

Bi-ВМІСНА МОЛІБДАТНА СКЛОКЕРАМІКА ЯК ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ БІЛИХ СВІТЛОДІОДІВ

В. П. Чорний, кандидат фізико-математичних наук, асистент

В. В. Бойко, кандидат фізико-математичних наук, доцент

О.П. Панько, інженер

Національний університет біоресурсів та природокористування України

***С. Г. Неділько, доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник***

М.С. Слободяник, доктор хімічних наук, професор

К. В. Тереміленко, кандидат хімічних наук, доцент

В.П. Щербацький, провідний інженер

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

E-mail: vchornii@gmail.com

Анотація. Лампи, що складаються із світлодіодів білого світла, є енергоефективними джерелами випромінювання для зовнішнього та внутрішньо-будинкового освітлення. Такі світлодіоди, як правило, складаються із напівпровідникового чипа та люмінофора, який нанесено на чип з допомогою полімеру. У зв'язку із погіршенням оптичних характеристик полімеру в процесі експлуатації, з часом зменшується енергоефективність пристрою в цілому. Заміна полімеру на склокераміку дозволить усунути зазначений недолік. У цій роботі представлено результати досліджень морфології та оптичних властивостей ряду зразків Bi-вмісних молибдатних склокерамік. Зразки були охарактеризовані методами скануючої електронної мікроскопії, UV-Vis та люмінесцентної спектроскопії. Встановлено, що, незважаючи на різке охолодження, в зразках склокерамік, залежно від складу, відбувається утворення прямокутних та/або голчастих кристалів, якими ймовірно є $K_2Mo_2O_7$ та V_2O_5 . Збільшення вмісту калію та фосфору в вихідних розплавах призводить до збільшення відбивання склокерамік у видимій області. Збільшення вмісту ванадію призводить до суттєвого зменшення відбивання досліджуваних склокерамік. Виходячи зі зв'язку між поглинанням та відбиванням, що описується формулою Кубелки-Мунка, було зроблено висновок про суттєве поглинання світла зразками склокерамік в області довжин хвиль, коротших 415 нм. Всі досліджувані зразки склокерамік виявляють широкопasmову фотолюмінесценцію в видимій спектральній області при збудженні на 405 нм при кімнатній температурі. Дві смуги фотолюмінесценції притаманні всім зразкам та мають максимуми при 580 та 650 нм. Смуга в синій області з максимумом близько

450 нм чітко спостерігається для зразків з фосфором. Смуги в синій та зеленій спектральних ділянках віднесено до свічення центрів на основі іонів Bi^{3+} в кисневому оточенні, а смуга в червоній ділянці, ймовірно, пов'язана із випромінюванням центрів фотолюмінесценції на основі молібдатних груп. Оптичні властивості досліджених склокерамік, за винятком зразка з ванадієм, вказують на перспективи їх застосування в світлодіодах білого світла. Подальше покращення оптичних характеристик може бути здійснене шляхом збільшення вмісту лужного металу та фосфору в розплаві.

Ключові слова: *фотолюмінесценція, склокераміка, бісмут, спектр відбивання*

Актуальність. Світлодіодні лампи є одними із найбільш ефективних джерел випромінювання з погляду перетворення електроенергії в світло. Серед таких ламп для зовнішнього та внутрішньо-будинкового освітлення найбільшу увагу привертають ті, що складаються із «білих» світлодіодів – пристроїв, випромінювання яких сприймається оком спостерігача як біле світло. Одержати білий колір свічення можна, зокрема, такими способами: 1) створити джерело світла з суцільним спектром випромінювання у всій видимій області; 2) поєднати в пристрої джерела синього, зеленого та червоного світла (RGB система); 3) поєднати джерела синього (або ультрафіолетового, УФ) та жовтого випромінювання. Останні два способи наразі найбільш широко реалізуються в комерційних білих світлодіодах. В таких пристроях синє, або УФ, світло генерується з р-п переходу напівпровідникового світлодіода, а далі – люмінофор ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ або $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) перетворює частину синього або УФ світла в жовте або червоне випромінювання. Один із недоліків таких білих світлодіодів пов'язаний з матеріалом, за допомогою якого люмінофор наносять на чип. Зазвичай це полімер, типу силікону, який за тривалої дії високих температур та потужних світлових потоків, зазнає погіршення оптичних властивостей: зростання поглинання в жовтій спектральній області, погіршення кольорових характеристик випромінювання і, як наслідок, зменшення енергетичної ефективності світлодіода. Заміна полімерної матриці на скляну або склокерамічну має усунути зазначений недолік. Дійсно, скло є більш стійким до дії температури та світлових потоків, ніж полімерні матеріали; крім того, скляна матриця характеризується кращою теплопровідністю, що сприяє

