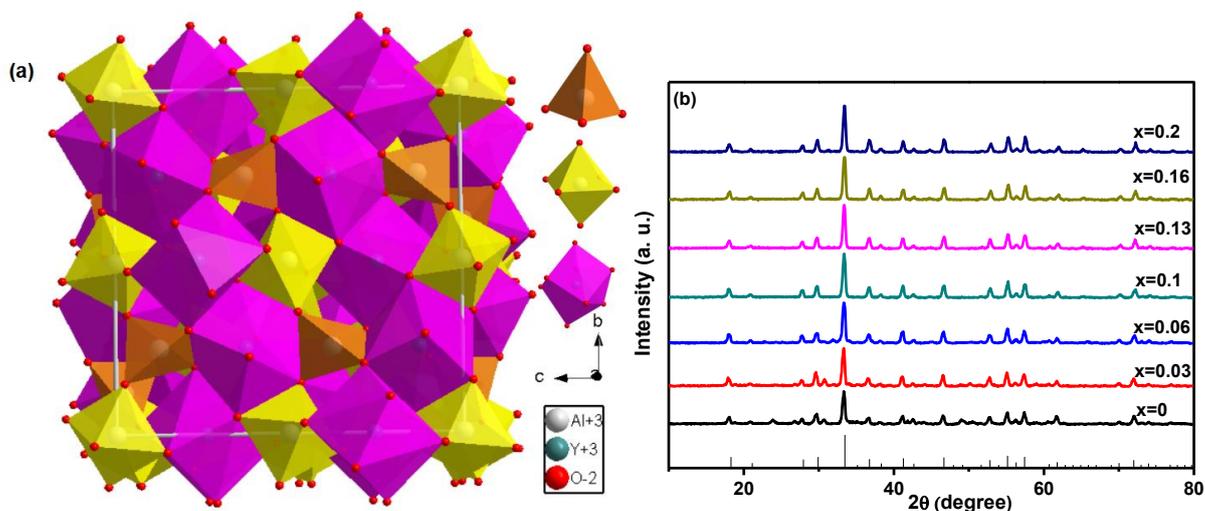


Рисунок 3.1 – Структура (a) и рентгенограммы (ось Y- интенсивность дифракции, ось X- угол дифракции) люминофоров  $YAG:0.1Ce^{3+},xMn^{2+},xSi^{4+}$  ( $x = 0-0.2$  мол.%) с различным содержанием пар  $Mn^{2+}-Si^{4+}$  (b).

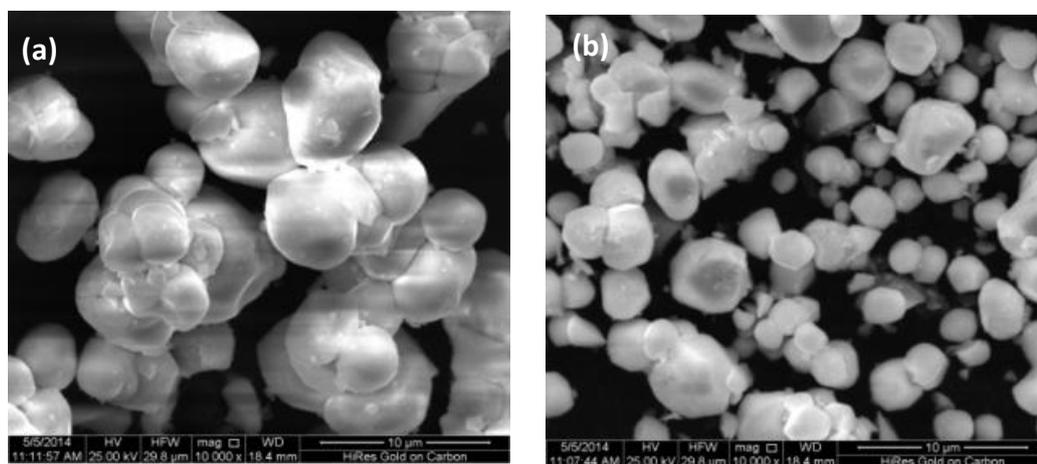


Рисунок 3.2 - Изображения люминофоров, полученные с использованием СЭМ микроскопии: (a) -  $YAG:0.1Ce^{3+},xMn^{2+},xSi^{4+}$  при  $x = 0$  моль%; (b) -  $YAG:0.1Ce^{3+},xMn^{2+},xSi^{4+}$  при  $x = 0.2$  моль%

### 3.2 Люминесценция ИАГ:Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>

**Спектральные характеристики люминесценции ИАГ: Mn<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>.** Изучение этой системы полезно для понимания закономерностей люминесценции в синтезированном люминофоре ИАГ:Ce<sup>3+</sup>,Mn<sup>2+</sup>,Si<sup>4+</sup>. На рисунке 3.3а показаны спектры излучения образцов ИАГ:Mn<sup>2+</sup>,Si<sup>4+</sup> с различной концентрацией примесей при возбуждении излучением с  $\lambda_{ex} = 456$  нм. Максимумы двух полос люминесценции (ФЛ) ионов Mn<sup>2+</sup> расположены при 593 нм и 750 нм, соответственно. Обозначим их как центры MnА и MnВ.

Спектры возбуждения люминесценции (ВФЛ) измерялись при мониторинге в обеих полосах излучения. Из вставки на рисунке 3.3а видно, что для обеих полос излучения существуют аналогичные полосы возбуждения, а наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при возбуждении светом из области 420 - 460 нм, в которой заметны две полосы поглощения, обусловленные переходами  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4A_1$  в Mn<sup>2+</sup> (см. рисунок 1.6).

Концентрационные зависимости люминесценции показали, что при изменении количества легированных ионов Mn<sup>2+</sup> интенсивность излучения изменяется. Когда концентрация Mn<sup>2+</sup> увеличивается до 0.1 мол.%, интенсивность излучения MnА достигает самого высокого уровня, а при больших значениях уменьшается.

Иначе ведет себя интенсивность люминесценции MnВ полосы, которая с увеличением концентрации Mn<sup>2+</sup> монотонно возрастает, а максимум излучения MnА полосы смещается в длинноволновую область с ростом количества Mn<sup>2+</sup>, в то время как положение максимума остается неизменным при всех изученных

концентрациях ионов  $Mn^{2+}$ . Приведенные результаты показывают, что ионы  $Mn^{2+}$  занимают два разных положения в матрице ИАГ ( $MnO_8$  и  $MnO_6$ ), соответствующие двум полосам люминесценции.

**Кинетические характеристики.** На рисунке 3.3b, 3.3c представлены кинетики затухания люминесценции центров эмиссии MnA и MnB образцов ИАГ: $Mn^{2+}, Si^{4+}$  при изменении концентрации ионов  $Mn^{2+}$ . Анализ показывает, что время жизни в возбужденном состоянии ионов  $Mn^{2+}$  в матрице ИАГ составляет миллисекунды [141]. Такое длительное время говорит о том, что излучательный переход  $4T_1 \rightarrow 6A_1$  является спин-запрещенным переходом в  $Mn^{2+}$ . При этом, при сравнении начальных стадий затухания люминесценции, показанных на рисунках 3.3b и 3.3c, видно, что время жизни возбужденного состояния центра MnB выше, чем центра MnA.

Как следует из результатов, показанных на рисунке 3.3b, время жизни в возбужденном состоянии центра MnA уменьшается с увеличением концентрации  $Mn^{2+}$ , что может быть вызвано частичным снятием запрета при переходе из возбужденного в основное состояния из-за изменения степени электрон-фононного взаимодействия при изменении концентрации внедренных в решетку ИАГ ионов марганца. Из рисунка 3.3c видно, что на время жизни в возбужденном состоянии центра MnB изменение концентрации  $Mn^{2+}$  слабо влияет.

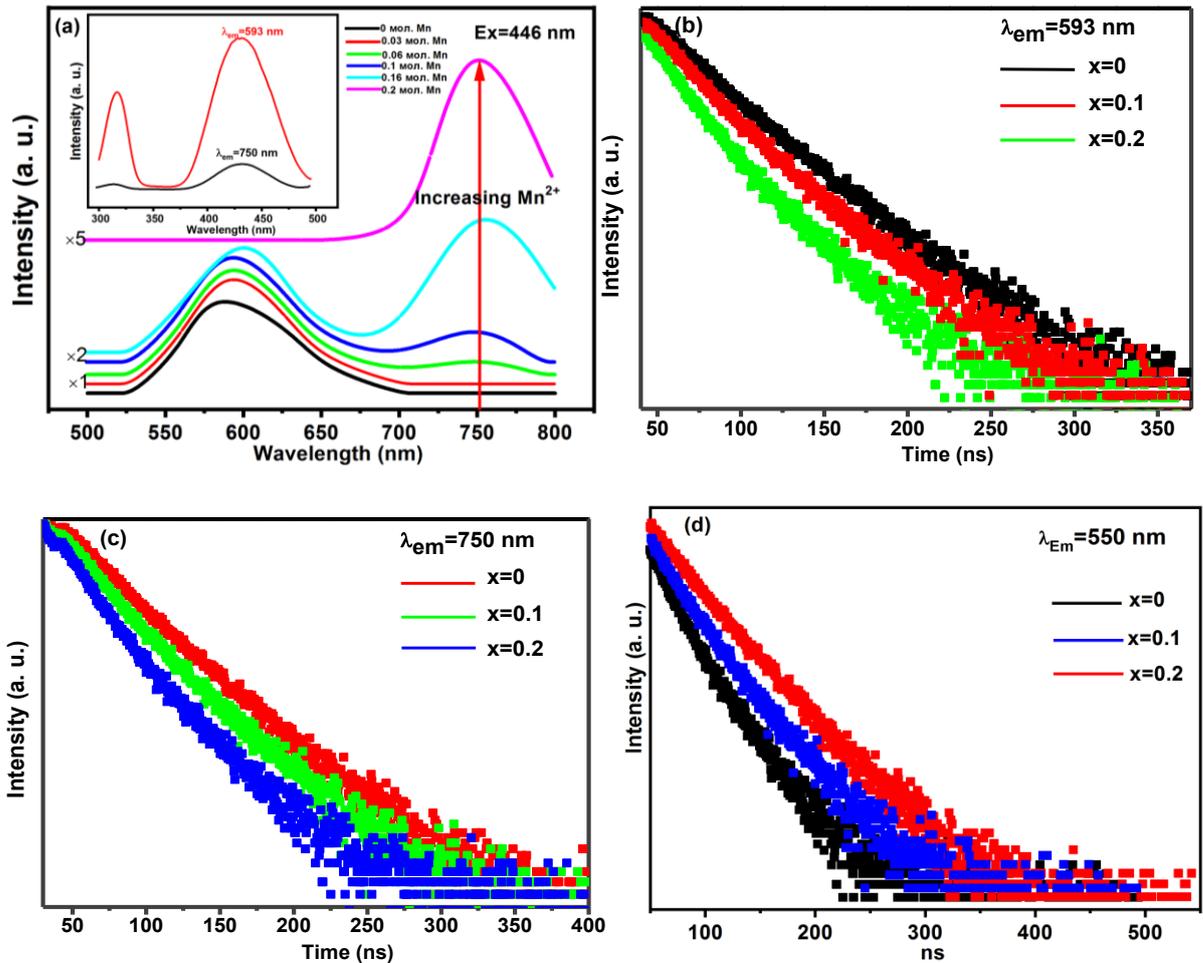


Рисунок 3.3 - Спектры ФЛ ( $\lambda_{ex} = 446$  нм), спектры ВФЛ ( $\lambda_{em} = 593$  нм и  $\lambda_{em} = 750$  нм) люминофоров ИАГ: $Mn^{2+}, Si^{4+}$  ( $x = 0-0.2$ ) (a) и кинетики затухания люминесценции  $Mn^{2+}$  в образцах с разной концентрацией  $Mn^{2+}$  при мониторинге в области  $\lambda_{em} = 593$  нм (c),  $\lambda_{em} = 750$  нм (b) и  $\lambda_{em} = 550$  нм (d)

**Конфигурация центров свечения.** В таблице 3.1 приведены фактические радиусы  $r$  катионов  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Si^{4+}$  и их координационные числа (CN) с ионом  $O^{2-}$ . Поскольку  $Ce^{3+}$  ( $r = 1,14 \text{ \AA}$ , CN = 8) и  $Y^{3+}$  ( $r = 1,02 \text{ \AA}$ , CN = 8) имеют близкие значения  $r$  и CN, то при активировании ионы  $Ce^{3+}$  предпочитают занимать положение додекаэдра  $Y^{3+}$ . Радиусы  $r$  и CN иона  $Mn^{2+}$  ( $r = 0,67 \text{ \AA}$ , CN = 6;  $r = 0,93 \text{ \AA}$ , CN = 8) близки к их значениям для  $Al^{3+}$  ( $r = 0,53 \text{ \AA}$ , CN = 6), поэтому центр эмиссии  $Mn^{2+}$  может занять положение октаэдра  $Al^{3+}$  и додекаэдра  $Y^{3+}$

одновременно.  $\text{Si}^{4+}$  ( $r = 0,26\text{\AA}$ , CN = 4) для компенсации избыточного заряда может занять тетраэдрическое положение  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0,39\text{\AA}$ , CN = 4) с близким значением радиуса.

Как показано на рисунке 3.4а, который демонстрирует заселенности электронных состояний  $\text{Mn}^{2+}$  расположенного в додекаэдре  $\text{Y}^{3+}$ , октаэдре  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ , расположенного в тетраэдре  $\text{Al}^{3+}$ , люминесценция ионов  $\text{Mn}^{2+}$  сильно зависит от окружающего кристаллического поля матрицы. Поэтому, когда интенсивность кристаллического поля, в котором находятся ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , увеличивается, максимум полосы излучения смещается в сторону низких энергий.

В решетке ИАГ межионное расстояние в  $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$  равно  $1.869\text{\AA}$ . То есть в  $\text{AlO}_6$  восьмиграннике межионное расстояние  $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$  меньше, чем межионное расстояние  $\text{Y}^{3+}\text{-O}^{2-}$  в  $\text{YO}_8$  двенадцатиграннике ( $2.397\text{-}2.472\text{\AA}$ ). Следовательно, полоса излучения  $\text{Mn}^{2+}$  при  $593\text{ нм}$  ( $\text{MnA}$ ) представляет в  $\text{AlO}_6$  восьмиграннике свечение в слабом кристаллическом поле, а полоса излучения при  $750\text{ нм}$  ( $\text{MnB}$ ) представляет в  $\text{YO}_8$  двенадцатиграннике свечение в сильном кристаллическом поле. Согласно спектру излучения, показанному на рис. 3.3, можно сделать вывод о том, что с увеличением концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  все большее количество ионов  $\text{Mn}^{2+}$  будет входить в положение додекаэдра  $\text{Y}^{3+}$ , что приведет к заметному уменьшению эмиссии центра  $\text{MnA}$ .

### **Закономерности люминесценции ионов ИАГ: $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$ .**

Рассмотрим основные процессы, вызывающие и сопровождающие люминесценцию ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в люминофорах ИАГ: $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$ . На рисунке 3.4b, показаны энергетические состояния иона в конфигурационных координатах.

Анализ этой диаграммы позволяет объяснить механизмы заполнения уровней энергии при различных температурах и закономерности температурного тушения люминесценции

Благодаря сильной электрон-фононной связи, электроны в «горячем» состоянии могут переходить с энергетического уровня излучения  ${}^4T_1$  на энергетический уровень  ${}^4T_2$ , если их энергия сравнится с энергией в точке пересечения этих уровней (см. рисунок 3.4b).

При высокой температуре, когда энергия электронов может существенно увеличиваться за счет колебаний решетки при переходах по колебательным состояниям энергия электронов может достигать значений, равных значениям в точке пересечения термов  ${}^6A_1$  и  ${}^4T_2$ . В этом случае возможен безызлучательный переход с уровня  ${}^4T_2$  на уровень основного состояния  ${}^6A_1$ , что приводит к тепловому тушению люминесценции  $Mn^{2+}$ .

Отсюда следует, что благодаря широкой энергетической щели между  ${}^4T_1$  и  ${}^4T_2$  уровнями в  $Mn^{2+}$  в октаэдрической координации  $Al^{3+}$ , с ростом температуры от комнатной (303К) до 473К, тушение люминесценции с возбужденного уровня центра MnB будет происходить с меньшей вероятностью по сравнению с переходами с уровня центра MnA.

Таблица 3.1 - Значения фактических ионный радиусов катионов и их координационные числа с  $O^{2-}$  (CN)

	CN=4	CN=6	CN=8
$Y^{3+}$	-	-	1.02
$Al^{3+}$	0.39	0.53	-

$Ce^{3+}$	-	-	1.14
$Mn^{2+}$	0.66	0.67	0.93
$Si^{4+}$	0.26	0.40	-

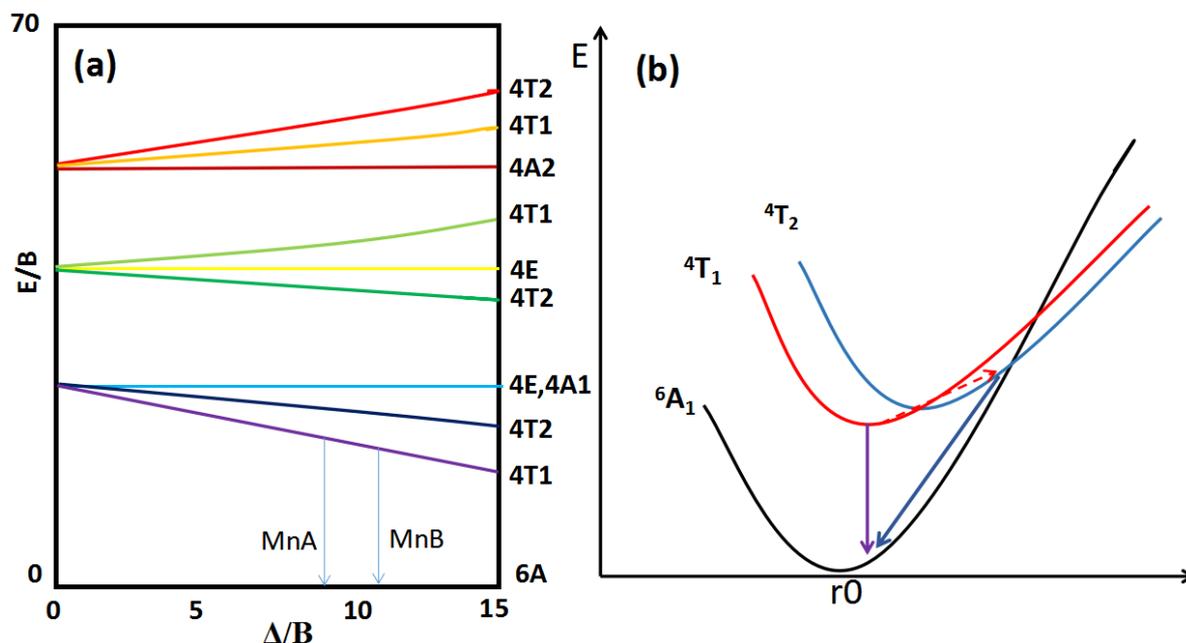


Рисунок 3.4 - Диаграммы энергетического уровня Tanabe-Sugano для  $Mn^{2+}$  в матрице ИАГ (а) и энергетические состояния центра люминесценции  $Mn^{2+}$  в конфигурационных координатах (б).

### Люминесценция ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$

Как правило, поглощение образцов, содержащих только  $Mn^{2+}$  является очень слабым, поскольку переход из основного состояния  $6A_1$  в соответствующее возбужденное состояние запрещен по спину. Это ограничивает их практическое применение в качестве люминофоров. Одним из способов решения этой проблемы является повышение эффективности поглощения  $Mn^{2+}$  в синей части спектра путем совместного легирования ионами  $Ce^{3+}$ , которые выполняют роль сенсбилизатора.

Как показано на рисунке 3.5а, спектр излучения образца ИАГ, содержащих

только  $\text{Ce}^{3+}$  представлен широкополосным излучением, соответствующем  $5d \rightarrow 4f$ -переходу  $\text{Ce}^{3+}$ . Если в такой кристалл ввести ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , то помимо желтой эмиссии  $\text{Ce}^{3+}$ , наблюдается интенсивная эмиссия  $\text{Mn}^{2+}$ . Разложение на гауссовы составляющие спектра люминесценции ИАГ: $\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}, x\text{Si}^{4+}$  ( $x = 0, 0.2$ ) показывает, что излучение состоит из широких полос с максимумами при 550 нм (Fit Peak 1), 593 нм (Fit Peak 2) и 750 нм (Fit Peak 3) соответственно (рисунок 3b).

При этом, по мере увеличения концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  от 0 до 0.2 (моль %), излучение  $\text{Ce}^{3+}$  (полоса 550 нм) уменьшается, а интенсивность свечения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  увеличивается. Спектр возбуждения образцов, содержащих оба типа ионов, когда излучение  $\text{Mn}^{2+}$  контролируется при длине волны 593 нм, аналогичен спектру возбуждения образца, легированного только  $\text{Ce}^{3+}$ , когда люминесценция контролируется при длине волны 550 нм.

Эти факты доказывают существование в матрице ИАГ процесса передача энергии по реакции  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Чтобы дополнительно выявить эффективность переноса энергии между  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  при возбуждении синим светом (460 нм), изучена зависимость постоянной времени затухания интенсивности свечения при переходе с уровня энергии  $5d$  в  $\text{Ce}^{3+}$  от концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Как показано на рисунке 3.5с, с ростом концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  время жизни в возбужденном состоянии ионов  $\text{Ce}^{3+}$  уменьшается и это убедительно доказывает существование процесса переноса энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Mn}^{2+}$ . Основываясь на значениях времени затухания, эффективность передачи энергии между центрами можно рассчитать по формуле [145-150]:

$$\eta_{ETE} = 1 - \frac{\tau_{Ce/Mn}}{\tau_{Ce}} \quad (4)$$

где,  $\tau_{Ce}$  и  $\tau_{Ce,Mn}$  - время жизни  $Ce^{3+}$  в образцах с одним легированием  $Ce^{3+}$  и в образцах с совместным легированием  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , соответственно.

На вставке (рисунок 3с) показана эффективность передачи энергии в зависимости от концентрации  $Mn^{2+}$ . Как видно, когда концентрация легирования  $Mn^{2+}$  достигает значений  $x = 0.2$ , эффективность передачи энергии (ETE) достигает 72%. Эта кривая может использоваться для определения значений  $x$  при подборе спектра излучений светодиода для регуляции светоизлучения СД от желтого до красного. Наиболее эффективна передача энергии в образцах ИАГ: $Ce^{3+},Mn^{2+}$  при возбуждении синим светом.

Возможные переходы между энергетическими состояниями внедренных ионов также играют важнейшую роль в процессах, вызывающих и сопровождающих люминесценцию в решетке ИАГ: $Ce^{3+},Mn^{2+},Si^{4+}$  (рисунок 3.5d). При возбуждении люминофоров синим светом (456 нм), электроны ионов  $Ce^{3+}$  переходят из основного 4f-состояния в возбужденное 5d-состояние. В результате колебательной релаксации электроны оказываются в нижайшем возбужденном 5d-состоянии. Переход в основное состояние  $Ce^{3+}$  (5d $\rightarrow$ 4f) может приводить к люминесценции желтого света. Энергия нижайшего возбужденного 5d-состояния может передаваться также на уровень возбужденного 3d-состояния  $Mn^{2+}$ , переход которого в основное состояние приводит к излучению в оранжево-красном диапазоне спектра. Эффективность процессов зависит от механизма передачи энергии.

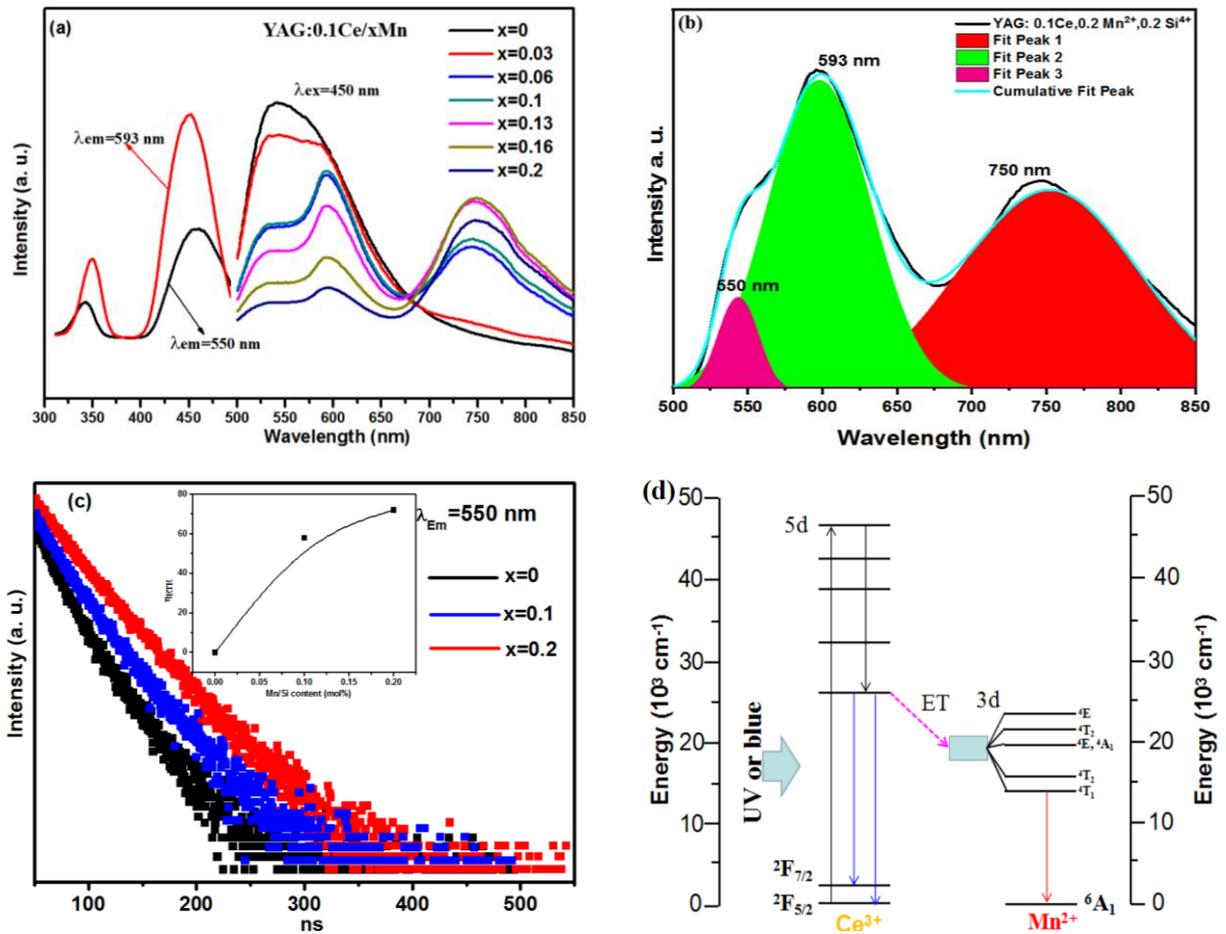


Рисунок 3.5 - Спектры возбуждения и излучения ИАГ:Ce<sup>3+</sup>,xMn<sup>2+</sup>,xSi<sup>4+</sup> при x = 0 - 0.2 (a), гауссовы составляющие люминесценции (b), кинетики затухания свечения 5d состояния Ce<sup>3+</sup> (c) (на вставке - зависимость эффективности передачи энергии от Ce<sup>3+</sup> к Mn<sup>2+</sup> от концентрации Mn<sup>2+</sup>) и энергетическая схема, поясняющая процессы переноса энергии Ce<sup>3+</sup>→Mn<sup>2+</sup> (d).

Термическая стабильность люминесценции является одной из важных характеристик люминофора, определяющих возможность его применение в СД. На рисунке 3.6а показан спектр излучения образца ИАГ:Ce<sup>3+</sup>,xMn<sup>2+</sup>,xSi<sup>4+</sup> (x = 0.2) при различных температурах в диапазоне длин волн 510-800 нм. Видно, что при повышении температуры от 303 К до 525 К интенсивность излучения Mn<sup>2+</sup> (MnA и MnB) уменьшается быстрее, чем интенсивность свечения ионов Ce<sup>3+</sup>. Однако,

уменьшение интенсивности люминесценции до 70% от первоначального значения происходит при температуре 150 °С (рисунок 3.6b), что выше, чем допустимая температура области инжекции синего чипа и это позволяет говорить о возможности применения ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$  в качестве «красного» люминофора в СД.

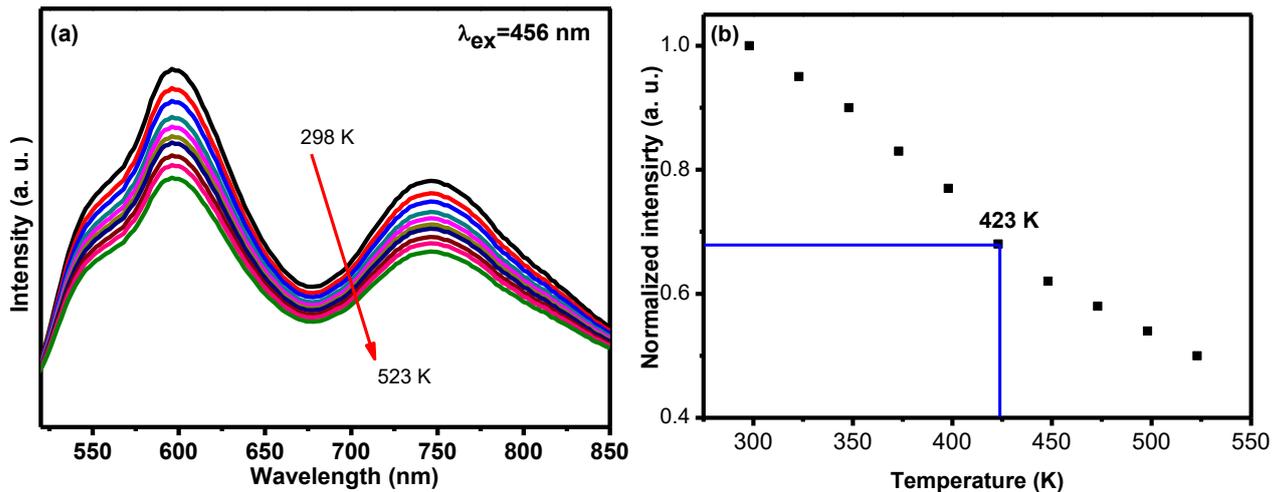


Рисунок 3.6 - Температурные зависимости спектров излучения (a) и температурная зависимость интенсивности эмиссии люминофора ИАГ: $0.1\text{Ce},x\text{Mn},x\text{Si}$  ( $x = 0.2$ ) при возбуждении излучением 460 нм (b)

### 3.3 Спектры излучения образцов «белого» светодиода с синтезированными люминофорами

Мы сделали белые светодиоды (рис. 3.7a) с синтезированным люминофором ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $x\text{Mn}^{2+}$ , $x\text{Si}^{4+}$  на основе синего чипа InGaN (излучение при 460 нм). Как видно на рис. 3.7b, светодиоды излучают яркий свет при токе 350 мА.

На рисунке 3.7c-d показаны спектры излучения таких «белых» светодиодов с люминофорами ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$  и ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $x\text{Mn}^{2+}$ , $x\text{Si}^{4+}$ . В спектре присутствует полоса излучения InGaN (460 нм), полоса излучения  $\text{Ce}^{3+}$  в области 500-700 нм (переход

5d→4f) и полоса излучения  $Mn^{2+}$  в области 700 – 850 нм (переход  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ). Мы обнаружили, что с ростом  $x$  в люминофоре ИАГ: $Ce^{3+}, xMn^{2+}, xSi^{4+}$  от 0 до 0.2 моль% интенсивность излучения красного компонента значительно увеличивается, цветовая координата излучения СД на диаграмме МКО смещается из белой в оранжево-красную область (рисунок 3.7е), коррелированная цветовая температура (ССТ) уменьшается до 3589 К, индекс цветопередачи (CRI) повышается до 88, а световая отдача достигает  $92 \text{ Лм} \cdot \text{Вт}^{-1}$  при оптимальных значениях  $x = 0.2$  моль%. Полученные результаты доказывают, что ИАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$  - перспективный материал для улучшения цветовых характеристик белых светодиодов.

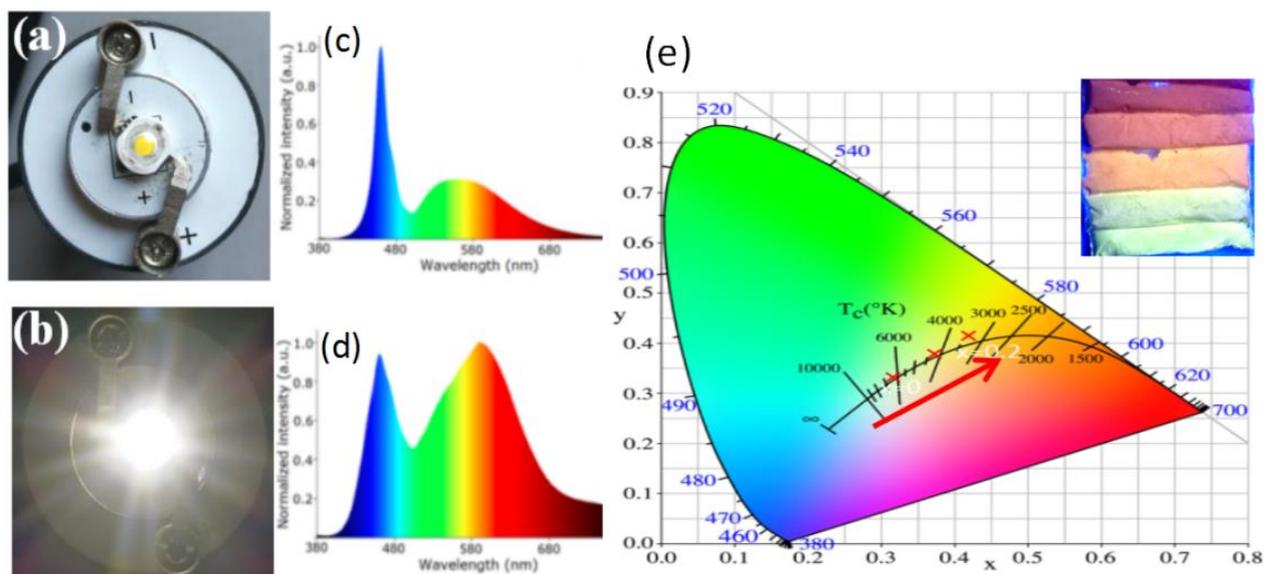


Рис. 3.7 Фото СД в нерабочем (а) и рабочем (б) состояниях, спектры излучения СД с люминофорами ИАГ: $Ce^{3+}$  и ИАГ: $Ce^{3+}, xMn^{2+}, xSi^{4+}$  ( $x = 0.2$  моль%) и их коррелированные цветовые температуры на диаграмме МКО (е) (на вставке – фото излучения люминофоров при различных значениях  $x$ ).

### 3.4 Выводы по главе 3

1. Высокая концентрация ионов  $Mn^{2+}$  (до 0.2 моль%) может быть успешно легирована в матрицу ИАГ без создания примесных фаз и больших искажений кристаллической решетки, то есть без сильного изменения ее параметров.

2. Люминофоры ИАГ: $Ce^{3+}$ , $xMn^{2+}$ , $xSi^{4+}$  синтезированные традиционным методом высокотемпературных твердотельных реакций, при фотовозбуждении излучают в красной области спектра (спин-запрещенный переход  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  в ионе  $Mn^{2+}$ ) в результате передачи энергии от иона  $Ce^{3+}$  к иону  $Mn^{2+}$ . Наиболее эффективна передача энергии при возбуждении синим светом (460 нм).

3. Изменением концентрации ионов  $Mn^{2+}$  можно управлять эффективностью передачи энергии от иона  $Ce^{3+}$  к иону  $Mn^{2+}$ , конфигурацией центра свечения (MnA или MnB), то есть и цветоцветовыми характеристиками излучения люминофора.

4. Стабильность излучательных свойств, их температурная устойчивость до  $150^{\circ}C$ , возможность управлять цветовыми характеристиками контролируемым изменением концентрации  $Mn^{2+}$  свидетельствуют о возможности применения синтезированного соединения в качестве эффективного люминофора для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

#### 4. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТЬ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНОФОРА



Считается, что  $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$  люминофорные материалы имеют перспективы применения в «белых» СД. Однако, светодиоды с такими люминофорами также, из-за отсутствия излучения в красной области спектра, имеет низкий индекс цветопередачи (CRI). Оптимизировать спектр, как и в случае ИАГ, можно добавлением ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , в результате чего можно получить люминофор со спектром излучения, состоящим из ряда полос в разных областях спектра, и возможностью изменения соотношения их интенсивностей изменением концентрации активатора  $\text{Mn}^{2+}$  без применения других типов люминофоров. Однако в литературе нет сообщений о люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  в матрице  $\text{LuAG}$ .

В настоящей главе приводятся результаты исследований структуры и люминесцентных свойств новых синтезированных люминофоров  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$  ( $\text{ЛюАГ}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$ ), легированных 0,1 мол.%  $\text{Ce}^{3+}$ . Как оказалось, это соединение обладает перестраиваемым по цвету (от зеленого до оранжево-красного) широкополосным излучением.

##### 4.1 Микроструктура люминофора ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$

Рентгенограммы люминофоров  $\text{ЛюАГ}:\text{Ce}^{3+}, \text{xMn}^{2+}, \text{xSi}^{4+}$  ( $\text{x} = 0-0.2$ ), а также стандартные рентгенограммы ЛюАГ (PDF#18-0761) и Mn, Si (PDF#10-0354) показаны на рисунке 4.1. Видно, что положение дифракционных пиков синтезированных образцов люминофоров хорошо совпадают с положением пиков

на стандартной рентгенограмме PDF # 18-0761. Это означает, что люминофоры в твердом растворе были успешно синтезированы и при этом легированные ионы  $\text{Ce}^{3+}$  и пары Mn-Si не изменили основную фазу кристаллической структуры матрицы.

Однако введение примесей приводит к уменьшению размеров (усадке) ячейки решетки из-за меньших радиусов ионов, замещающих ионы основы (ЛюАГ). Изменение параметров решетки приводит к тому, что происходит смещение пиков рентгенограмм. Такое смещение хорошо видно на вставке рисунка 4.1. С увеличением содержания Mn-Si пики дифракции смещаются в сторону больших углов.

Положение пика определяется уравнением Брэгга при дифракции рентгеновских лучей на решетке кристалла

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (5)$$

где  $d$ -расстояние между плоскостями,  $\lambda$ -длина волны рентгеновского излучения, а  $\theta$ -угол дифракции. Расстояние может изменяться при изменении радиуса иона в атомной решетке или изменении состава ячейки решетки при введении в матрицу ЛюАГ пары ионов Mn-Si.

В процессе формирования твердого раствора ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$  в результате твердофазных реакций ион  $\text{Mn}^{2+}$  с радиусом меньшим чем у иона  $\text{Lu}^{3+}$  [ $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.67 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Lu}^{3+}) = 0.85 \text{ \AA}$ ] занимает положение последнего, а ион  $\text{Si}^{4+}$  меньшего радиуса [ $r(\text{Si}^{4+}) = 0.24 \text{ \AA}$ ] занимает место иона  $\text{Al}^{3+}$  большего радиуса [ $r(\text{Al}^{3+}) = 0.39 \text{ \AA}$ ]. Это можно представить также как замену меньшей по размерам кубической ячейкой решетки Mn-Si объемом  $V=1573.04 \text{ \AA}^3$  большей по размерам и также

кубической кристаллической ячейки LuAG объемом  $V=1690,26 \text{ \AA}^3$ . Уменьшение размеров кристаллической ячейки, уменьшение расстояния между ионами, понижение симметрии в синтезированном люминофоре приводит к смещению дифракционных пиков в сторону больших углов при увеличении содержания пар Mn-Si.

Это можно рассматривать также как двойное легирование ЛюАГ, при котором происходит замещение ионов основы по схеме:  $[\text{Lu}^{3+}/\text{Al}^{3+}] \rightarrow [\text{Mn}^{2+}/\text{Si}^{4+}]$ . По мере увеличения соотношений  $\text{Mn}^{2+}/\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  возрастает степень разупорядочения, электронная и кристаллическая структуры твердого раствора ЛюАГ изменяется и это влияет на параметры и характеристики спектров поглощения и излучения центров люминесценции.

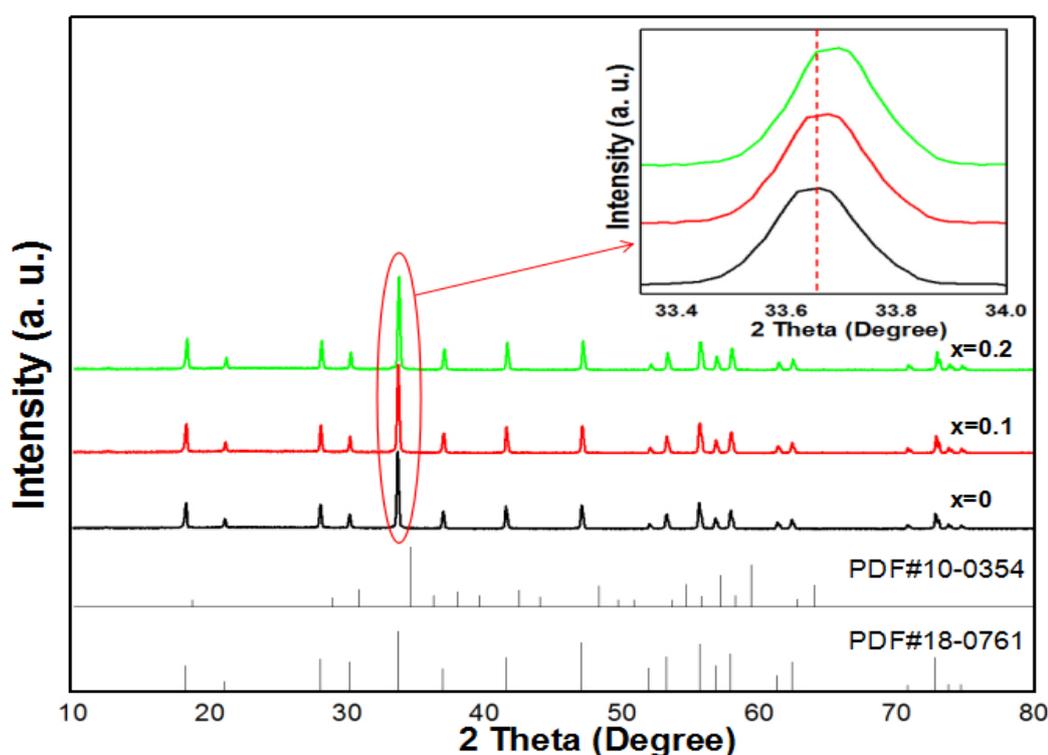


Рисунок 4.1 - Рентгенограммы люминофоров ЛюАГ:Ce<sup>3+</sup>, xMn<sup>2+</sup>, xSi<sup>4+</sup> (x = 0-0.2).

На вставке показаны увеличенные рентгенограммы в диапазоне 33,3-34,0°.

Кристаллическая структура ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$  показана на рисунке 4.2а. Ее можно представить в виде упорядоченно расположенных многогранников различных соединений элементов, входящих в состав люминофора. Элементарные ячейки имеют кубическую структуру симметрии Ia-3d. Известно, что увеличение полиэдрического искажения пары Се-О может существенно влиять на кристаллическое поле вокруг иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Это может приводить к уменьшению смещения энергетического уровня 5d-4f. Как показано на рисунке 4.2b, локальная координационная среда вокруг полиэдра  $\text{CeO}_8$  в кристаллической структуре формируется через узлы и ребра шести  $(\text{Al}_2/\text{Si})\text{O}_4$  тетраэдров, ребра четырех октаэдров  $(\text{Al}_1/\text{Si})\text{O}_6$  и ребра четырех многогранников  $(\text{Lu}/\text{Mn})\text{O}_8$ .

Эти многогранники формируются случайным образом. С увеличением концентрации Mn-Si, ионы  $\text{Lu}^{3+}$  заменяются на  $\text{Mn}^{2+}$  и образуются сжатые многогранники  $(\text{Lu}/\text{Mn})\text{O}_8$ , ионы  $\text{Al}^{3+}$  заменяются на  $\text{Si}^{4+}$  с образованием сжатых тетраэдров  $(\text{Al}_2/\text{Si})\text{O}_4$  и октаэдров  $(\text{Al}_1/\text{Si})\text{O}_6$ . Это приводит к появлению ряда ассоциативных полиэдров  $[\text{CeO}_8]$  в твердом растворе, которые влияют на фотолюминесценцию люминофоров.