відведенню тепла від чипа, що як наслідок, має призвести до більш стабільної роботи пристрою. Стосовно вимог до характеристик матриці, то вони є такими: 1) скло повинно мати показник заломлення близький до показника заломлення люмінофору - для зменшення розсіювання на оптично-неоднорідних ділянках; 2) температура силювання має бути вище за температуру, до якої нагрівається світлодіод у процесі роботи, але в той же час і досить низькою - для нанесення покриття на світлодіодний чип без його руйнування; 3) скло має бути прозорим в області випромінювання люмінофору. Зазначимо, що наявність поглинання самого скла в синьому діапазоні із подальшим фотолюмінесцентним (ФЛ) перевипромінюванням в жовто-червоній спектральній області підвищує ефективність білих світлодіодів.

У цій роботі досліджено та проаналізовано морфологію і оптичні властивості ряду Ві - вмісних молібдатних стекол та склокерамік. Вибір такого хімічного складу пов'язаний із попередніми дослідженнями, які показали що леговані іонами європію полікристали молібдатів бісмуту виявляють інтенсивне випромінювання в червоній спектральній області при збудженні ФЛ в околі 337 та 463 нм [1]. Можна було очікувати, що введення люмінофору типу $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}$ до молібдатних Ві - вмісних стекол мінімізує втрати на розсіяння світла, адже скляний та кристалічний компоненти утворені з тих же самих хімічних елементів і ці компоненти можуть мати близькі показники заломлення. Крім того, молібдатні стекла мають досить невисоку температуру склування та, при певних складах, можуть бути прозорими в видимій області.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Розробка оптичних склокерамік привертає значну увагу науковців, що працюють в напрямках нових речовин та матеріалів. Нині найбільш перспективними для створення склокерамік вважають методи кристалізації скла, низькотемпературного співвідпалу та золь-гельний метод [2]. Недоліком останнього є низька механічна міцність та присутність вуглецевих/гідроксильних груп, які впливають зокрема і на оптичні властивості склокерамік. Метод низькотемпературного співвідпалу полягає в нагріванні суміші порошків скла та люмінофора до температур плавлення скла, при якій люмінофор

залишається в твердій фазі. Вибір люмінофору та скла для цього методу визначається напрямком застосування склокераміки. Стосовно люмінофору, то, на сьогодні, придатною для наших цілей виглядає сукупність легованих іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), полікристалів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}$. Вони виявляють високий квантовий вихід і гарні колірні характеристики [3]. Відомостей стосовно молібдатних стекол, які містять вісмут, є небагато, у порівнянні із фосфатними чи боратними стеклами [4, 5]. Це пов'язано з тим фактом, що молібдатні розплави схильні до кристалізації, а їх складова, MoO_3 , не належить до склоутворюючих оксидів. Як уже зазначалось вище, утворення кристалітів в склі не є суттєвим недоліком при створенні оптичної склокераміки для світлодіодів, якщо ці кристалічні компоненти характеризуються поглинанням в УФ або синій області та випромінюванням в жовтій та червоній спектральних ділянках. Саме до таких кристалічних матеріалів належать багато молібдатів, смуга поглинання яких має максимум в області 300 – 400 нм, а смуги фотолюмінесценції є широкими з максимумом в області 530 – 650 нм [6].

Мета дослідження – з'ясування структури і оптичних характеристик бісмут-вмісних склокерамік та аналіз можливості їх використання як основи люмінесцентних покриттів для білих світлодіодів.

Матеріали і методи дослідження. У роботі досліджувалися зразки склокерамік складу $30K_2O-10Bi_2O_3-60MoO_3$ (тут і далі позначено як КМо1), $50K_2O-10Bi_2O_3-40MoO_3$ (КМо2), $30K_2O-10Bi_2O_3-40MoO_3-10V_2O_5$ (КVМо) та $30K_2O-10Bi_2O_3-40MoO_3-10P_2O_5$ (КРМо). Як вихідні речовини для синтезу були використані хімічно чисті K_2CO_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 та KH_2PO_4 . Наважки відповідних вихідних компонентів у процесі виготовлення були ретельно перетерті в фарфорових ступках та витримувалися в платинових тиглях при температурі 950 °С протягом 1 – 1,5 год. Щоб уникнути формування кристалітів та гетерогенності, розплави далі різко охолоджували шляхом виливання на товстий мідний лист. Морфологію поверхні зразків досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). UV-Vis та люмінесцентна спектроскопія були застосовані для вивчення оптичних властивостей.

Результати досліджень та їх обговорення. Як видно з рис. 1, одержані склокераміки, незважаючи на швидке охолодження, містять певну кількість кристалічних частинок субмікронного масштабу. Цією кристалічною складовою – голчасті та прямокутні кристаліти – імовірно є димолібдат калію ($K_2Mo_2O_7$), а у випадку ванадатно-молібдатної системи можливою є додаткова кристалізація диоксиду V_2O_5 – у вигляді голчастих кристалітів.

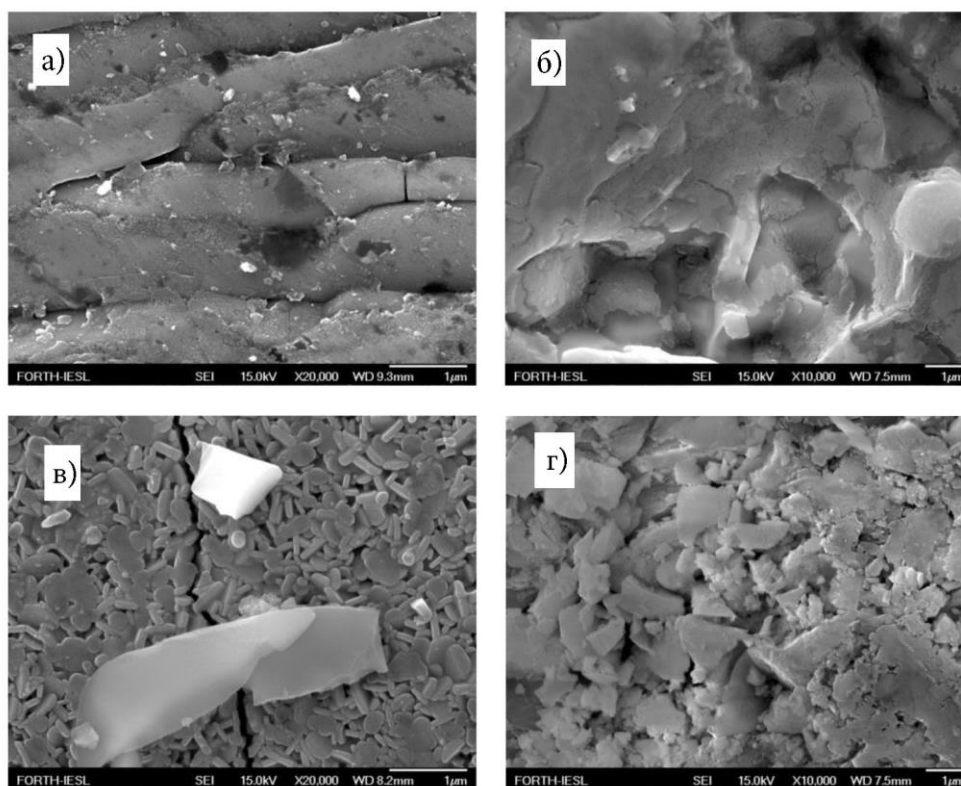


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні зразків КМо1 (а), КМо2 (б), КVMo (в) та КРМо (г)

На рис. 2 наведено спектри відбивання досліджуваних зразків. У зв'язку з сильним поглинанням зразка КVMo в усій видимій області, його спектр відбивання виключено з розгляду. Стосовно інших досліджуваних зразків, то можна бачити, що збільшення вмісту калію в склокераміці веде до посилення відбивання в області $\lambda > 415$ нм. Відповідно до співвідношення між відбиванням та поглинанням, що описується формулою Кубелки-Мунка [1], в цій же області буде зменшуватись поглинання зразка КМо2 порівняно із зразком КМо1. З іншого боку, при довжинах

хвиль менших 415 нм в цих зразках відбувається сильне поглинання світла, яке може супроводжуватись люмінесценцією.