Уменьшение параметров ячейки с увеличением  $x$ , является доказательством того, что ионы Si, заменяют более крупные ионы Al1, Al2, а ионы Mn заменяют ионы Lu и Ce. Следует отметить, что искажение многогранников происходит вследствие изменения длины связи и углов связи с увеличением значения  $x$ . Две группы углов связи изменяются в противоположных направлениях. Этот процесс также искажает многогранники  $(\text{Lu}/\text{Ce}/\text{Mn})\text{O}_8$  и несколько изменяет напряженность локального кристаллического поля, действующего на  $\text{Ce}^{3+}$ .

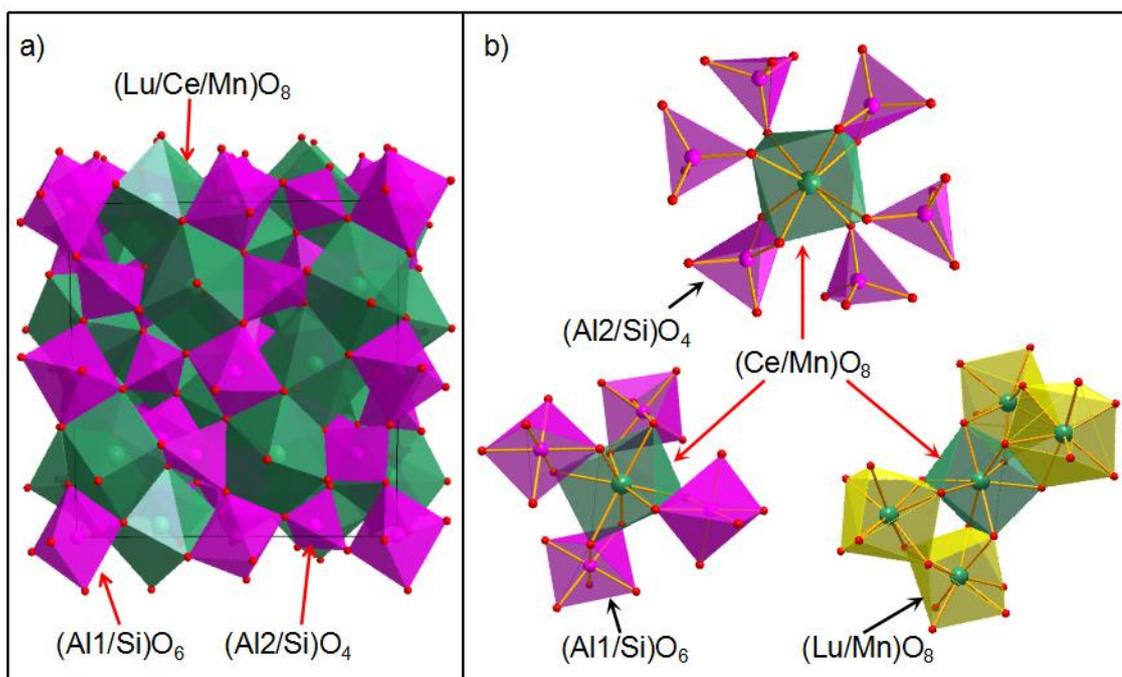


Рисунок 4.2 - Кристаллическая структура и расположение многогранников в люминофорах ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  (а) и локальная координационная среда вокруг  $\text{CeO}_8$  в кристаллической структуре (б)

СЭМ изображения морфологии ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $x\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  представлены на рисунке 4.3. Синтезированные образцы имеют почти сферическую форму и агломерируются с увеличением  $x$ . При  $x = 0$  размер частиц образца составляет 2,0 - 4,0 мкм (рисунок 4.3е), а при  $x = 0.2$  размер частиц образца увеличивается до 6,0- 8,0 мкм (рисунок 4.3а). Это связано с «усадкой» кристаллической ячейки, когда меньшие ионы  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  замещают больший ион  $\text{Lu}^{3+}$ .

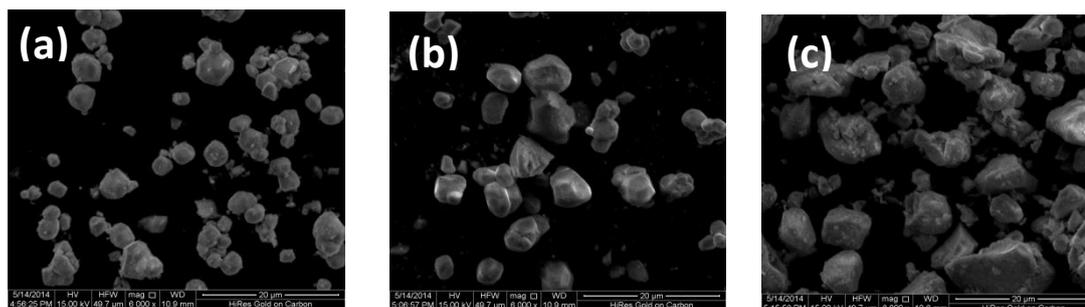


Рисунок 4.3 - Изображения морфологии люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $x\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$

полученные с использованием СЭМ микроскопии: (а) -  $x = 0$  мол.%, (b) -  $x = 0,1$  мол.%, (с) -  $x = 0,2$  мол.%

Изображения люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$ , полученные с помощью ПЭМ и ПЭМВР, показаны на рисунке 4.4. Электронно-дифракционная картина выбранной области (SAED) свидетельствует о монокристаллическом характере зерна ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$ . Элементный анализ EDS (рисунок 4.4d и 4.5) показывают, что Lu, Mn, Al, Si и O очень однородно распределены в твердом растворе монокристаллической частицы.

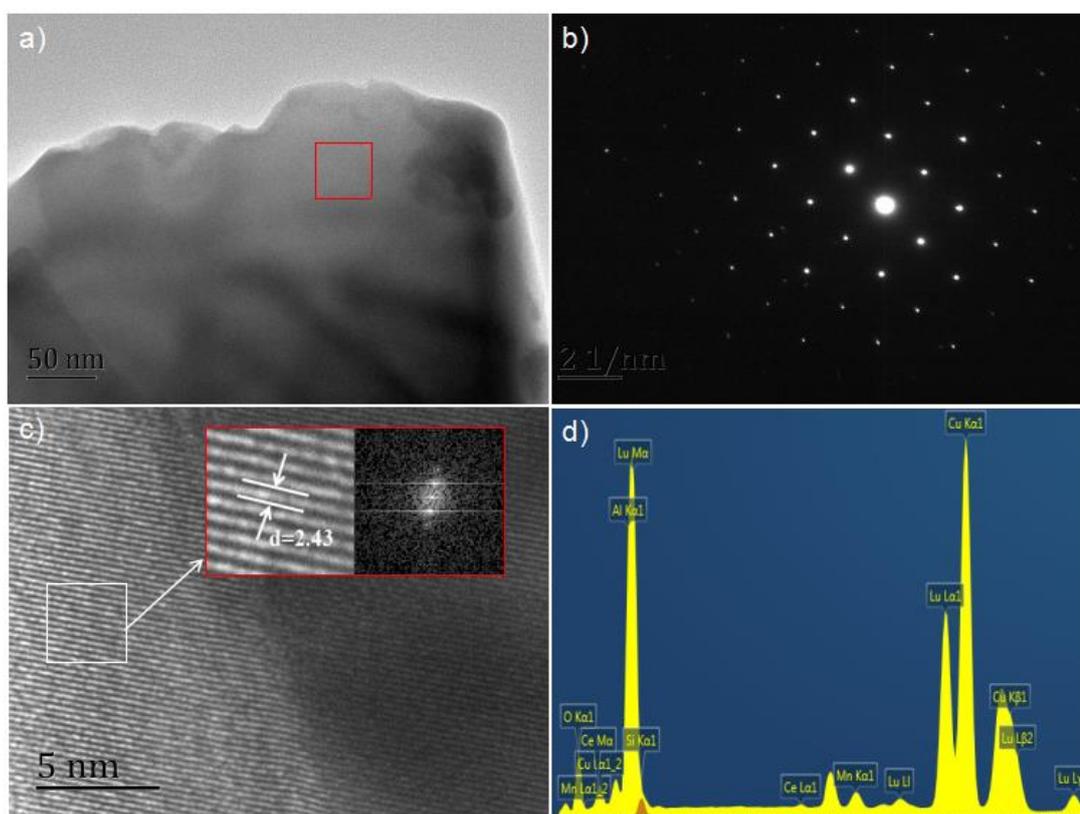


Рисунок 4.4 - Результаты анализа структуры и состава люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$ : (а) - ПЭМ-изображение, (b) - изображение SAED, (с) – ПЭМВР - изображение и (d) - обнаруженная картина EDS. Вставки - быстрые преобразования Фурье (FFT) соответствующей области ПЭМВР-изображения.

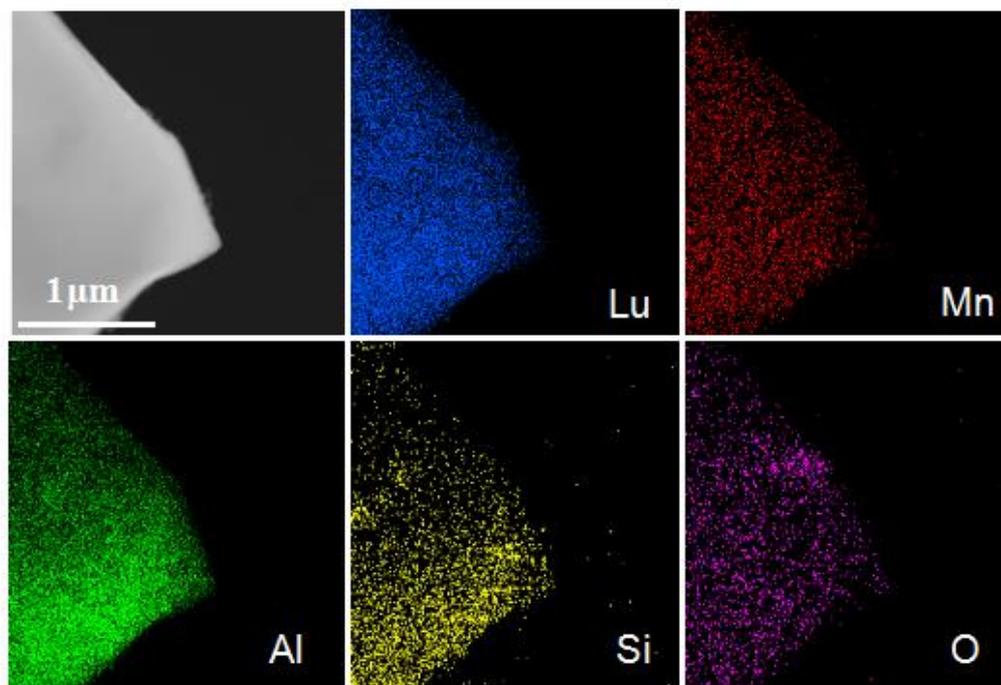


Рисунок 4.5 - Результаты анализа структуры и состава люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$ : ПЭМ-изображение и EDS элементное картирование частицы ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$

#### 4.2 Люминесценция ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$

**Спектральные характеристики.** Спектры возбуждения ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $x\text{Mn}^{2+}$ , $x\text{Si}^{4+}$  ( $x = 0-0.2$ ) в диапазоне 200 - 520 нм при мониторинге в области 507 нм показаны на рисунке 4.6а и состоят из двух полос с максимумом около 350 и 456 нм, обусловленных 4f-5d переходами в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ . Как видно из рисунка, с увеличением содержания ионов  $\text{Mn}^{2+}$  максимумы полос возбуждения смещаются в длинноволновую область. Нет сомнений в том, что этот сдвиг вызван в основном изменением энергетики 4f-5d-поглощательных переходов в  $\text{Ce}^{3+}$ .

Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 456$  нм) люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $x\text{Mn}^{2+}$ , $x\text{Si}^{4+}$  при различных значениях ( $x = 0-0.2$ ) при комнатной температуре показаны на рисунке 4.6б. Видно, что увеличение значения  $x$

приводит к появлению излучения в длинноволновой части спектра и суммарный спектр охватывает область от 460 до 850 нм. При этом общая полуширина полос излучения увеличивается от 83 нм ( $x = 0$ ) до 115 нм ( $x = 0.2$ ). Ясно, что появление излучения в красной области спектра связано с примесью марганца. При высоких концентрациях  $Mn^{2+}$  явно видны две полосы люминесценции, которые можно отнести к  $5d \rightarrow 4f$ -переходу  $Ce^{3+}$  и  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ -переходу  $Mn^{2+}$ , соответственно.

Разложение на гауссовы составляющие (рисунок 4.6d) показало, что спектр люминесценции состоит из полос с максимумами при 500 нм (сплошная линия 1), 520 нм (сплошная линия 2), 588 нм (сплошная линия 3), 750 нм (сплошная линия 4), соответственно. В спектре люминесценции ЛюАГ: $Ce^{3+}$  (пунктирные линии) присутствуют полосы 506 нм и 533 нм. Полосы 588 нм, 750 нм обусловлена излучательными переходами  ${}^4T \rightarrow {}^6A$  в  $Mn^{2+}$ , полосы 500 нм, 506 нм, 520 нм, 533 нм обусловлены излучательными переходами  $5d \rightarrow 4f$  в  $Ce^{3+}$ .

В отсутствие  $Ce^{3+}$  ЛюАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$  не люминесцирует. Это говорит о существовании процесса переноса энергии от иона церия к иону марганца  $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  в твердом растворе ЛюАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$ . Перенос энергии играет важнейшую роль в процессах вызывающих и сопровождающих люминесценцию ЛюАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$ . При возбуждении люминофоров синим светом (456 нм), электроны ионов  $Ce^{3+}$  переходят из основного  $4f$ -состояния в возбужденное  $5d$ -состояние. В результате колебательной релаксации электроны оказываются в нижайшем возбужденном  $5d$ -состоянии. Переход в основное состояние  $Ce^{3+}$  ( $5d \rightarrow 4f$ ) может приводить к люминесценции желтого света. Энергия нижайшего возбужденного  $5d$ -состояния может передаваться также на уровень возбужденного

3d-состояния  $Mn^{2+}$ , переход которого в основное состояние приводит к излучению в оранжево-красном диапазоне спектра. Эффективность процессов зависит от механизма передачи энергии.

Эти сведения позволяют понять каким образом в перестраиваемых по цвету излучения твердых растворах гранатов при изменении концентрации ионов  $Mn^{2+}$  спектры люминесценции смещаются от зеленого к оранжево-красному цвету.

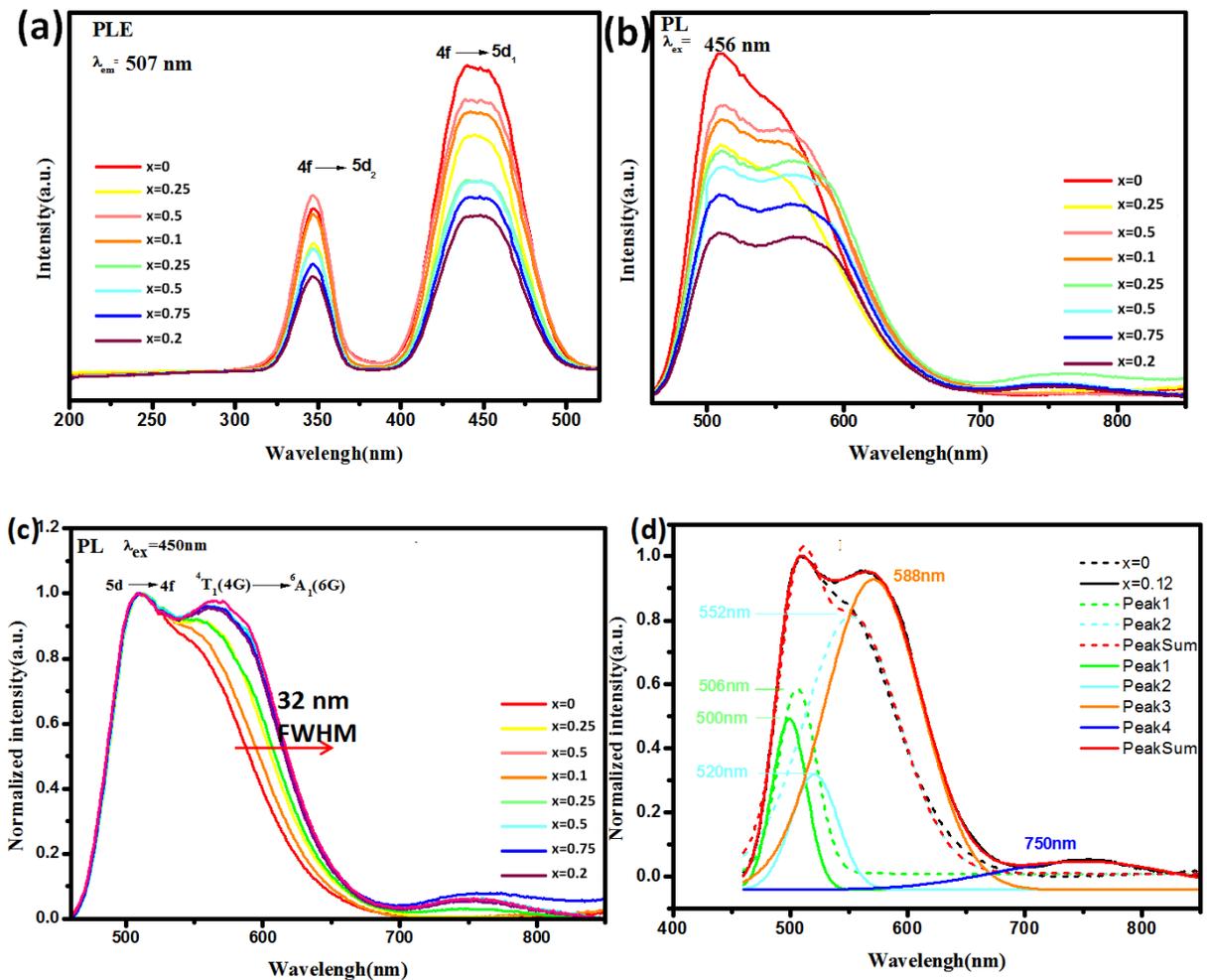


Рисунок 4.6 - Спектры ВФЛ и ФЛ (a, b) ЛюАГ: $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Si^{4+}$  ( $x = 0-0.2$ ); (c) - нормированный спектр в длинноволновой области; (d) - результаты разложения спектра ФЛ на гауссовы составляющие.

**Температурные зависимости.** Температурное тушение является одной из

наиболее важных характеристик люминофоров, применяемых в светодиодах, поскольку она определяет режимы их эксплуатации. При высоких температурах в условиях тушения люминесценции люминофора изменяются все параметры светодиодов: световая отдача, индекс цветопередачи CRI, интенсивность излучения. Температурные зависимости люминесценции ЛюАГ:Ce<sup>3+</sup>,xMn<sup>2+</sup>,xSi<sup>4+</sup> (x = 0, 0.1 и 0.2) при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб.}} = 456$  нм показали, что с ростом температуры интенсивность излучения люминофоров уменьшается при повышении температуры от 20 К (рис. 4.7а).

Как известно, на практике стабильность параметров и характеристик люминофора требуется только до температур около 150 °С (~ 423 К). Как следует из результатов, показанных на рисунке 4.8а, при увеличении температуры до 150 °С максимальные значения интенсивности излучения уменьшаются до 90%, 89% и 87% от начального значения (25 °С).

Для сравнения люминофоров, в качестве критерия термостабильности параметров их люминесценции может быть принята температура, при которой интенсивность излучения составляет 50% от первоначальной (Т50). Синтезированные люминофоры имеют Т50, не менее чем 250 °С, что говорит об их превосходной термостабильности (рис. 4.7б). Более объективной и информативной характеристикой является энергия активации ( $\Delta E$ ) термического тушения, которая определяется из уравнения Аррениуса [151]:

$$I(T) \approx \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (6)$$

где  $I_0$  - начальная интенсивность излучения при комнатной температуре;  $I$ -

температура люминофора при измерениях; А - константа; к-постоянная Больцмана ( $8,617 \times 10^{-5}$  эВ/К). На вставке рисунка 4.7b приведена температурная зависимость интенсивности люминесценции люминофора ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{xMn}^{2+}, \text{xSi}^{4+}$  ( $x = 0.2$ ) в аррениусовых координатах:  $\ln(I_0/I-1)/(1/kT)$ . Энергия активации  $\Delta E = 0,34$  эВ. Это контрастирует с нитридными соединениями, в которых  $\Delta E \sim 0,25$  эВ [152].

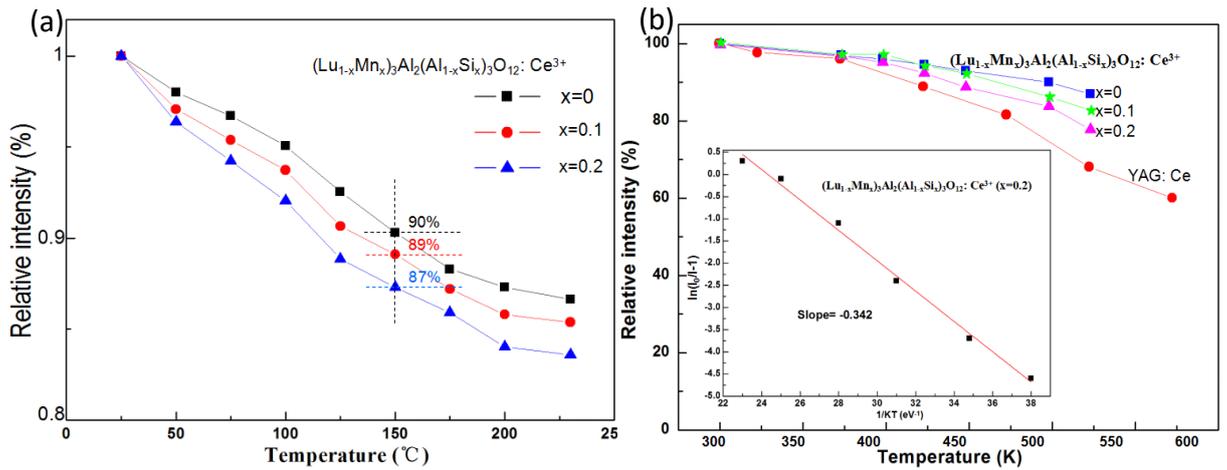


Рисунок 4.7 - Температурные зависимости интенсивности излучения люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{xMn}^{2+}, \text{xSi}^{4+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) в температурном диапазоне 0-250 °C (a); температурные зависимости интенсивности излучения люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{xMn}^{2+}, \text{xSi}^{4+}$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) и ИАГ:  $\text{Ce}^{3+}$  в температурном диапазоне 300-600 °C (b); на вставке показана зависимость  $\ln(I_0/I-1) = f(1/kT)$

**Затухание люминесценции и процессы передачи энергии.** Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{эм}} = 507$  нм и  $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм в ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Si}^{4+}$  показаны на рисунке 4.8. Время жизни  $\text{Ce}^{3+}$  может уменьшаться за счет процессов передачи энергии  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Измеренные кинетики затухания описываются суммой экспонент [151-152]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (7)$$

где  $I$  - интенсивность свечения,  $A_1$  и  $A_2$  - постоянные,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – постоянные затухания, соответствующие временам жизни в возбужденных состояниях электронов на соответствующих уровнях. Эффективная постоянная времени жизни ( $\tau^*$ ) может быть определена как:

$$\tau^* = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (8)$$

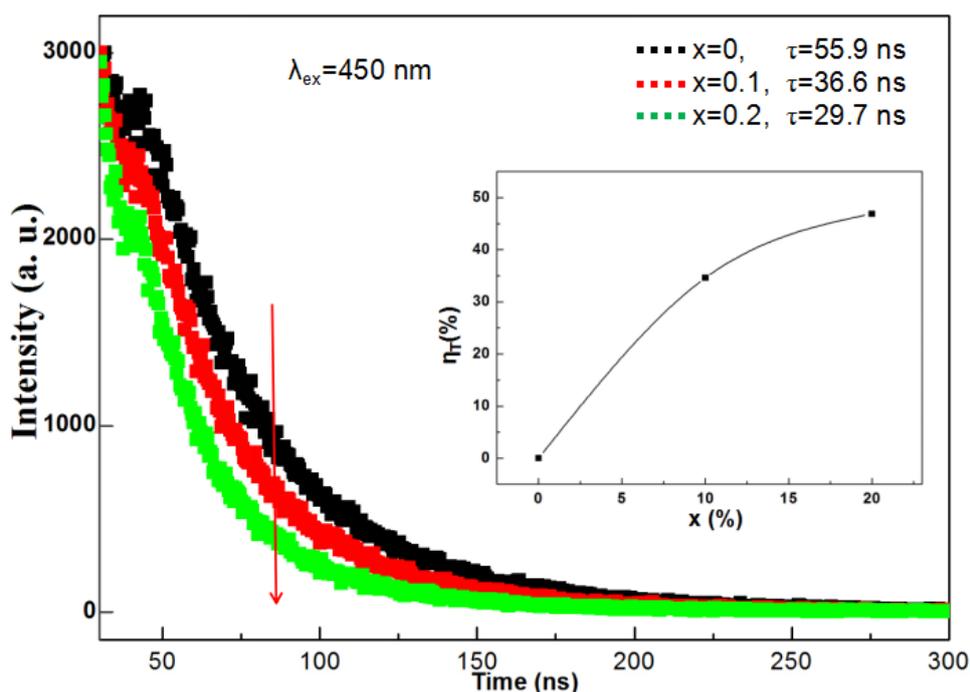


Рисунок 4.8 - Кинетики затухания люминесценции при комнатной температуре люминофоров ЛюАГ:Ce<sup>3+</sup>,xMn<sup>2+</sup>,xSi<sup>4+</sup> ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ),  $\lambda_{\text{возб.}} = 450$  нм,  $\lambda_{\text{эм}} = 507$  нм.) На вставке показана эффективность передачи энергии  $\eta_T$ .

Рассчитанные значения  $\tau^* = 55,9$  нс,  $36,6$  нс и  $29,7$  нс для ЛюАГ:Ce<sup>3+</sup>,xMn<sup>2+</sup>,xSi<sup>4+</sup> при  $x = 0, 0.1, 0.2$ , соответственно. Эффективность передачи энергии ( $\eta_T$ ) можно рассчитать следующим образом [153]:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{s0}} \quad (9)$$

где:  $\tau_s$  - время жизни возбужденного состояния Ce<sup>3+</sup> в присутствии Mn<sup>2+</sup>, а  $\tau_{s0}$  -

время жизни возбужденного состояния  $Ce^{3+}$  в отсутствие  $Mn^{2+}$ . На вставке рисунка 4.8 видно, что эффективность переноса энергии ( $\eta_T$ ) увеличивается с ростом содержания  $Mn^{2+}$  и ее значение достигает 45% при  $x = 0.2$ . Полученные результаты подтверждают существование процесса эффективного переноса энергии  $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ . Показано также, что  $\eta_T$  изменяется при изменении  $\lambda$  УФ-излучения.

Спектрально-кинетические характеристики сенсibilизированной люминесценции зависят от механизма передачи энергии возбуждения (резонансно-индукционный, обменный, рекомбинационный, кооперативный), который реализуется в конкретном фосфоре, а также от концентрации взаимодействующих центров, их взаимного расположения, индивидуальных свойств, температуры и других условий возбуждения. Резонансная передача энергии возбуждения возможна путем обменного или мультипольного взаимодействий.

Известно, если передача энергии между центрами происходит в результате обменного взаимодействия, критическое расстояние между сенсibilизатором и активатором должно быть меньше 4 Å. Во многих случаях передача энергии от одного активатора к другому происходит до тех пор, пока не будет стока энергии решетке. Критическое расстояние  $R_C$  для переноса энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к ионам  $Mn^{2+}$  можно рассчитать с помощью метода концентрационного тушения. Согласно Blasse [109, 135-140], расстояние между ионами  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  можно определить из формулы

$$R_{Ce-Mn} = 2 \left[ \frac{3V}{4\pi X_{Ce-Mn} N} \right]^{1/3}, \quad (10)$$

где  $N$  - количество доступных мест для легирующей примеси в элементарной

ячейке,  $X$  - общая концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , а  $V$ -объем элементарной ячейки. Для твердого раствора ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $N = 10$  и  $V = 514,96 \text{ \AA}^3$ .

Когда  $X_{\text{Ce-Mn}}$  достигает критического значения  $X_C$ , то  $R_{\text{Ce-Mn}}$  равно  $R_C$ . Критическая концентрация  $X_C$  равно 0,16 моль%, при которой интенсивность люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  составляет половину интенсивности люминесценции в образце в отсутствие  $\text{Mn}^{2+}$ . Поэтому, рассчитанное критическое расстояние  $R_C$  переноса энергии равно 8,5  $\text{ \AA}$ . Излучение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  преобладает, когда  $R_{\text{Ce-Mn}} > R_C$ , а передача энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Mn}^{2+}$  доминирует, когда  $R_{\text{Ce-Mn}} < R_C$ . Это значение больше 4  $\text{ \AA}$ , что указывает на низкую вероятность передачи энергии через механизм обменного взаимодействия.

Таким образом, электрическое мультипольное взаимодействие может быть основным способом передачи энергии между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Оценим вероятность его реализации. На основе выражений для мультипольного взаимодействия Декстера о переносе энергии и приближения Рейсфельда можно использовать следующее соотношение [154]:

$$\frac{\eta_{S0}}{\eta_S} \propto C^{n/3} \quad (11)$$

$$\frac{I_{S0}}{I_S} \propto C^{n/3} \quad (12)$$

где  $\eta_{S0}$  и  $\eta_S$  - квантовая эффективность люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в отсутствии и в присутствии ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , соответственно;  $C$  - концентрация  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $n = 6, 8$  и  $10$  для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий, соответственно. Значения  $\eta_{S0}/\eta_S$  можно оценить из измеренных значений отношения интенсивности люминесценции ( $I_{S0}$  и  $I_S$ ).

Расчеты ясно указывает на то, что в процессах переноса энергии синтезированного люминофора преобладает механизм передачи за счет электрического диполь-квадрупольного взаимодействия ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в люминофоре  $\text{ЛюАГ}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+},\text{Si}^{4+}$ .

### 4.3 Цветовые характеристики белого светодиода с синтезированными люминофорами

Координаты цветности (CIE) СД с люминофором  $\text{ЛюАГ}:\text{Ce}^{3+},x\text{Mn}^{2+},x\text{Si}^{4+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) показаны на рис. 4.9а. Рассчитанные координаты CIE равны: 0,2519, 0,5934 для  $x = 0$ , 0,4211, 0,5053 для  $x = 0,1$  и 0,5025, 0,4253 для  $x = 0,2$ , соответственно. Ясно видно, что происходит смещение координат цветности из зеленой зоны в красную с увеличением  $x$  и их значения приближаются к значениям CRI характерным для тепловых источников света. Цифровые фотографии люминофоров твердого раствора  $\text{ЛюАГ}:\text{Ce}^{3+},x\text{Mn}^{2+},x\text{Si}^{4+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб.}} = 365$  нм показаны на рис. 4.9б, на которых видно, что цвет излучения люминофоров постепенно меняется от зеленого до желтого и оранжево-красного с увеличением содержания пар ионов Mn-Si. На рис. 4.9с, показаны спектры излучения белого светодиода при токе 350 мА и представлены фото излучения красного компонента при разных  $x$ .

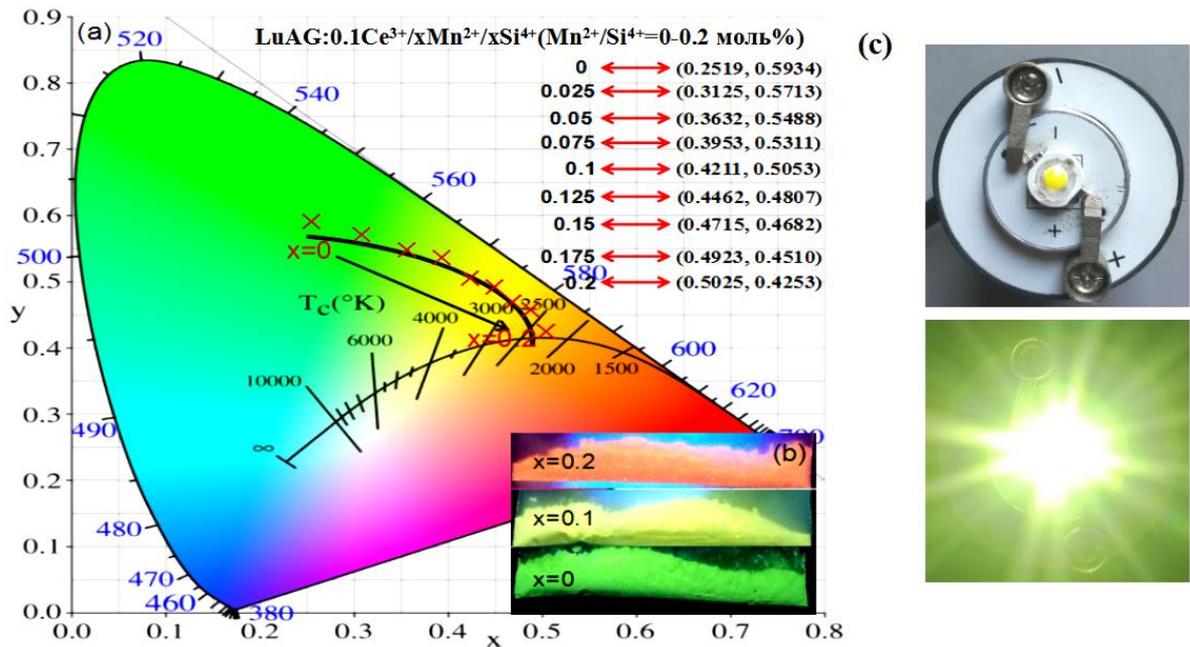


Рисунок 4.9 - Координаты цветности CIE (a) и цифровые фотографии люминофоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $x\text{Mn}^{2+}$ , $x\text{Si}^{4+}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) при возбуждении в области 365 нм (b), фото белого светодиода с синтезированным люминофором (c).

#### 4.4 Выводы по главе 4

1. Методом твердофазных реакций синтезирована серия перестраиваемых по спектру фотолюминесценции фосфоров ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$ .
2. Установлена структура твердого раствора. Показано, что с увеличением содержания пар Mn-Si в ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$  не возникает примесной фазы, но происходит заметное искажение параметров кристаллической решетки.
3. Спектр фотолюминесценции ЛюАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$  состоит из полос с максимумами при 500 нм, 506 нм, 520 нм, 533 нм, 588 нм, 750 нм, соотношение интенсивностей которых зависит от концентрации Mn-Si пар в люминофоре. Полосы 588 нм, 750 нм обусловлена излучательными переходами  ${}^4\text{T} \rightarrow {}^6\text{A}$  в  $\text{Mn}^{2+}$ , полосы 500 нм, 506 нм, 520 нм, 533 нм обусловлены излучательными переходами

$5d \rightarrow 4f$  в  $Ce^{3+}$ .

4. Исследования подтвердили высокую роль процессов переноса энергии  $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  в формировании спектра излучения люминофора и увеличения интенсивности свечения. Эффективность переноса энергии увеличивается с ростом содержания  $Mn^{2+}$  и достигает значения 45% при  $x = 0.2$ . В процессах переноса энергии синтезированного люминофора  $ЛюАГ:Ce^{3+},Mn^{2+},Si^{4+}$  преобладает механизм передачи энергии за счет электрического диполь-квадрупольного взаимодействия ионов  $Ce^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ .

5. Параметры и характеристики фотолюминесценции при возбуждении  $ЛюАГ:Ce^{3+},Mn^{2+},Si^{4+}$  излучением в области 460 нм (спектр и возможность его изменения, высокий квантовый выход, температурные зависимости и др.), а также хорошие механические и тепловые свойства свидетельствуют о возможности применения синтезированного соединения для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

## 5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ $K_2GeF_6:Mn^{4+}$

Для коррекции спектров излучения СД с целью достижения высокого индекса цветопередачи (CRI) источника света и при этом получить экономичный и эффективный красный люминофор, перспективным активатором является ион  $Mn^{4+}$ . Его электронное строение позволяет создавать в различных матрицах широкополосное поглощение в синей области спектра и узкие эмиссионные линии в области 630 - 670 нм. В настоящей главе мы представляем результаты всестороннего исследования нового, синтезированного впервые, люминофора  $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$  (KGSFM) и оцениваем перспективы его применения в светодиодах «белого» цвета.

### 5.1 Кристаллическая структура

При смешивании прекурсоров белого цвета ( $K_2Ge$ ,  $SiF_6$ ) с раствором  $KMnO_4$  в HF, получают конечные продукты - «красные» люминофоры KGSFM (см. методику в разделе 2.3.2).

Анализ рентгенограмм, представленных на рисунках 5.1a и 5.1b, показывает, что для KGSFM ( $x = 0$  мол.%) структура люминофора  $K_2GeF_6:Mn^{4+}$  хорошо согласуется с тригональной структурой, обладающей пространственной группой симметрии  $R\bar{3}m1$ , а при KGSFM ( $x = 0.3$  мол.%) возможно получение шестиугольных твердых растворов KGSFM ( $x = 0.3$  мол.)  $R\bar{6}3mc$  группы, как показано на рисунке 5.1. Следовательно, ион  $Si^{4+}$  в структуре твердого раствора играет роль стабилизатора гексагональной структуры.

Это может быть связано с тем, что с увеличением содержания  $Si^{4+}$  ионы  $Ge^{4+}$  в

кристаллической структуре случайным образом замещаются ионами  $\text{Si}^{4+}$  с образованием сжатых октаэдров  $[\text{SiF}_6]$ , что способствует уменьшению размеров элементарной ячейки, сокращению расстояния между соседними ионами K-F и может стабилизировать структуру фазы  $\text{P6}_3\text{mc KGSFM}$ .

Структурная модель имитированной ячейки фазы  $\text{P6}_3\text{mc}$  показана на рисунках 5.1c и 5.1d. Можно заметить, что K1 и K2 расположены между двумя соседними многогранниками  $[\text{GeF}_6]$ . Из анализа координации атомов следует, что атом K1 находится в относительно однородном электрическом поле. Но только некоторая область атомов K2 окружена электрическим полем, что, возможно, связано с нестабильной кристаллической структурой. Атомные расстояния и углы были рассчитаны по уточнению Ритвельда при замене  $\text{Ge}^{4+}$  на  $\text{Si}^{4+}$  в матрице.

Другим объяснением фазового перехода является то, что свободные энергии Гиббса неодинаковы во второгерманате калия без примеси  $\text{Si}^{4+}$  и в образцах, содержащих  $\text{Si}^{4+}$  (рисунок 5.2). Рассчитанная из первых принципов [115], свободная энергия Гиббса во второгерманате калия, легированом  $\text{Si}^{4+}$ , ниже свободной энергии Гиббса второгерманата калия без  $\text{Si}^{4+}$ , поэтому в легированных ионами  $\text{Si}^{4+}$ , образцах легче достичь шестиугольной фазы.

Как показано на рисунке 5.1d, узел атома K2 смещается из  $\text{K}_2\text{GeF}_6$ :  $\text{Mn}^{4+}$  положения, расположенного на расстоянии от 0,608 Å до 0,798 Å вдоль кристаллографической оси c, поэтому действующая сила окружающего электрического поля уменьшается. Кроме того, максимальный угол между прямым соединяющим атомом K2 и соседним многогранником  $[\text{GeF}_6]$  увеличивается с  $164^\circ$  до  $172^\circ$ , а расстояние между ними сокращаются с 2,881 до 2,863 Å. Поэтому

напряжение кристаллической структуры в KGSFM ослабевает.

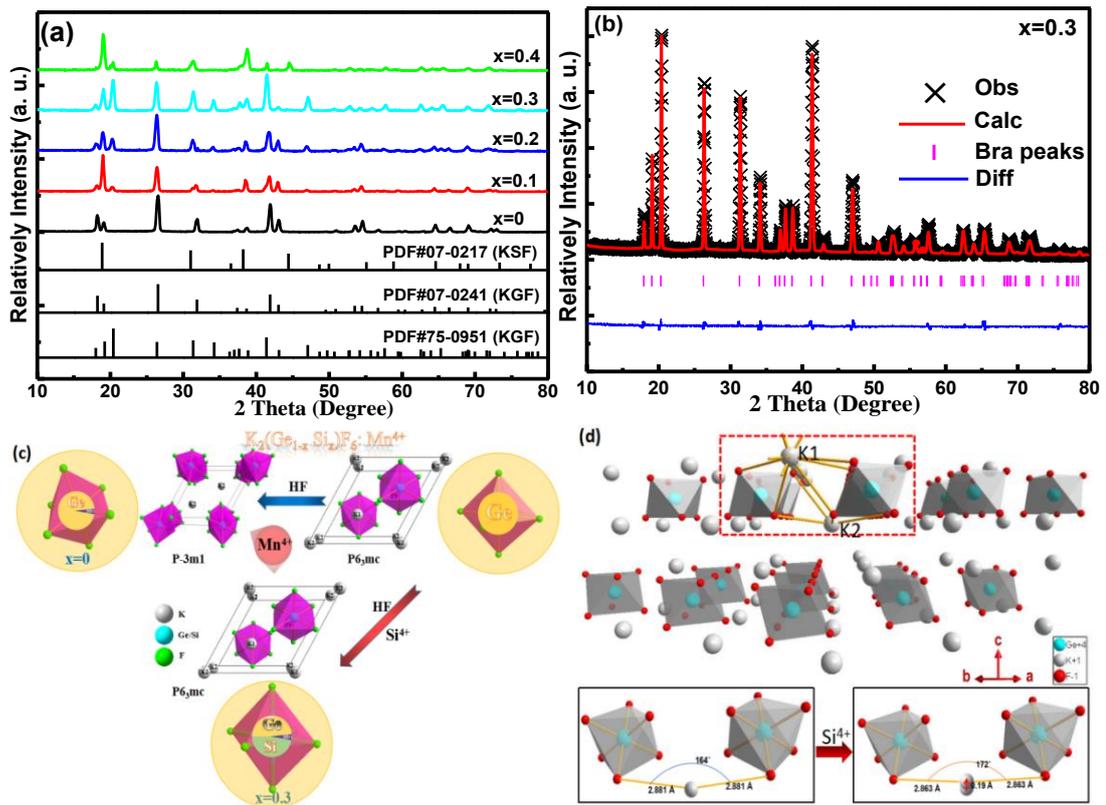


Рисунок 5.1 - Рентгенограммы KGSFM при  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  (a), уточнение Ритвелда данных рентгеновской дифракции при комнатной температуре ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) для KGSFM при  $x = 0,3$  (b). Эволюция кристаллической структуры при синтезе и модель элементарной ячейки  $P6_3mc$  KGSFM (c) и (d).

Основные СЭМ изображения морфологии образцов размером около 20 мкм представлены на рисунке 5.3. Частицы метастабильного  $P6_3mc$   $K_2GeF_6$  прекурсора имеют форму шестиугольной пирамиды (рисунок 5.3b), частицы  $P-3m1$   $K_2GeF_6:Mn^{4+}$  имеют шестистороннюю ламинатную структуру (рисунок 5.3c), а шестиугольная усеченная форма характерна для легированного  $Si^{4+}$  KGSFM (рисунок 5.3d). Значения  $\chi^2$ , Rwp и Rp указывают на адекватное уточнение

Ритвельда (таблица 5.1).

Проведено моделирование эволюции кластера  $\text{GeF}_6^{2-}$  в KGSFM ( $x = 0, 0.3$  мол.) с использованием уточнения Ритвельда при замене  $\text{Ge}^{4+}$  на  $\text{Si}^{4+}$  в матрице гексафторогерманата калия (рисунки 5.4 и 5.5). Установлено, что такая замена приводит к изменению валентных углов F-Ge-F, сокращению длины связей Ge-F при увеличении концентрации ионов  $\text{Si}^{4+}$ .

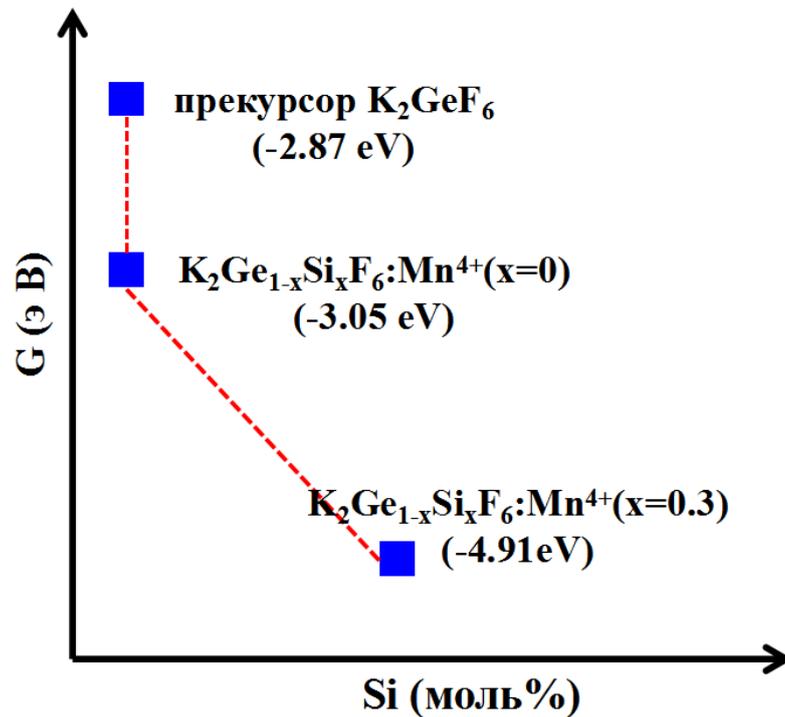


Рисунок 5.2 - Свободная энергия Гиббса фторогерманата калия в различных фазах, определенная из первых принципов (ab-initio)

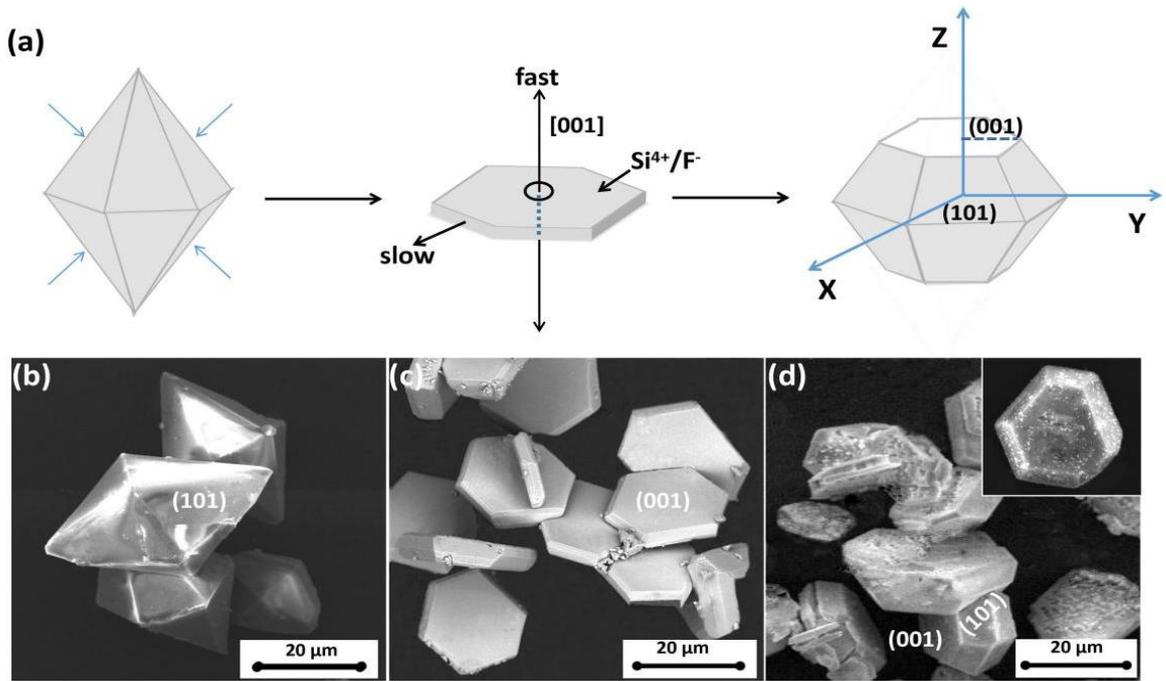


Рисунок 5.3 - СЭМ-изображения прекурсоров (a) и KGSFM,  $x = 0$  (b), 0.2 (c), 0.3 (d)

Таблица 5.1. Значения параметров KGSFM при  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ .

	$\text{K}_2\text{GeF}_6: \text{Mn}^{4+}$	$\text{K}_2\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{F}_6: \text{Mn}^{4+}$	$\text{K}_2\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{F}_6: \text{Mn}^{4+}$	$\text{K}_2\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{F}_6: \text{Mn}^{4+}$
	Тригональный ( $P\bar{3}m1$ )	Шестигранный ( $P6_3mc$ )	Шестигранный ( $P6_3mc$ )	Шестигранный ( $P6_3mc$ )
	Группа			
	Параметры ячейки			
Z	1	2	2	2
a	5.62(2)	5.83(2)	5.71(3)	5.59(5)
c	4.66(1)	9.45(4)	9.31(1)	9.16(7)
Объем ячейки ( $\text{Å}^3$ )	127.91(3)	269.62(6)	263.37(4)	257.63(8)
	Факторы надежности			
$\chi^2$	1.58	1.84	2.17	2.29
$R_p$	4.83%	5.46%	5.35%	4.88%
$R_{wp}$	6.29%	7.74%	8.41%	9.39%

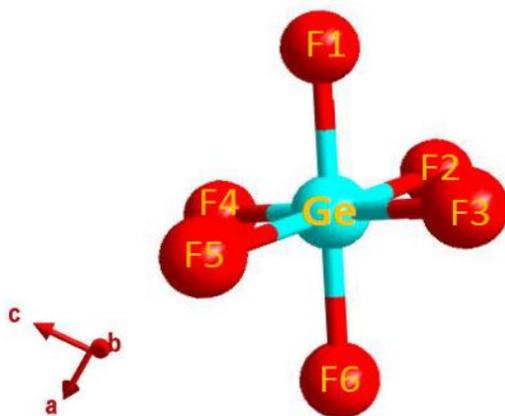


Рисунок 5.4 - Кластер  $\text{GeF}_6$  в  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  (тригональная фаза  $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ ) для позиции Ge. Исходные расстояния Ge-F (Å): Ge-F1: 1.777, Ge-F2: 1.805, Ge-F3: 1.806, Ge-F4: 1.777, Ge-F5: 1.777, Ge-F6: 1.805. Исходные углы F-Ge-F: F1-Ge-F2: 84.358, F1-Ge-F3: 84.346, F1-Ge-F4: 95.281, F1-Ge-F5: 95.267, F1-Ge-F6: 179.46, F2-Ge-F3: 96.101, F2-Ge-F4: 84.370, F2-Ge-F5: 179.46, F2-Ge-F6: 96.015, F3-Ge-F4: 179.443, F3-Ge-F5: 84.346, F3-Ge-F6: 96.021, F4-Ge-F5: 95.281, F4-Ge-F6: 84.370, F5-Ge-F6: 84.358

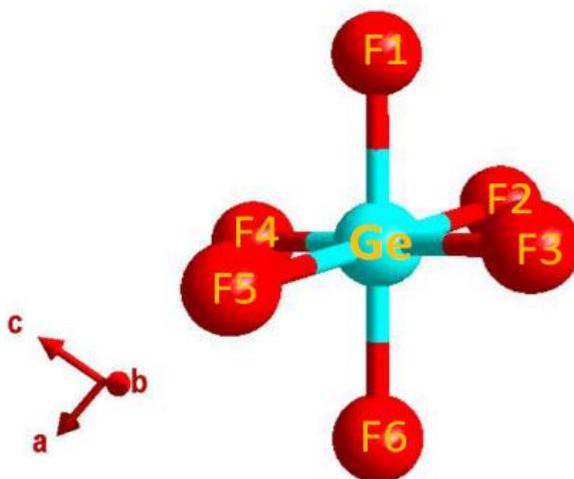


Рисунок 5.5 - Кластер  $\text{GeF}_6$  в  $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{F}_6$  при  $x = 0.3$  мол.% (шестиугольная фаза  $\text{P6}_3\text{mc}$ ) для позиции Ge. Исходные расстояния Ge-F (Å): Ge-F1: 1.607, Ge-F2: 1.721, Ge-F3: 1.720, Ge-F4: 1.608, Ge-F5: 1.608, Ge-F6: 1.720. Исходные углы (°) F-Ge-F: F1-Ge-F2: 87.134, F1-Ge-F3: 87.810, F1-Ge-F4: 98.901, F1-Ge-F5: 98.911, F1-Ge-F6:

176.366, F2-Ge-F3: 93.101, F2-Ge-F4: 85.579, F2-Ge-F5: 176.310, F2-Ge-F6: 93.113, F3-Ge-F4: 176.433, F3-Ge-F5: 85.586, F3-Ge-F6: 93.051, F4-Ge-F5: 98.173, F4-Ge-F6: 85.579, F5-Ge-F6: 85.591.

ПЭМ изображения  $K_2Ge_{1-x}SixF_6$  показаны на рисунке 5.6. При  $x = 0$  образец состоит из больших однородных кристаллических доменов с небольшим количеством дефектов (рисунок 5.6b). Однако кристаллическая решетка выглядит значительно искаженной из-за присутствия октаэдров  $SiF_6$  в  $K_2Ge_{1-x}SixF_6$ . Как показано на рисунке 5.6c, при  $x = 0.2$  темные пятна могут наблюдаться в контрастном изображении. При  $x = 0.3$ , локальное искажение решетки можно наблюдать отчетливо (рисунок 5.6d). Это искажение в  $K_2Ge_{1-x}SixF_6$  вызвано большими различиями ионных радиусов примесей и замещаемым ими  $Ge^{4+}$ . Значения измеренных межплоскостных расстояний  $d$  хорошо согласуется с уточнением Ритвельда.

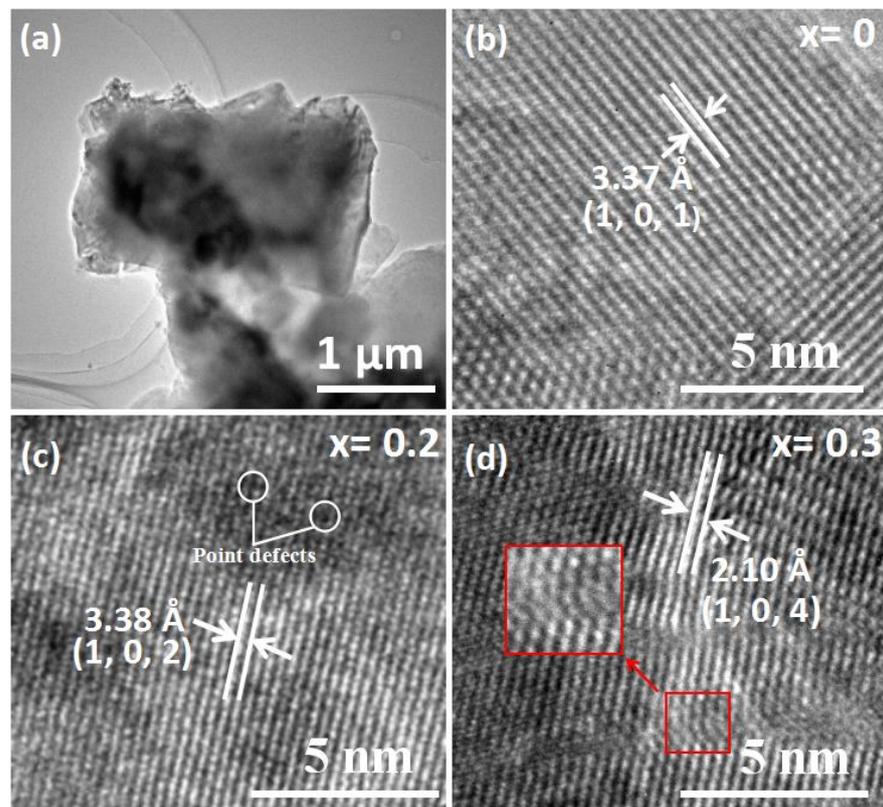


Рисунок 5.6 - Кристаллическая решетка и микроструктурные эффекты в  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  ( $x = 0-0.3$ ): (a) - типичные ПЭМ изображения образца  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  ( $x=0$ ); (b) - ПЭМВР-изображение  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  при  $x = 0$ ; (c) - ПЭМВР-изображение  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  при  $x = 0.2$ ; (d) - ПЭМВР-изображение KGSFM при  $x = 0.3$ .

ПЭМВР-изображение  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  при  $x = 0$  представлено на рисунке 6.6b и показывает наличие множества доменов с расстоянием  $d = 3,37 \text{ \AA}$  между гранями кристалла (101). В области изображения  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  при  $x = 0.2$  на рисунке 5.6c расстояние между атомными плоскостями  $d = 3.38 \text{ \AA}$ , что соответствует слоям (012) гексагональной структуры. Области изображения  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  при  $x = 0.3$  показаны на рисунке 5.6d и содержит хорошо видные искажения структуры решетки, а параметр  $d = 2.10 \text{ \AA}$ , что соответствует плоскости (101).

Для анализа химического состава синтезированных порошков был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) или XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). На рисунке 5.7 показан спектр XPS-съемки для порошков  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6:Mn^{4+}$  ( $x = 0.3$  мол.). Химические разновидности калия (K), германия (Ge), кремния (Si) и фтора (F) вместе с марганцем (Mn) хорошо видны в спектре РФЭС этих порошков. Присутствие значительного количества кислорода (O) и углерода (C) обусловлено в спектре, главным образом, адсорбированным  $CO_2$ ,  $CH_4$  и др.

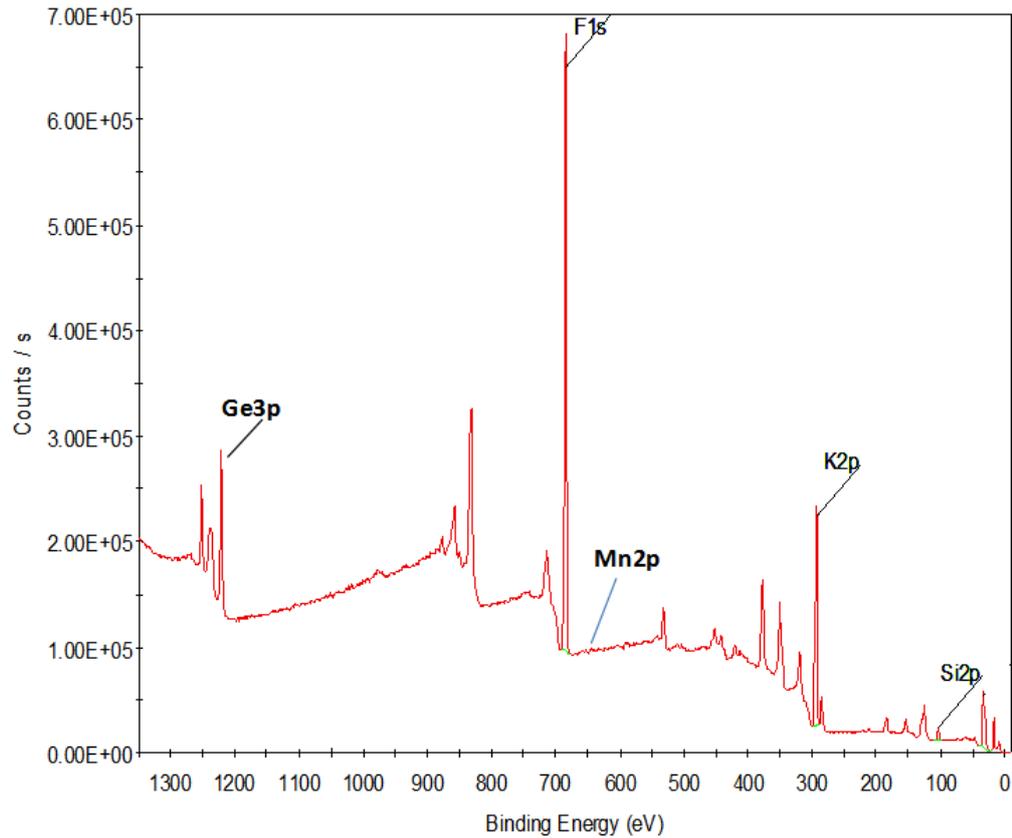


Рис. 5.7 - Спектр РФЭС химически синтезированного люминофора KGSFM ( $x = 0.3$  мол.%)

## 5.2 Люминесценция $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$

### Спектральные характеристики

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции  $K_2Ge_{1-x}Si_xF_6$  при разных концентрациях  $Si^{4+}$  ( $x$ ) и  $Ge^{4+}$  ( $1-x$ ) показаны на рисунках 5.8, 5.9а и 5.9б. Спектры возбуждения люминесценции состоят из двух широких полос при мониторинге люминесценции в области  $\lambda_{em} = 634$  нм с максимумами при 362 нм и 460 нм. Полосы соответствуют спиновым переходам в ионах  $Mn^{4+}$ :  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  (длинноволновая полоса) и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  (коротковолновая полоса [126]).

В спектрах люминесценции преобладает запрещенный по спину  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$

переход в  $Mn^{4+}$ , связанный с  $[MnF_6]^{2-}$  вибранными модами [126, 156]. Поэтому спектры излучения состоят из узких полос (линий) с максимумами при  $\sim 602.2$ ,  $611.2$ ,  $615.6$ ,  $633.2$ ,  $637.2$  и  $650.0$  нм, которые обусловлены антистоксовыми  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_6$  и стоксовыми  $\nu_6$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_3$  вибранными модами. Спектральное положение бесфонной линии (ZPL) приходится на  $623.8$  нм.

### Факторы, влияющие на люминесценцию

На рис. 5.8 показаны спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции KGSFM ( $x = 0.3$ ) в зависимости от концентрации  $KMnO_4$  (от 0.005 мол. % до 0.02 мол.%) в шихте при фиксированной длине волны излучения  $\lambda_{em} = 634$  нм и длине волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 460$  нм. Интенсивность люминесценции KGSFM увеличивается с ростом концентрации  $KMnO_4$  от 0,005 до 0,02 мол.% в 2 раза (При KGSFM,  $x = 0.3$  мол.). Люминофор обладает самой высокой интенсивностью свечения при концентрации  $KMnO_4$ , равной 0,02 мол.%.

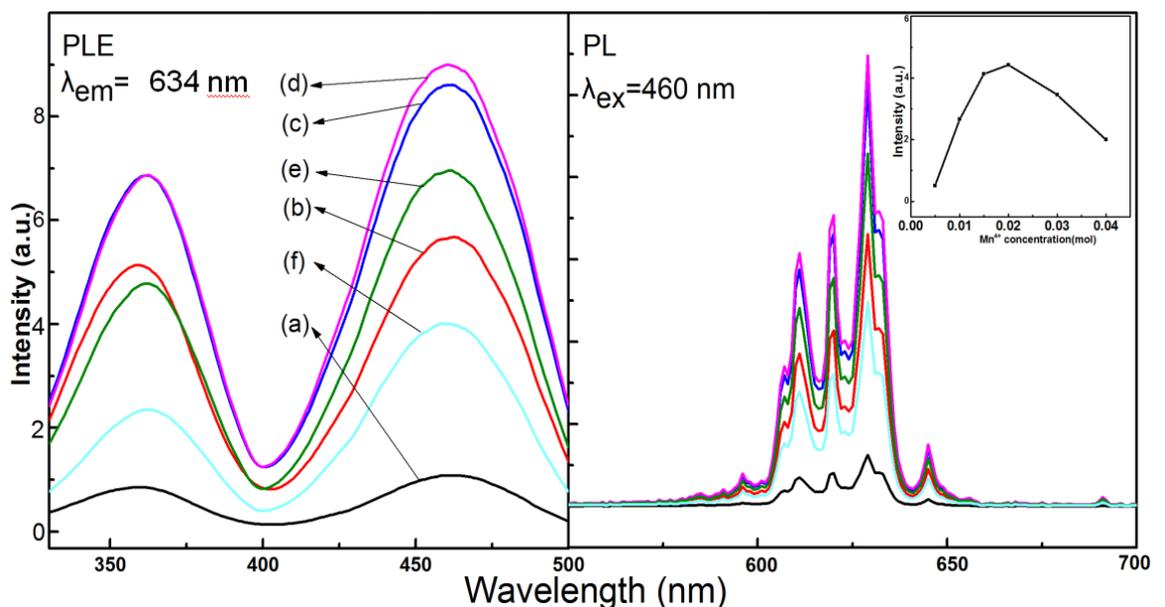


Рисунок 5.8 - Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{em} = 634$  нм) и спектры люминесценции люминофоров KGSFM ( $x = 0.3$ ) ( $\lambda_{ex} = 460$  нм) при комнатной

температуре в зависимости от концентрации  $\text{KMnO}_4$  (моль %): (a) - 0,005, (b) - 0,01, (c) - 0,015, (d) - 0,02, (e) - 0,025 и (f) - 0,03. На вставке показана зависимость максимального значения интенсивности фотолюминесценции KGSFM ( $x = 0.3$ ) от концентрации  $\text{Mn}^{4+}$ .

Из рисунка 5.9а и 5.9б видно, что бесфоновая линия становится заметной, а ее интенсивность растет, когда содержание Si в KGSFM увеличивается при изменении от  $x = 0.1$  до  $x = 0.4$ . Ион  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  имеют близкие значения радиусов ( $r(\text{Mn}^{4+}) = 0,54 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ge}^{4+}) = 0,54 \text{ \AA}$ ). Поэтому  $\text{Mn}^{4+}$  также легко замещает ион  $\text{Ge}^{4+}$  в октаэдрах  $\text{GeF}_6^{2-}$  и это формирует центр свечения с отличными параметрами свечения. Поскольку ионы  $\text{Si}^{4+}$  ( $r = 0,4 \text{ \AA}$ ) меньше, чем ионы  $\text{Ge}^{4+}$  ( $r = 0,54 \text{ \AA}$ ), то, когда октаэдры  $[\text{SiF}_6]$  доминируют, ионы  $\text{Ge}^{4+}$  замещаются ионами  $\text{Mn}^{4+}$  [157].

Как известно, интенсивность бесфоновой линии свечения зависит в основном от локальной решеточной симметрии вокруг  $\text{Mn}^{4+}$  в структуре матрицы. Точнее, появление ZPL является результатом искажений симметрии, которые вызывают инверсионную симметрию кластеров  $\text{MnF}_6^{2-}$  [160, 161]. Соотношение интенсивностей полос люминесценции ZPL (623,8 нм) и  $v_6$  (634 нм) обозначается как  $I_R = \text{ZPL}/v_6$  и может служить параметром для анализа поведения (искажения) решетки вокруг ионов  $\text{Mn}^{4+}$ . Из вставки на рисунке 5.9с видно, что  $I_R$  постепенно увеличивается с ростом  $x$  и достигает максимального значения при  $x = 0.3$  и затем уменьшается. Другими словами, когда концентрация  $\text{Si}^{4+}$  увеличивается до определенного значения, степень искажения октаэдрических кластеров  $[\text{MnF}_6]$  становится максимальной и это увеличивает интенсивность ZPL. Таким образом, значение  $I_R$  увеличивается, когда пространственная группа изменяется на группу с

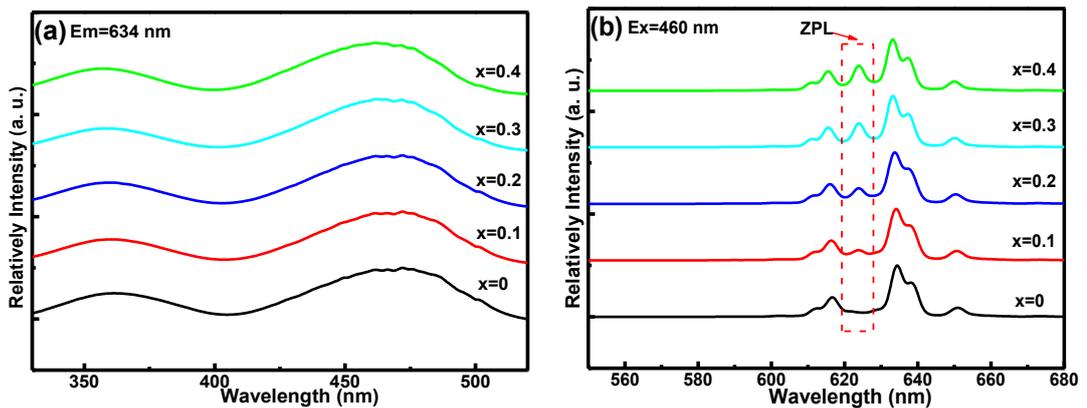
более низкой симметрией.

### Затухание люминесценции

Показанные на рисунке 5.9d кинетики затухания свечения можно описать одной экспонентой:

$$I(t) = I_0 + Ae^{(-t/\tau)}, \quad (13)$$

где  $I(t)$  - интенсивность люминесценции KGF:Mn в момент времени  $t$ ,  $I_0$  - начальная интенсивность,  $A$  - постоянная, а  $\tau$  - характеристическое время жизни возбужденного состояния центра свечения (постоянная затухания). Как оказалось, время жизни возбужденного состояния центра люминесценции  $Mn^{4+}$  уменьшается с увеличением содержания Si (рисунок 5.9d). Постоянные затухания люминесценции уменьшается от 6.21 до 5.85 мс при увеличении  $x$  от 0 до 0.3. Это говорит о том, что скорость перехода из возбужденного в основное состояние увеличивается с понижением симметрии центра свечения.



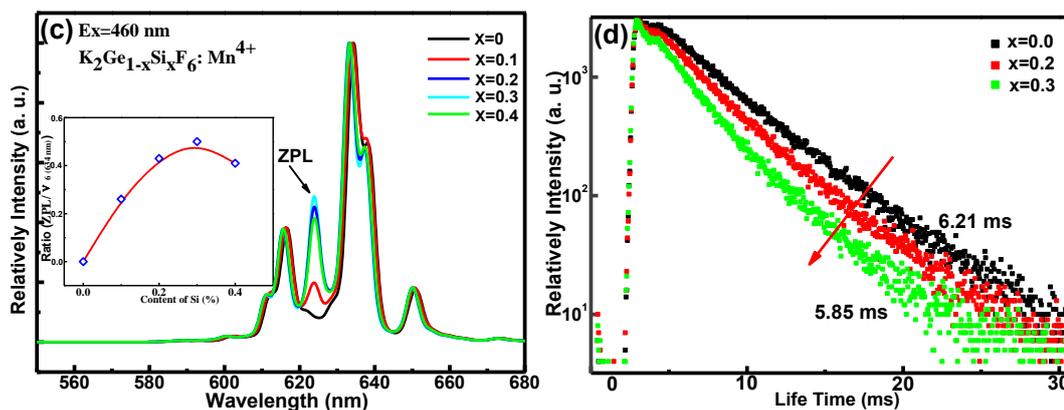


Рисунок 5.9 - Люминесцентные свойства люминофоров KGSFM при комнатной температуре: (а) - спектры возбуждения при  $\lambda_{em} = 634$  нм; (б) - спектры люминесценции, возбуждаемые светом с  $\lambda_{ex} = 460$  нм; (с) - нормированные спектры излучения (на вставке показана зависимость  $I_R$  от концентрации ионов  $Si^{4+}$ ); (д) - кинетики затухания люминесценции при комнатной температуре для KGSFM при  $x$ : 0, 0.2, 0.3.

### 5.3. Некоторые свойства ионов $Mn^{4+}$ в $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$

В таблице 5.2 показан ряд оптических параметров ионов  $Mn^{4+}$  в кристаллических твердых веществах. Значения напряженности кристаллического поля ( $Dq$ ) и параметры Рака В и С были взяты из экспериментальных спектров, которые приведены в цитированных ссылках. Из таблицы видно, что уровень излучательного состояния  ${}^2E_g$  иона  $Mn^{4+}$  во фторидах имеет более высокую энергию, чем в оксидах. Во фторидах энергия уровня  ${}^2E_g$  имеет ограниченную вариацию: от  $15873\text{ см}^{-1}$  (630 нм) до  $16207\text{ см}^{-1}$  (617 нм) со средним значением  $16050\text{ см}^{-1}$  (623 нм). В оксидах энергия уровня  ${}^2E_g$  варьируется в более широких пределах: от  $13827\text{ см}^{-1}$  (723 нм) до  $15809\text{ см}^{-1}$  (633 нм) со средним значением  $14938\text{ см}^{-1}$  (669 нм).

Таблица 5.2 - Спектроскопические параметры ионов  $Mn^{4+}$  в различных кристаллах  
 $Dq$  - напряженность кристаллического поля;  $B$  и  $C$  - параметры Рака;  $E$  ( ${}^2E_g$ ) - энергия уровня  ${}^2E_g$  иона  $Mn^{4+}$ .

Crystal	$Dq$ , $cm^{-1}$	$B$ , $cm^{-1}$	$C$ , $cm^{-1}$	$E({}^2E_g)$ energy, $cm^{-1}$
BaSiF <sub>6</sub>	2141	568	3879	16050
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2171	775	3475	16207
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2390	770	3435	16100
K <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>	2123	593	3824	16050
K <sub>2</sub> MnF <sub>6</sub>	2183	604	3821	16129
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2197	599	3750	15873
Na <sub>2</sub> SnF <sub>6</sub>	2101	589	3873	16171
Cs <sub>2</sub> SnF <sub>6</sub>	2101	589	3830	16042
Cs <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>	2200	480	4074	16028
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2170	900	2800	14950
BaTiO <sub>3</sub>	1780	738	2820	13862
CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	2132	807	3088	15244

### Взаимодействие ионов $Mn^{4+}$

На рисунке 5.8 показаны зависимости максимального значения интенсивности люминесценции  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$  от концентрации  $Mn^{4+}$ . Начиная с некоторого критического значения интенсивность люминесценции начинает уменьшаться с ростом концентрации марганца, что может быть связано с концентрационным тушением люминесценции. Для определения механизма взаимодействия между ионами марганца  $Mn^{4+}$  при тушении в  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$  нами рассчитано критическое расстояние  $R_c$  между ними на основе уравнения:

$$R_c \approx 2 \left[ \frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3}, \quad (14)$$

где  $V$ -объем элементарной ячейки  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$  (при  $x = 0$ ),  $x_c$  - критическая концентрация ионов  $Mn^{4+}$ , занимающих узлы  $Mn^{3+}$ ,  $N$  - число узлов, которые ионы  $Mn^{4+}$  могут занимать в элементарной ячейке. Для  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$   $V=1865,4 \text{ \AA}^3$ ,

$x_c=0,5\%$ ,  $N = 8$ , тогда рассчитанное значение  $R_c$  составляет  $28,2 \text{ \AA}$ .

Поскольку значение  $R_c$  оказалось намного больше  $5 \text{ \AA}$ , то механизм обменного взаимодействия для переноса энергии между ионами  $Mn^{4+}$  в решетке матрицы KGF невозможен и безызлучательный процесс обеспечивается мультипольным взаимодействием. Поэтому механизм концентрационного тушения среди ионов  $Mn^{4+}$  рассматривается как многопольное взаимодействие. Согласно теории Декстера, многопольное взаимодействие между  $Mn^{4+}$  можно описать уравнением [158]:

$$\frac{I}{x} = K \left[ 1 + \beta(x) \frac{\theta}{3} \right]^{-1}, \quad (15)$$

где  $I$ -интенсивность излучения полученных люминофоров при концентрации активатора  $x$ ;  $K$  и  $\beta$ -постоянные;  $\theta$  - электрический мультипольный фактор, который принимает значения: 6, 8, 10 для диполь-дипольного (d-g), диполь-квадрупольного (d-q), и квадруполь-квадрупольного (q-q) взаимодействий, соответственно. Значение  $\theta$ , рассчитанное с использованием зависимости

$$\log\left(\frac{I}{x}\right) = A - \left(\frac{m}{3}\right) \log x \quad (16)$$

оказалось равным 6. Это указывает на то, что диполь-дипольное (d-d) взаимодействие является основным механизмом взаимодействия для ионов  $Mn^{4+}$ .

### Спектроскопические параметры $Mn^{4+}$ в $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6$

Когда ионы  $Mn^{4+}$  занимают положение в центрах идеальных октаэдрических узлов, энергетические уровни  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$   $Mn^{4+}$  сильно зависят от величины окружающего кристаллического поля так как внешней оболочке ионов  $Mn^{4+}$  соответствует электронная конфигурация  $d^3$ . Энергия излучения  $Mn^{4+}$  определяется

преимущественно нефелаксетическим эффектом в соответствии с диаграммой энергетических уровней Танабе-Сугано для  $Mn^{4+}$ . Локальная напряженность кристаллического поля  $Dq$  для  $Mn^{4+}$  в  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$  может быть оценена по формуле [159]:

$$Dq = \frac{E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})}{10} \quad (17)$$

Напряженность кристаллического поля, окружающего ионы  $Mn^{4+}$  можно оценить с помощью разницы энергий возможных переходов  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  и  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ , которая количественно определяет нефелаксетический эффект ионов  $Mn^{4+}$  в решетке матрицы  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$ . Энергии поглощательных  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  и  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  переходов  $Mn^{4+}$  в  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$ , полученные из спектра возбуждения, измеренного при 298 К, составляют 21739 и 27642  $cm^{-1}$  (362 и 460 нм) соответственно. На основе разности энергий между переходами  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  и  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  для  $Mn^{4+}$  определены: параметр  $x$  (равен 3,42), параметр Рака  $B$  (равен 593  $cm^{-1}$ ), которые оценивались из выражений:

$$x = \frac{E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}) - E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})}{Dq} \quad (18)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2 - 10x} \quad (19)$$

Из параметров спектра излучения  $K_2Ge_{0.7}Si_{0.3}F_6:Mn^{4+}$  определена энергия излучательного перехода  $E(^2E_g \rightarrow ^4A_{2g})$ , которая составляет приблизительно 15772  $cm^{-1}$ , а вычисленный по уравнению

$$\frac{E(^2E_g)}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.90 - \frac{1.80B}{Dq} \quad (20)$$

параметр Рака С составляет  $3824 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, отношение  $D_q/B$  составляет 3,61 и это указывает на то, что ионы  $\text{Mn}^{4+}$  расположены в области сильного кристаллического поля в матрице  $\text{K}_2\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$ . В таком кристаллическом поле спектр возбуждения  $\text{Mn}^{4+}$  состоит из двух широких полос разрешенных по спину переходов, а в спектре излучения преобладает запрещенный по спину переход с узкими вибронными линиями.

### **Квантовая эффективность люминесценции люминофоров $\text{K}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}$**

Внутренняя квантовая эффективность (IQE), эффективность поглощения (AE) и внешняя квантовая эффективность (EQE) KGSFM симметрии  $\text{R}\bar{6}3\text{m}$  с различным содержанием  $\text{Si}^{4+}$  показаны в таблице 5.3. Значения IQE для всех образцов оказались более 91%, AE незначительно уменьшается с 64% до 57%, значения EQE уменьшаются с 60% до 53% с увеличением содержания Si. Возможно, что размер частиц оказывает важное влияние на поглощение образцов.

Таблица 5.3 - Значения IQE, AE и EQE образцов KGSFM ( $x = 0; 0,1; 0,2$  и  $0,3$ ).

Samples	IQE/%	AE/%	EQE/%
X=0	94	64	60
X=0.1	92	62	57
X=0.2	91	61	56
X=0.3	92	57	53

## **5.4 Эксплуатационные параметры и характеристики KGSFM**

### **Температурное тушение люминесценции:**

Температурная область тушения люминесценции является решающим фактором применения люминофоров. Для светодиодов критической является температура эксплуатации 150 °С (423 К). Спектры излучения, синтезированного KGSMF были измерены в интервале температур от 298 до 523 К при возбуждении излучением в области 460 нм. Как показано на рисунках 5.10а и 5.10б, интегральная интенсивность фотолюминесценции в KGSMF ( $x = 0.3$  мол.) при 150 °С (423 К) даже увеличивается на 17% относительно комнатной температуры. С увеличением содержания Si интегральная интенсивность фотолюминесценции при 150°С (423 К) также повышается на 14%, чем интенсивность тригонального  $K_2GeF_6:Mn^{4+}$  ( $x = 0$ ). Уменьшение элементарной ячейки вызывается укорачиванием связи Mn-F при легировании активатором  $Mn^{4+}$ , что может усиливать локальную жесткость связи узла активатора.

После 473 К интенсивность люминесценции быстро уменьшается с ростом температуры из-за увеличения вероятности безызлучательных переходов. Энергия активации  $\Delta E$  процесса тушения была рассчитана из уравнения Аррениуса [151]:

$$I(T) \approx \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (21)$$

где  $I_0$  - интенсивность излучения при комнатной температуре;  $I(T)$  - интенсивность ФЛ при температуре испытания;  $A$  – постоянная,  $\Delta E$  – энергия активации тушения люминесценции;  $k$  - постоянная Больцмана ( $8,617 \times 10^{-5}$  эВ/К).  $\Delta E$  для люминофоров KGSMF при  $x = 0, 0.2, 0.3$  составляет 1.31, 1.37, 1.64 эВ, соответственно. Это существенно выше значений энергии активации тушения свечения ионов марганца в нитридах ( $\sim 0,25$  эВ) [163] и фторидах ( $\sim 1,08$  эВ) [164] и подтверждает отличную

термическую стабильность люминофоров KGSM.

### **Цветовые характеристики**

Стабильность цветовых характеристик является еще одним важным параметром для оценки стабильности люминофоров. Она может быть количественно оценена с помощью сдвига координат цветности ( $\Delta E'$ ) с использованием уравнения:

$$\Delta E' = \sqrt{(u'_f - u'_i)^2 + (v'_f - v'_i)^2 + (w'_f - w'_i)^2}, \quad (22)$$

где  $u' = 4x/(3-2x+12y)$ ,  $v' = 9y/(3-2x+12y)$  и  $w' = 1-v'-u'$ .  $u'$  и  $v'$  - это координаты в унифицированном цветовом пространстве  $u' v'$ ,  $x$  и  $y$  - координаты цветности в цветовом пространстве CIE 1931, а  $i$  и  $f$  - сдвиг цветности до и после нагрева, соответственно. Цветовые координаты KGSM составляют (0,6914, 0,3084) и (0,6822, 0,3176) при 25 и 250 °C, соответственно. Изменение цветности ( $\Delta E$ ) составляет  $36,6 \times 10^{-3}$  при увеличении температуры, что намного меньше, чем значение  $60 \times 10^{-3}$  для (Ca, Sr) AlSiN<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup> красного люминофора.

Таким образом, синтезированный люминофор KGSM демонстрирует отличную термическую стабильность параметров люминесценции и полностью соответствуют требованиям к люминофорам для современных светодиодов.

### **Влагостойкость**

Влагостойкость люминофоров также является важным фактором оценки эксплуатационных характеристик люминофоров. Современные люминофоры, как правило обладают низкой влагостойкостью. Люминофоры KGSM в качестве экстремального метода проверки влагостойкости помещали в воду. Результаты

показаны на рисунке 5.10с. При погружении в воду цвет KGFM быстро становятся коричневыми, а затем черными, поскольку компоненты свободных ионов  $[\text{MnF}_6]^{2-}$  гидролизуются с образованием комплексов  $\text{MnO}_2$  или  $\text{Mn}^{3+}$ .

Цвет твердого раствора с замещающим ионом  $\text{Si}^{4+}$  показывает только небольшие изменения цвета, а интегральная интенсивность фотолюминесценции KGFSM сохраняет 78% от исходного значения после 168 часов испытаний. Эти результаты подтверждают высокие влагозащитные свойства твердых растворов люминофора KGFSM благодаря снижению растворимости в воде и ингибированию гидролиза свободных ионов  $[\text{MnF}_6]^{2-}$ , вызванных увеличением энергии связи Mn-F.

Для оценки возможности применения «красных» люминофоров KGFSM для улучшения индекса цветопередачи светодиодов, синтезированные твердые растворы были использованы для изготовления СД с чипом InGaN и люминофорной суспензией из синтезированного люминофора и основным ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$  люминофором. Сравнительные параметры коммерческих (только с ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$  люминофором) и изготовленных светодиодов приведены в таблице 5.4.

Расчетные координаты CIE (x, y) составляют (0,331, 0,326) для СД1 и (0,331, 0,326) для СД2, соответственно. При токе возбуждения 20,00 мА светодиод 2 демонстрирует более высокие значения  $R_a = 92$ ,  $R_9 = 91$  и более низкую CCT = 3810 К, чем у светодиода 1, изготовленного только с люминофором ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$ . Это подтверждается спектрами излучения, показанных на рис. 5.10d.

Приведенные результаты показывают, что KGFSM может быть использован в качестве перспективного красного люминофора для высокоэффективных СД.

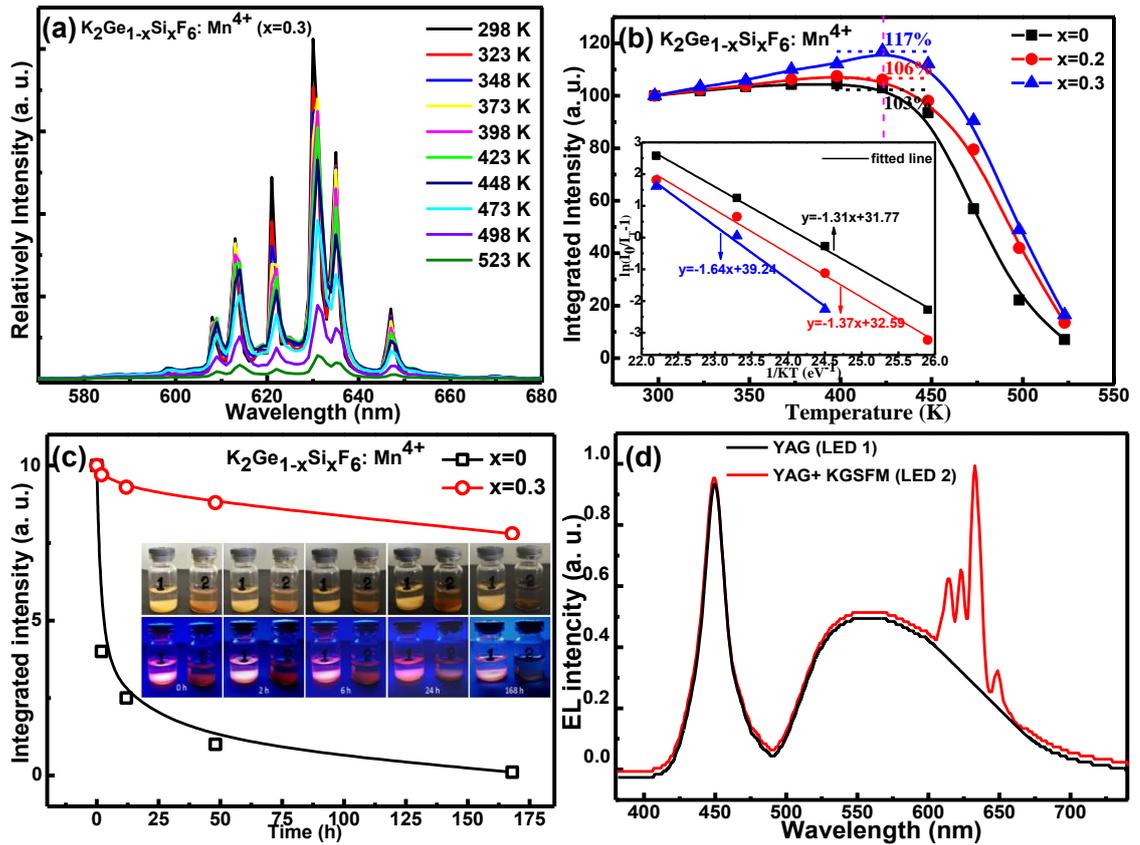


Рисунок 5.10: (a) – Спектры ФЛ при разных температурах KGSFM ( $x = 0.3$ ); (b) - интегральная интенсивность эмиссии KGSFM в зависимости от температуры при  $x = 0, 0.2, 0.3$  (на вставке показана зависимость  $\ln(I_0/I-1)$  от  $1/kT$  KGSFM); (c) - относительная интегральная интенсивность излучения и фото (при естественном и голубом свете) KGSFM при  $x = 0, 0.3$ , погруженных в воду на 0, 2, 6, 24 и 168 часов люминофоров; (d) - спектры люминесценции изготовленных и коммерческих светодиодов.

Таблица 5.4 - Фотоэлектрические характеристики светодиодов

СД 1	СД2
------	-----

Phosphor	ИАГ	ИАГ+K <sub>2</sub> Ge <sub>0.7</sub> Si <sub>0.3</sub> F <sub>6</sub> :0.02Mn <sup>4+</sup>
ССТ (К)	5346	3810
Ra	74.5	92
R9	15	91
x	0.331	0.431
y	0.326	0.418
Efficacy (lm/W)	110.50	103.80

### 5.5 Выводы по главе 5

1. Показано, при замещении иона Ge<sup>4+</sup> ионом Si<sup>4+</sup> в процессе синтеза KGFSM метастабильная гексагональная фаза P<sub>63mc</sub> твердого раствора K<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> стабилизируется в результате изменения параметров кристаллической решетки и эволюции размеров и формы отдельных кластеров. Это приводит к улучшению стабильности, термо- и водостойкость синтезированного люминофора.

2. Интенсивность люминесценции KGFSM увеличивается с ростом концентрации ионов Mn<sup>4+</sup>, достигает максимального значения и затем уменьшается вследствие концентрационного тушения.

3. Интенсивность бесфонной линии люминесценции KGFSM (x=0.3 мол.) (623,8 нм) увеличивается с ростом концентрации Si<sup>4+</sup> до максимального значения, показывая предельные возможности искажения октаэдрических кластеров [MnF<sub>6</sub>] внедренными ионами Si<sup>4+</sup>.

4. С увеличением содержания Si интегральная интенсивность ФЛ при 150°C люминофора KGFSM увеличивается и на 14% больше, чем интенсивность люминофора KGFM

5. Параметры и характеристики люминесценции KGFSM (излучение в красной

области спектра, его высокая квантовая эффективность, устойчивость к термическому тушению), а также высокая влагостойкость показывают, что твердый раствор KGSM является перспективным материалом для применения в светодиодах в качестве регулирующей их цветность люминофорной добавки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом твердофазных реакций синтезирована серия перестраиваемых по спектру излучения гранатов ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Si}^{4+}$  и изучено влияние ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  при их совместном легировании на кристаллическую структуру, координацию центра свечения ( $\text{Mn}^{2+}$ ), закономерности фотолюминесценции, термо- и влагостойкость свечения люминофоров.. Установлена структура твердого раствора и центров свечения при различном содержании примесей. Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  занимают додекаэдрическое положение  $\text{Y}^{3+}$  в решетке YAG, а часть октаэдрическую позицию  $\text{Al}^{3+}$ . После легирования ионов в матрицу YAG благодаря передаче энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Mn}^{2+}$  синтезированные люминофоры могут эффективно возбуждаться синим светом и излучать красный свет. Показано, что перестройка кристаллической структуры ИАГ: $\text{Ce}^{3+}$  после введения пар ионов Mn-Si не приводит к появлению примесной фазы, а повышает интенсивность люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и эксплуатационные характеристики люминофоров

2. Изучены основные процессы, приводящие к повышению эффективности заселения возбужденного состояния ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в гранатовых люминофорах. Показано, что основную роль в заселении и формировании спектра излучения играют процессы передачи энергии от ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к ионам  $\text{Mn}^{2+}$ , эффективность которых зависит от концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ . Благодаря этому синтезированные люминофоры могут эффективно возбуждаться синим светом (460 нм) и при изменении содержания пар Mn-Si излучать свет различных оттенков: от зеленого до оранжево-красного. Определены оптимальные концентрации  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,

обеспечивающие максимальные параметры и характеристики синтезированных люминофоров.

3. Синтезирована серия перестраиваемых по спектру излучения люминофоров ЛюАГ:Ce<sup>3+</sup>,Mn<sup>2+</sup>,Si<sup>4+</sup>. Изменения различных характеристик люминесценции основаны на эффекте структурной вариации, сопровождающейся заменой более крупной пары (LuAl)<sup>6+</sup> на (MnSi)<sup>6+</sup>. Поэтому, с помощью изменения содержания пар Mn-Si и последующем изменении структуры люминофора люминесценция может быть изменена с зеленого на оранжево-красный для применений в общем освещении.

4. Методом соосаждения успешно синтезирована серия твердых растворов KGSFM. Показано, что замещение части ионов Ge<sup>4+</sup> ионами Si<sup>4+</sup> приводит к стабилизации гексагональной фазы P<sub>63mc</sub> в K<sub>2</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)F<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>, что существенно повышает термо- и водостойкость синтезированного люминофора и квантовую эффективность люминесценции. Установлена микроструктура искажений кристаллической решетки при введении Si<sup>4+</sup> и сделан анализ причин, их вызывающих, а также механизмы влияния этих изменений на эксплуатационные параметры и характеристики люминофоров. Установлены оптимальные концентрации активаторов и соактиваторов, при которых обеспечиваются максимальные характеристики люминофора.

5. Параметры и характеристики фотолюминесценции синтезированных люминофоров, их стабильность и возможность управлять цветовыми характеристиками говорит о возможности их применения в качестве эффективных люминофора для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с

высоким индексом цветопередачи.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ИАГ (YAG)	Иттрий алюминиевый гранат
ЛюАГ(LuAG)	Лютеций алюминиевый гранат
БСД	Белый светодиод
ФЛ	Фотолюминесценция
ФЛВ	Возбуждение фотолюминесценции
УФ	Ультрафиолетовое излучение
ВнКЭ	Внешняя квантовая эффективность
ВКЭ	Внутренняя квантовая эффективность
СЭМ (SEM)	Сканирующий электронный микроскоп
ПЭМ (TEM)	Просвечивающей электронной микроскопии
ИК	Инфракрасная область спектра излучения
ФЛ	Фотолюминесценция

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Nakamura, S. The roles of structural imperfections in InGaN-Based blue light-emitting diodes and laser diodes / S. Nakamura // Science. - 1998. - V.281. - P. 956 - 961.
2. 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. - V. 62. - P. 2390 - 2392.
3. Сощин, Н.П. Светодиоды “теплого” белого свечения на основе р-п-гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN, покрытых люминофорами из иттрий-гадолиниевых гранатов / Н.П. Сощин, Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, С.С. Широков, А.Э. Юнович // Физика и техника полупроводников. - 2009. - Т. 43. С. 700 - 704.
4. Коган, Л.М. Спектры излучения осветителей белого свечения и осветители на их основе / Л.М. Коган, Н.А. Гальчина, И.Т. Рассохин, Н.П. Сощин, М.Г. Варешкин, А.Э. Юнович // Светотехника. - 2005. - № 1. С. 15 - 17.
5. Krames, M. R. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting / M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach // Journal of Display Technology. - 2007. - Vol. 3. - № 2. - P. 160 - 175.
6. Schubert, E. F. Solid-state light sources getting smart / E. F. Schubert, J. K. Kim// Science. - 2005. - Vol. 308. - № 5726. - P. 1274 - 1278.
7. 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.
8. 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.
  9. 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.
  10. Шуберт, Ф. Е. Светодиоды: перевод с английского под редакцией А.Э. Юновича / Ф. Е. Шуберт. - М. Физматлит. - 2008. - 496 с.
  11. Накамура, Ш. История изобретения эффективных синих светодиодов на основе InGaN / Ш. Накамура // УФН. - 2016. С. 524 - 536.
  12. Giovanni, V. Efficiency droop in InGaN/GaN blue light-emitting diodes: Physical mechanisms and remedies / V. Giovanni, S. Davide, M. Matteo , V. Francesco, G. Michele // Journal of Applied Physics. - 2013. - Vol . 114. - P. 071101.
  13. Большухин, В.А. Цветные светодиоды на основе люминофоров, возбуждаемых фиолетовым излучением р–n-гетероструктуры InGaAlN / В.А. Большухин, Н.А.Гальчина, Л.М. Коган, Ю.А. Портнягин, Н.П. Социн // Светотехника. - 2012. - № 5. С. 12 - 16.
  14. Гальчина, Н.А. Зелёный светодиод на основе люминофора, возбуждаемого фиолетовым излучением р–n-гетероструктуры InGaAlN / Н.А. Гальчина, Л.М.

- Коган, Ю.А. Портнягин, Н.П. Социн // Светотехника. - 2010. - № 1. С. 13 - 15.
15. Nakamura, S. Candela-class high brightness InGaN/AlGaN double- heterostructure blue light emitting diodes / S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh // Applied Physics Letters. - 1994. - Vol. 64. - P. 1687 - 1689.
  16. 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.
  17. Xie, R. J. Highly efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors / R. J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Takahashi, K. Sakuma // Applied Physics Letters. - 2006, - Vol. 88. - P. 1104.
  18. 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.
  19. Toshio, N. High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors / N. Toshio, B. Tomoyuki, K. Naoki // Applied Physics Letters, -2003. -Vol. 82. - P. 3817 - 3819.
  20. Sheu, J. K. White-Light Emission From Near UV InGaN-GaN LED Chip Precoated With Blue/Green/Red Phosphors / J. K. Sheu, S. J. Chang, C. H. Kuo // Photonics Technology Letters. IEEE. -2003. - Vol. 15. - P. 18 - 20.
  21. Steigerwald, D. A. Illumination with solid state lighting technology / D. A. Steigerwald, J. C. Bhat, D. Collins, R. M. Fletcher, M. O. Holcomb, M. J. Ludowise, P. S. Martin, S. L. Rudaz // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. - 2002. - Vol. 8. - P. 310 - 320.

22. Horng, R. H. Performance of flip-chip thin-film GaN light-emitting diodes with and without patterned sapphires / R. H. Horng, H. Hu, M. T. Chu, Y. L. Tsai, Y. J. Tsai, C. P. Hsu, D. S. Wu // *Photonics Technology Letters, IEEE*. - 2010. - Vol. 22. - P. 550 - 552.
23. Kim, J. S. Thermal and Optical Properties of COB Type LED Module Based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN Ceramic Submounts / J. S. Kim, S. L. Jeon, D. W. Le, J. H. Son, S. M. Lee, Y. Joo, L. S. Park // *Journal of Applied Sciences*, - 2010. -Vol. 10. -P. 3388 - 3391.
24. Luo, H. Analysis of high-power packages for phosphor-based white-light-emitting diodes / H. Luo, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Cho, C. Sone, Y. Park // *Applied physics letters*. - 2005. -Vol. 86. - P. 243505.
25. Hsu, J. T. Design of multi-chips LED module for lighting application / J. T. Hsu, W. K. Han, C. Chen, F. C. Hwang, S. P. Huang // *Proceedings of SPIE*. - 2002. -Vol. 4776. -P. 26 - 33.
26. Deurenberg, P. Achieving color point stability in RGB multi-chip LED modules using various color control loops / P. Deurenberg, C. Hoelen, J. van Meurs, L. Ansems // *Proceedings of SPIE*. - 2005. - Vol. 5941. - P. 59410c.
27. Muthu, S. Red, green, and blue LEDs for white light illumination / Muthu, F. J. P. Schuurmans, M. D. Pashley // *Proceedings of the 2002 IEEE Industry of Applications*. - 2002. - Vol. 1. -P. 327 - 333.
28. Burroughes, J. H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley // *Nature*. -1990. -Vol. 347. - P. 539 - 541.

29. Kido, J. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device / J. Kido, M. Kimura, K. Nagai // science. - 1995. - Vol. 267. -P. 1332 - 1334.
30. Blochwitz, J. Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material / J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo // Applied Physics Letters. - 1998. -Vol. 73. - P. 729 - 731.
31. Xie, Z. Y. Organic multiple-quantum well white electroluminescent devices / Z. Y. Xie, Y. Q. Li, J. S. Huang, Y. Wang, C. N. Li, S. Y. Liu J. C. Shen // Synthetic Metals. - 1999. -Vol. 106. - P. 71 - 74.
32. Xie, Z. Y. Tuning of chromaticity in organic multiple-quantum well white light emitting devices / Z. Y. Xie, J. Feng, J. S. Huang, S. Y. Liu, Y. Wang, J. C. Shen // Synthetic Metals. - 2020. - Vol. 108. - P. 81 - 84.
33. Zhang B. White Emitting Organic Thin Film Electroluminescent Devices Doped with Dye / B. Zhang, // Journal of Optoelectronics laser // - 2001. - Vol. 12. - P. 112 - 115.
34. Lamansky, S. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: Synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes/ S. Lamansky, P. Djurovich // Journal of the American Chemical Society. - 2001. - Vol. 123. - P. 4304 - 4312.
35. White light from blue: white emitting organic LEDs based on spin coated blends of blue-emitting molecules / M. Mazzeo, J. Thompson, R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani // Physica E. - 2020. -Vol. 13. - P. 1243 - 1246.
36. Feldmann, C. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application

- / C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt // *Advanced Function Materials*. - 2003. - Vol. 3. -P. 511 - 516.
37. H. A. Höpfe, Recent developments in the field of inorganic phosphors,” *Angewandte Chemie International Edition*. - 2009. - Vol. 48. - P. 3572 - 3582.
38. Gai S, Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications / S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin // *Chemical Reviews*. - 2013, - Vol. 114. - P. 2343 - 2389.
39. Kasuya R. Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG: Ce<sup>3+</sup> nanophosphors / R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma // *Journal of alloys and compounds*. - 2006. - Vol. 408. - P. 820 - 823.
40. Xie, F. A novel pure red phosphor Ca<sub>8</sub>MgLu(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> for near ultravioletwhite light-emitting diodes / F. Xie, Z. Dong, D. Wen, J. Yan, J. Shi, J. Shi, M. Wu // *Ceramics International*. - 2015. - Vol. 41. - P. 9610 - 9614.
41. Won, H. I. Effect of metal halide fluxes on the microstructure and luminescence of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphors / H. I. Won, H. H. Nersisyan, C. W. Won, K. Lee // *Materials Chemistry and Physics*. - 2011. - Vol. 129. - P. 955 - 960.
42. Batentschuk M. Simultaneous excitation of Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions in Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / M. Batentschuk, A. Osvet, G. Schierning, A. Klier, J. Schneider, A. Winnacker // *Radiation measurements*. - 2004. - Vol. 38. - P. 539 - 543.
43. Yu, Y. Effects of various fluxes on the morphology and optical properties of Lu<sub>3-x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:xCe<sup>3+</sup> green phosphors / Y. Yu, H. Wang, L. Li, Y. Chen, R. Zeng // *Ceramics*

- International. - 2014. - Vol. 40. - P. 14171 - 14175.
44. Su, J. Preparation and characterization of  $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) nano-powder by co-precipitation method / J. Su, Q. L. Zhang, C. J. Gu, D. Sun, Z. Wang, H. L. Qiu, A. Wang, S. Yin // *Materials Research Bulletin*. - 2005. - Vol. 40. - P. 1279 - 1285.
45. Hu, Y. C. Synthesis and characterization of YAG:  $Ce^{3+}$  fluorescence powders by co-precipitation method / Y. C. Hu, Y. M. LÜ, X. H. Yu, L. Zhou, J. Yu // *Journal of Rare Earths*. - 2010. - Vol. 28. - P. 303 - 307.
46. Liao, J. Photoluminescence properties of  $NaGd(WO_4)_2: Eu^{3+}$  nanocrystalline prepared by hydrothermal method / L. Liao, H. You, B. Qiu, H. Wen, R. J. Hong, W. You, Z. Xie // *Current Applied Physics*. - 2011. - Vol. 11. - P. 503 - 507.
47. Chen, J. Synthesis and spectral property of  $Pr^{3+}$ -doped tungstate deep red phosphors / J. Chen, X. Gong, Y. Lin, Y. Chen, Z. Lu, Y. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2010. - Vol. 492. - P. 667 - 670.
48. Wei, Q. Luminescence properties of  $Eu^{3+}$  and  $Sm^{3+}$  coactivated Gd (III) tungstate phosphor for light-emitting diodes / Q. Wei, D. Chen // *Optics & Laser Technology*. - 2009. - Vol. 41. - P. 783 - 787.
49. 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, Z. Liu, Y. Liu, J. Kong, E. Ma, Y. Cao, R. S. Liu, X. Y. Chen // *Nature Communications* - 2014. - Vol. 5. - P. 1-10.
50. Kasa, R. Photoluminescent properties of cubic  $K_2MnF_6$  particles synthesized in metal immersed HF/ $KMnO_4$  solutions / R. Kasa, Y. Arai, T. Takahashi, S. Adachi // *Journal*

- of Applied Physics. - 2010. - Vol. 108. - P. 113503 - 113509.
51. Datta R. K. Luminescent Behavior of Bismuth in Rare-Earth Oxides / R. K. Datta // Journal of the Electrochemical Society. - 1967. - Vol. 114. - P. 1137 - 1142.
52. Yu, Z. J. Co-precipitation preparation and luminescent behavior of (Y, Gd) BO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphor / Z. J. Yu, X. W. Huang, W. D. Zhang // Journal of Rare Earths. - 2004. - Vol. 22. - P. 829 - 832.
53. Sun, J. Synthesis, structure and luminescence properties of Y(V, P)O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> phosphors / J. Sun, J. Xian, Z. Xia, H. Du // Journal of Luminescence. - 2010. - Vol. 130. - P. 1818 - 1824.
54. Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues / Y. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Strygavyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky // Journal of Luminescence. - 2005. - Vol. 114. - P. 85 - 94.
55. Liu, H. Luminescence properties of green-emitting phosphor (Ba<sub>1-x</sub>, Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> for white LEDs / H. Liu, D. He, F. Shen // Journal of Rare Earths. - 2006. - Vol. 24. - P. 121 - 124.
56. Kang, H. S. Eu-doped barium strontium silicate phosphor particles prepared from spray solution containing NH<sub>4</sub>Cl flux by spray pyrolysis / H. S. Kang, Y. C. Kang, K. Y. Jung, S. B. Park // Materials Science and Engineering: B. - 2005. - Vol. 121. - P. 81 - 85.
57. Zhang, M. Optical properties of Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor for green light-emitting

- diode (LED) / M. Zhang, J. Wang, Q. Zhang, W. Ding, Q. Su // Materials Research Bulletin. - 2007. - Vol. 42. - P. 33 - 39.
58. Ratnam B. V. Luminescent properties of Tb<sup>3+</sup>-doped NaCaPO<sub>4</sub> phosphor / Jayasimhadri M, Yoon J, k. Jang, H. Lee, S. S. Yi, S. Kim // Journal of the Korean Physical Society. - 2009. - Vol. 55. - P. 2383 - 2387.
59. Yang, P. Energy transfer and photoluminescence of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> co-doped with Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> / P. Yang, G. Q. Yao, J. H. Lin // Optical Materials. - 2004. - Vol. 26. - P. 327 - 331.
60. Liu, J. A new luminescent material: Li<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> / J. Liu, J. Sun, C. Shi // Materials Letters. - 2006. - Vol. 60. - P. 2830 - 2833.
61. Saha, S. Luminescence of Ce<sup>3+</sup> in Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> nanocrystals: Role of crystal structure and crystal size / S. Saha, P. S. Chowdhury, A. Patra // The Journal of Physical Chemistry B. - 2005. - Vol. 109. - P. 2699 - 2702.
62. Choi K. J. Luminescence characteristics of Sr<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu blue phosphor for light emitting diodes / K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim // Journal of Korean Ceramic Society. - 2004. - Vol. 41. - P. 573 - 577.
63. Ci, Z. P. A novel yellow emitting phosphor Dy<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> co-doped YVO<sub>4</sub> potentially for white light emitting diodes / Z. P. Ci, Y. H. Wang, J. C. Zhang // Chinese Physics B. - 2010. - Vol. 19. - P. 057803 - 057808.
64. Zhao, C. Brownish red emitting YAG: Ce<sup>3+</sup>, Cu<sup>+</sup> phosphors for enhancing the color rendering index of white LEDs / C. Zhao, D. Zhu, M. X. Ma, T. Han, M. Tu // Journal

- of Alloys and Compounds. - 2012. - Vol. 523. - P. 151 - 154.
65. Liu W. R. Luminescence and energy transfer mechanism in  $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor / W. R. Liu Y. C., Chiu, Y. T. Yeh, S. Jang, T. Chen // Journal of the Electrochemical Society. - 2009. - Vol. 156. - P. J165 - J169.
66. Li, G. Tunable luminescence properties of  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  phosphors for near UV-excited white light-emitting-diodes / G. Li, S. Lan, L. Li, M. Li, W. Bao, H. Zou, X. Xu, S. Gan // Journal of Alloys and Compounds. - 2012. - Vol. 513. - P. 145 - 149.
67. Lee, S. H. White-light-emitting phosphor:  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  and its related properties with blending / S. H. Lee, J. H. Park, S. M. Son, J. S. Kim, H. Park // Applied Physics Letters. - 2006. - Vol. 89. - P. 221916 - 221919.
68. Synthesis and luminescence properties of  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  cobblestone-like microcrystalline phosphors obtained from the mixed solvent-thermal method / X. Xiao, G. Lu, S. Shen, D. Mao, Y. Guo, Y. Wang // Materials Science and Engineering: B. - 2011. - Vol. 176. - P. 72 - 78.
69. Wang, J. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$  powders in a wide pH range / J. Wang, M. Hojamberdiev, Y. Xu // Solid State Sciences. - 2012. - Vol. 14. - P. 191 - 196.
70. Jang, H. S. Yellow-emitting  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$  phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes / H. S. Jang, D. Y. Jeon // Applied Physics Letters. - 2007. - Vol. 90. - P. 041906 - 041909.

71. Luo, H. D. Enhanced photoluminescence of  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$  and tuneable yellow emission of  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  charge compensation for W-LEDs / H. D. Luo, J. Liu, X. Zheng, L. Han, K. Ren, X. B. Yu // *Journal of Materials Chemistry*. - 2012. - Vol. 22. - P. 15887 - 15893.
72. Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode / Kimura N., Sakuma K., Hirafune S., K. Asano, N. Hirosaki, R. J. Xie // *Applied physics letters*. - 2007. - Vol. 90. - P. 051109 - 051113.
73. Park, J. K. Investigation of strontium silicate yellow phosphors for white light emitting diodes from a combinatorial chemistry / J. K. Park, K. J. Choi, K. N. Kim, C. H. Kim // *Applied Physics Letters*. - 2005. - Vol. 87. - P. 031108 - 031113.
74. Yang. J. L. Preparation and characterization of  $\text{CaWO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Bi}^{3+}$  red phosphor for white LEDs / J. L. Yang, Z. Wang // *Journal of the Chinese Rare Earth Society*. - 2010. - Vol. 28. - P. 536 - 537.
75. Ozawa L. Preparation of  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}$  phosphor particles of different sizes by a flux method / L. Ozawa // *Journal of The Electrochemical Society*. - 1977. - Vol. 124. - P. 413 - 417.
76. Reisfeld, R. Spectroscopic properties of cerium in glasses and their comparison with crystals / R. Reisfeld, H. Minti, A. Patra, D. Ganguli, M. Gaft // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 1998. - Vol. 54. - P. 2143 - 2150.
77. Park, J. K. Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a  $\text{Ba}^{2+}$  codoped  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Eu}$  phosphor / J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon, S. Lee, C. Kim //

- Applied Physics Letters. - 2006. - Vol. 88. - P. 043511 - 043514.
78. Ci Z. Enhanced photoluminescence and thermal properties of size mismatch in  $\text{Sr}_{2.97-x-y}\text{Eu}_{0.03}\text{Mg}_x\text{Ba}_y\text{SiO}_5$  for high-power white light-emitting diodes/ Z. Ci, M. Que, Y. Shi // *Inorganic Chemistry*. - 2014. - Vol. 53. - P. 2195 - 2199.
79. Тюрин, Ю.И. Тушение люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом / Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов, Н.Д. Толмачева // *Известия ТПУ*. – 2005. - Т. 308. - С. 62 - 66.
80. Setlur, A.A  $\text{Ce}^{3+}$  Based Phosphors for Blue LED Excitation / A.A. Setlur, A.M. Srivastava, H.A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M.V. Shankar, S.E. Weaver // *Proc. SPIE*. - 2004. - Т. 5187. - С. 142 -149.
81. Won, C.W. Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG:Ce phosphor particles / C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, J.H. Lee, K.H. Lee // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2011. - Vol. 509.- P.2621 - 2626.
82. Abell, J. S. Investigation of Phase-Stability in  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  System / J. S. Abell, I. R. Harris, B.Cockayne, B. Lent // *J. Mater. Sci.* -1974. -Vol. 9. - P. 527 - 537.
83. Qin, H. Ammonium Sulfate Regulation of Morphology of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Precursor via Urea Precipitation Method and Its Effect on the Sintering Properties of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowder / H.Qin, H. Liu, Y.Sang, Y. Lv, X. Zhang, Y. Zhang, T.Ohachi, J. Wang // *CrystEngComm*. - 2012. - Vol. 14. - P. 1783 -1789.
84. Shi, H. L. Preparation and luminescence properties of YAG:Ce phosphor for white LED application via a vacuum sintering method / H.L. Shi, J. Chen, J.Q. Huang, Q.Q.

- Hu // *Phys. Status Solidi*. - 2014. - Vol. 211. - P. 1596 - 1600.
85. Hu, C. YAG:Ce/(Gd,Y)AG:Ce dual-layered composite structure ceramic phosphors designed for bright white light-emitting diodes with various CCT / C. Hu, X. Q. Shi, Y. B. Feng, // *Opt. Express*. - 2015. - Vol. 23. - P. 18243 - 18255.
86. Wang, J. Synthesis and Photoluminescence Properties of Tunable Green-Orange Cerium-Doped Terbium-Lutetium Aluminum Garnet / J. Wang, T. Han, T. Lang, M. Tu, L. Peng // *Int. J. Electrochem. Sci.*, -2015. –№ 10. -P. 2554-2563.
87. Лисицына, Л.А. Кинетические параметры уранового свечения в кристалле LiF / Л.А. Лисицына, В.И. Олешко, В.М. Лисицын, С.Н. Путинцева // *Изв. ТПУ*. – 2007. –Т. 311 – С. 69–74.
88. Lisitsyn, V. M. Effect of particle size and morphology on the properties of luminescence in ZnWO<sub>4</sub> / V. M. Lisitsyn, D. T. Valiev, I. A. Tupitsyna, E. F. Polisadova, V. I. Oleshko, L. A. Lisitsyna, L. A. Andryuschenko, A. G. Yakubovskaya, O. M. Vovk // *J. Luminescence* -2014. -Vol. 153. -P. 130-135.
89. Зоренко, Ю. В. Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce / Ю. В. Зоренко, В. П. Савчин, В. И. Горбенко, Т. И. Возняк, Т. Е. Зоренко // *Физика твердого тела*. -2011. -Т. 53. - № 8. -С.1542–1545.
90. Митрофанов, А.В. Световые приборы с голубыми светодиодами и люминофором на защитном стекле / А.В. Митрофанов, В. Н. Орловский, В. И. Холодилов // *Светотехника*. -2008. -№ 4. -С. 51–53.

91. Мышоков, А.Б. Измерение температуры кристалла светодиода / Мышоков, А.Б.  
// Научный доклад УДК:681.2:682.9. – 2013.
92. Blasse, G. Luminescent Materials / G. Blasse, B. C. -Springer-Verlag, -1994. -232 с.
93. Huang, M. Heat Generation by the Phosphor Layer of High-Power White LED Emitters / M. Huang, L. Y. Yang // IEEE Photonics Technology Letters. -2013. -Vol. 25. -P. 1317-1320.
94. Li, G. G. Recent progress in luminescence tuning of Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup>-activated phosphors for pc-WLEDs / G. G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin // Chem. Soc. Rev. -2015. -Vol .44. -P. 8688–8713.
95. George, N. C. Phosphors for solid-state white lighting / N.C. George, K.A. Denault, R. Seshadri // Annu. Rev.Mater. Res. -2013. -Vol. 43. -P. 481-501.
96. Moussa, M. Creating tunable white light with high color rendering index using color mixing / M. Moussa, P. Kurand // LED Journal. -2009. -Vol. 23. -P. 22-24.
97. Wolfe R. W. Shift control system for a multiple input transmission / R. W. Wolfe // U.S. Patent. -Vol. 537, -P. 1-17.
98. Zorenko, Y. Luminescent properties of Mn-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystalline films / Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Zorenko, B. Kuklinski, M. Grinberg, K. Wis'niewski, P. Bilski // Optical Materials. -2014. -Vol. 36. -P. 1680–1684.
99. Jeong, J. Photoluminescence and phosphorescence properties of Sr<sub>1-x</sub>Zn<sub>2-y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>x2+</sup>, Mn<sup>y2+</sup> phosphor for UV-based white-LEDs / J. Jeong, M. Jayasimhadri,

- H. S. Lee, K. Jang, S. S. Yi, J. H. Jeong, C. Kim // *Physica B*. -2009. -Vol. 404. -P. 2016-2019.
100. Henning, A. Recent developments in the field of inorganic phosphors / A. Henning, D. Höppe // *Angew. Chem*. -2009. -Vol. 48. -P. 3572 – 3582.
101. Xia, Z. G. Structural and luminescence properties of yellow-emitting  $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphors:  $\text{Eu}^{2+}$  site preference analysis and generation of red emission by codoping  $\text{Mn}^{2+}$  for white-light emitting diode applications / Z. G. Xia, Y. Y. Zhang, M. S. Molocheev, V. V. Atuchin // *Journal Physics Chemical C*. -2013. -Vol. 117. -P. 20847-20854.
102. Liu, Y. F. Tunable full-color-emitting  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  phosphor via charge compensation and energy transfer / Y. F. Liu, X. Zhang, Z. D. Hao, X. J. Wang, J. H. Zhan // *Chemical Communication*. -2011. -Vol. 47. -P. 10677–10679.
103. Zhang, Y. Color-tunable emission and energy transfer in  $\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_5\text{O}_2$ : $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  phosphors / Y. Zhang, G. G. Li, D. L. Geng, M. M. Shang, C. Peng, J. Lin // *Inorganic Chemistry*. -2012. -Vol. 51. -P. 11655-11664.
104. Zhang, X. G. Photoluminescence properties and energy-transfer of thermal-stable  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ -codoped barium strontium lithium silicate red phosphors / X. G. Zhang, M. L. Gong // *Journal Alloys Compound*. -2011. -Vol. 509. -P. 2850-2855.
105. Lang, T. C. 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. C. Lang, T. Han, C. Zhao, S. Fang, L. Zhao, V. I. Korepanov, A. N. Yakovlev // *Journal of Luminescence*. -2019. -Vol. 207. -. P. 98 – 104.

106. Lang T. C. 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. C. Lang, T. Han, C. Zhao, S. X. Cao, S. Q. Fang, S. Li, L. Zhao, V. I. Korepanov, A. N. Yakovlev // RSC Advances. -2018. -Vol. 8. -P. 36056 – 36062.
107. Lü, W. Tunable full-color emitting  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors based on energy transfer / W. Lü, Z. D. Hao, X. Zhang, Y. S. Luo, X. J. Wang, J. H. Zhang // Inorganic Chemistry. -2011. -Vol. 50. -P. 7846-7851.
108. Mu, Z. F. The structure and luminescence properties of a novel orange emitting phosphor  $\text{Y}_3\text{Mn}_x\text{Al}_{5-2x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$  / Z. F. Mu, Y. H. Hu, H. Y. Wu, C. J. Fu, F. W. Kang // Physica. B. -2011. -Vol. 406. -P. 864-868.
109. Long, J. Q. Strongly enhanced luminescence of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$  phosphor by co-doping  $\text{B}^{3+}$  and  $\text{Na}^+$  ions with red emission for plant growth LEDs / 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.
110. 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, J. Wu, J. C. Zhang, Z. P. Ci, L. Feng, C. Cao, Z. Y. Zhang, Y. H. Wang // Journal Alloys Compounds. -2015, -Vol. 646. -P. 734-740.
111. 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, Z. F. Hu, F. Xiao, Z. Y. Luo // Journal Luminescence. -2018. -Vol.197. -P.169-174.
112. 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.
113. Lang, T. C. Enhancing structural rigidity via a strategy involving protons for creating water-resistant  $\text{Mn}^{4+}$ -doped fluoride phosphors / T. C. Lang, J. Y. Wang, T. Han, M. S. Cai, S. Q. Fang, Y. Zhong, L. L. Peng, S. X. Cao, B. T. Liu, E. Polissadova, V. Korepanov, A. Yakovlev // Inorganic Chemistry. -2021, -Vol. 60. -P. 1832 – 1838.
114. Lang, T. C. Luminescence properties of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  red phosphors for high colour-rendering white LED applications synthesized via a simple exothermic reduction reaction / T. C. Lang, T. Han, L. L. Peng, M. J. Tu // Materials Chemistry Frontiers. -2017. -Vol. 1. -P. 928-932.
115. Lang, T. C. Improved phase stability of the metastable  $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  phosphors with high thermal stability and water-proof property by cation substitution / T. C. Lang, T. Han, S. Q. Fang, J. Y. Wang, S. X. Cao, L. L. Peng, B. T. Liu, V. I. Korepanov, A. N. Yakovlev // Chemical Engineering Journal. -2020. -Vol. 380. -P. 122429.
116. 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, L. Peng // RSC Advances. -2015. -Vol. 5. -P. 100054 – 100059.
117. 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. C. Lang, M. Tu, L. Peng // Materials Chemistry and Physics. -2016. -Vol. 183. -P. 230 – 237.
118. Fang, S. Q. 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. Q. Fang, T. Han, T. Lang, Y. Zhong, B. Liu, S. Cao, L. Peng, A. N. Yakovlev, V. I. Korepanov // Journal of Alloys and Compounds. -2019. -Vol. 808. -P. 151697.
119. Guo, C. Methods to improve the fluorescence intensity of CaS: Eu<sup>2+</sup> red-emitting phosphor for white LED / C. Guo, D. Huang, Q. Su // Materials Science and Engineering: B. -2006. -Vol. 130. -P. 189-193.
120. Liao, J. Photoluminescence properties of NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocrystalline prepared by hydrothermal method / J. Liao, H. You, B. Qiu, H. Hong, W. You, Z. Xie // Current Applied Physics. -2011. -Vol. 11. -P. 503-507.
121. Yang, X. The investigation of optical properties by doping halogen in the BaMoO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> phosphor system / X. Yang, X. B. Yu, H. Yang, Y. Guo, Y. Zhou // Journal of Alloys and Compounds. -2009. -Vol. 479. -P. 307-309.
122. Li, P. L. Luminescent characteristics of Ca<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor / P. L. Li, J. N. Wu, Z. Wang, Z. Yang, X. Li, Y. Yang // Journal of Functional Materials. -2010. -Vol. 6. -P. 644-653.
123. Chen, J. Synthesis and spectral property of Pr<sup>3+</sup>-doped tungstate deep red phosphors / J. Chen, X. Gong, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang // Journal of Alloys and Compounds. -2010. -Vol. 492. -P. 667-670.
124. Wei, Q. Luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> coactivated Gd (III) tungstate phosphor for light-emitting diodes / Q. Wei, D. Chen // Optics & Laser Technology. -2009. -Vol. 41. -P. 783-787.

125. Datta R. K. Luminescent Behavior of Bismuth in Rare-Earth Oxides / R. K. Datta // Journal of the Electrochemical Society. -1967. -Vol. 114. -P. 1137-1142.
126. Adachi, S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated fluoride phosphors: A review / S. Adachi // Journal of Luminescence. -2018. -Vol. 197. -P. 119-130.
127. Adachi, S. Photoluminescence properties of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: A review / S. Adachi // Journal of Luminescence. -2018. -Vol. 202. -P. 263-281.
128. He, S. A  $\text{Mn}^{4+}$ -doped oxyfluoride phosphor with remarkable negative thermal quenching and high color stability for warm WLEDs / S. He, F. Xu, T. Han, Z. Lu, W. Wang, J. Peng, F. Du, F. Yang, X.Y. Ye // Chemical Engineering Journal. -2020. -Vol.392. -P. 123657.
129. Lang, T. C. Phase transformation of a  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  polymorph for phosphors driven by a simple precipitation-dissolution equilibrium and ion exchange / T. C. Lang, S. Q. Fang, T. Han, M. G. Wang, D. L. Yong, J. Wang, S. X. Cao, L. L. Peng, B. T. Liu, M. S. Cai, Y. Zhong, V. Korepanov, A. Yakovlev // Inorganic Chemistry. -2020, -Vol. 59. -P. 8298-8307.
130. Li, J. H. Advanced red phosphors for white light-emitting diodes / J. H. Li, J. Yan, D. W. Wen, W. U. Khan, J. X. Shi, M. M. Wu, Q. Su, P. A. Tanner // Journal of Materials Chemistry C. -2018. -Vol. 4. -P. 8611-8623.
131. Zhang, X. J. Robust and stable narrow-band green emitter: An option for advanced wide-color-gamut backlight display / X. J. Zhang, H. C. Wang, A. C. Tang, S. Y. Lin,

- H. C. Tong, C. Y. Chen, Y. C. Lee, T. L. Tsai, R. S. Liu // Chemistry Materials. -2016. -Vol. 28. -P. 8493-8497.
132. Kang Y. C. Improved photoluminescence of  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis / Y. C. Kang, J. R. Sohn, H. S. Yoon, K. Y. Jung // Journal of the Electrochemical Society. -2003. -Vol. 150. -P. H38-H42.
133. Liu, J. A new luminescent material:  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  / J. Liu, J. Sun, C. Shi // Materials Letters. -2006. -Vol. 60. -P. 2830-2833.
134. Saha, S. Luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  nanocrystals: Role of crystal structure and crystal size / S. Saha, P. S. Chowdhury, A. Patra // The Journal of Physical Chemistry B. -2005- V. 109. -P. 2699-2702.
135. Park, J. Preparation and luminescence of  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  blue-emitting phosphors / J. K. Park, Y. J. Kim // Journal of Ceramic Processing Research. -2014. -Vol. 15. -P. 189-192.
136. Lee S H, Park J H, Son S M, et al. White-light-emitting phosphor:  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  and its related properties with blending[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(22): 221916-221919.
137. Marlot, C. Synthesis of YAG Nanopowder by the Co-precipitation Method: Influence of pH and Study of the Reaction Mechanisms / C. Marlot, E. Barraud; S.Le Gallet, M. Eichhorn, F. Bernard // J. Solid State Chem. -2012. -Vol.191. -P. 114-120.
138. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Synthesis of an alumina–YAG nanopowder via sol–gel method / S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, H. Sarpoolaky // Journal of

- Alloys and Compounds. -2008. -Vol. 456. -P. 282-285.
139. Li, C. Preparation, Microstructure and Properties of Yttrium Aluminum Garnet Fibers Prepared by Sol-gel Method / C. Li, Y. Zhang, H. Gong, J. Zhang, L. Nie // Materials Chemistry Physics. -2009. -Vol.113. - P. 31-35.
140. Huczko, A. Fast combustion synthesis and characterization of YAG:Ce<sup>3+</sup> garnet nanopowders / A. Huczko, M. Kurcz, P. Baranowski, M. Bystrzejewski // physica status solidi (b). -2013. -Vol. 250. -P. 2702-2708.
141. Haranath, D. Enhanced luminescence of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> nanophosphor for white light-emitting diodes / D. Haranath, H. Chander, P. Sharma, S. Singh // Applied Physics Letters. -2006. -Vol. 89. – P.173118.
142. He, G. Synthesis and luminescence properties of nano/microstructured Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> microspheres by controlled glass crystallization / G. He, L. Mei, L. Wang, G. Liu, J. Li // Crystal Growth Design. -2011. -Vol. 11. -P.5355–5361.
143. Xia, Z. G. Ce<sup>3+</sup>-Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications / Z. G. Xia, A. Meijerink // Chemical Society Reviews. -2017. -Vol. 46. -P. 275-299.
144. Jia, Y. C. Color pointtuning of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor via Mn<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup> incorporation for white light generation / Y. C. Jia, Y. J. Huang, Y. H. Zheng, N. Guo, H. Qiao, Q. Zhao, W. Z. Lv, H. P.You // Journal of Materials Chemistry C. -2012. - Vol. 22. -P. 15146-15152.
145. Paulose, P. I. Jose, Unnikrishnan, G. N. V. et al., Sensitized fluorescence of

- Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> system in phosphate glass / P. I. Paulose, G. Jose, V. Thomas, N. V. Unnikrishnan, M. K. R. Warriar // *Journal Physics Chemical Solids*. -2003. -Vol. 64. -P. 841-846.
146. Chen, D. Q. Nd<sup>3+</sup>-sensitized Ho<sup>3+</sup> single-band red upconversion luminescence in core-shell nanoarchitecture / D. Q. Chen, L. Liu, P. Huang, M. Y. Ding, J. S. Zhong, Z. G. Ji // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. -2015. -Vol. 6. -P. 2833-2840.
147. Wang, L. Ca<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>Si<sub>1+x</sub>N<sub>3</sub>: Eu<sup>2+</sup> solid solutions as broadband, color-tunable and thermally robust red phosphors for superior color rendition white light-emitting diodes / L. Wang, R. J. Xie, Y. Q. Li, X. Wang, C. Ma, D. Luo, T. Takeda, Y. Tsai, R. S. Liu, N. Jirosaki // *Light: Science & Applications*. -2016. -Vol. 5. -P. 1-9.
148. Kang, F. W. Broadly tuning Bi<sup>3+</sup> emission via crystal field modulation in solid solution compounds (Y,Lu,Sc)VO<sub>4</sub>:Bi for ultraviolet converted white LEDs / F. W. Kang, M. Y. Peng, X. B. Yang, G. Dong, W. Liang, S. Xu, J. Qiu // *Journal of Materials Chemistry C*. -2014. -Vol. 2. -P. 6068-6076.
149. Mocatta, D. Heavily doped semiconductor nanocrystal quantum dots / D. Mocatta, G. Cohen, J. Schattner, O. Millo, U. Banin // *Science*. -2011. -Vol. 332. -P. 77-81.
150. Liu, Y. F. Luminescence and energy transfer in Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Mn<sup>2+</sup> white LED phosphors. / Y. F. Liu, X. Zhang, Z. D. Hao, Y. Luo, X. Wang, L. Ma, J. Zhang // *Journal of Luminescence*. -2013. -Vol. 133. -P. 21-24.
151. Bhushan, S. Temperature dependent studies of cathodoluminescence of green band of ZnO crystals / S. Bhushan, M. V. Chukichev // *Journal of Materials Science*

- Letters. -1988. -Vol. 7 -P. 319-321.
152. Lin, C. C. Improving optical properties of white LED fabricated by a blue LED chip with yellow/red phosphors / C. C. Lin, Y. S. Zheng, H. Y. Chen, C. Ruan, G. Xiao, R. S. Liu // Journal of The Electrochemical Society. -Vol. 157. -P. H900- H903.
153. J. Zhou, Z. G. Xia // Multi-color emission evolution and energy transfer behavior of  $\text{La}_3\text{GaGe}_5\text{O}_{16}:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphors. Journal of Materials Chemistry C. -2014. -Vol. 2. -P. 6978-6984.
154. Enhanced photoluminescence emission and thermal stability from introduced cation disorder in phosphors / C. C. Lin, Y. T. Tsai, H. E. Johnston, M. H. Fang, F. Yu, W. Zhou, P. Whitfield, Y. Li, J. Wang, R. S. Liu // Journal of the American Chemical Society. -2017. -Vol.139. – -P. 11766-11770.
155. Han, T. Chemical substitution effects of elements on photoluminescence properties of YAG: Ce phosphors using orthogonal experimental design / T. Han, S. X. Cao, L. L. Peng, D. C. Zhu, C. Zhao, M. J. Tu, J. Zhang // Optical Materials. -2012. -Vol. 34. -P. 1618-1621.
156. Sijbom, H. F.  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  as a red phosphor for displays and warm-white LEDs: a review of properties and perspectives / H. F. Sijbom, R. Verstraete, J. J. Joos, D. Poelman, P. F. Smet // Optical Materials Express. -2017. -Vol. 7. -P. 3332-3365.
157. Adachi, S. Photoluminescent properties of  $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$  red phosphor synthesized from aqueous HF/ $\text{KMnO}_4$  solution / S. Adachi, T. Takahashi // Journal of Applied Physics. -2009. -Vol. 10. -P. 013516.

158. Wang, T. Cation exchange synthesis and cations doped effects of red-emitting phosphors  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}, \text{M}^{2+}$  (M=Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn) / T. Wang, Y. Gao, Z. Chen, Q. Huang, B. Song, Y. Huang, S. Liao, H. Zhang // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. -2017. -Vol .28. -P. 11878-11885.
159. Dhananjaya, N. Enhanced photoluminescence of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors with alkali (M= $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) metal ion co-doping / N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, C. Shivakumara, K. Narahari, R. P. Chakradhar // *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. -2012. -Vol .86. -P. 8-14.
160. Facile synthesis, morphology and photoluminescence of a novel red fluoride nanophosphor  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6:\text{Mn}^{4+}$  / Y. W. Zhu, L. Y. Cao, M. G. Brik, X. J. Zhang, L. Huang, T. T. Xuan, J. Wang // *Journal of Materials Chemistry C*. -2017. -Vol. 5. -P. 6420-6426.
161. Xu, Y. K. Properties of  $\text{Mn}^{4+}$ -activated hexafluorotitanate phosphors / Y. K. Xu, S. Adachi // *Journal of The Electrochemical Society*. -2011. -Vol. 158. -P. 58-65.
162. L. L. Peng, W. Chen, S. Cao, B. Liu, L. Zhao, F. Li, X. Li // Enhanced photoluminescence and thermal properties due to size mismatch in  $\text{Mg}_2\text{Ti}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4:\text{Mn}^{4+}$  deep-red phosphors / *Journal of Materials Chemistry C*. -2019. -Vol. 7. -P. 2345-2352.
163. Wang, S. S. Neighboring-cation substitution tuning of photoluminescence by remote-controlled activator in phosphor lattice / S. S. Wang, W. T. Chen, Y. Li, J. Wang, H. S. Sheu, R. S. Liu // *Journal of the American Chemical Society*. -2013. -Vol.

135. -P. 12504-12507.
164. Zhou, W. Ultrafast self-crystallization of high-external-quantum-efficient fluoride phosphors for warm white light-emitting diodes / W. Zhou, M. H. Fang, S. Lian, R. S. Liu // ACS Applied Materials Interfaces. - 2018. - V. 10. - P. 17508 - 17511.