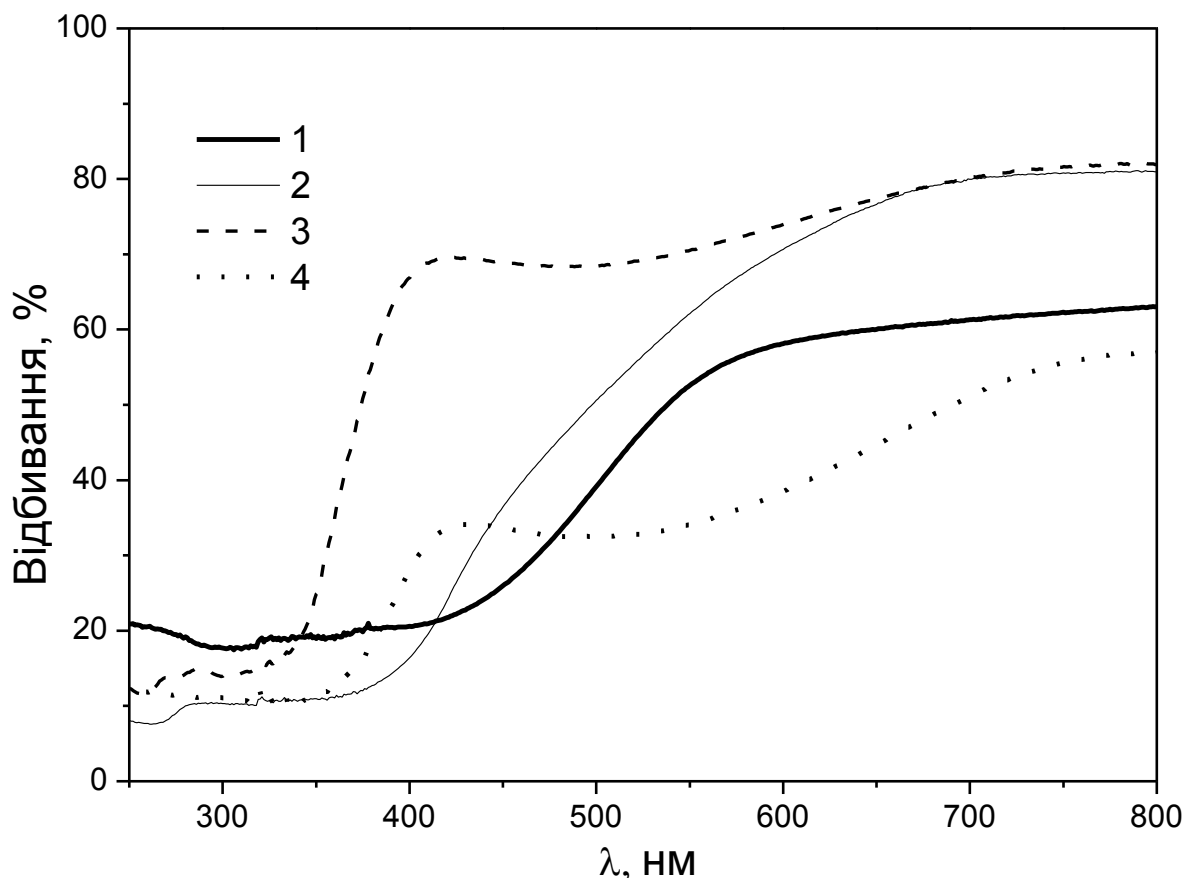


Рис. 2. Спектри відбивання зразків КМо1 (1), КМо2 (2), та гладкої (3) і шорсткої (4) сторін зразка КРМо

Для серії КРМо візуально спостерігалася різниця між шорсткістю поверхонь зразків. Одна зі сторін виглядала більш гладкою - і її спектр відбивання наведено на рис. 2, крива 3. Видно, що серед усіх зразків ця сторона зразка КРМо характеризується найбільшим відбиванням для довжин хвиль 340 нм і більше. У той же час шорстка поверхня характеризується відбиванням яке, практично в усій досліджуваній області, не перевищує відбивання зразків КМо1 та КМо2. Цей ефект може бути пояснений тим, що більш гладка поверхня формується в місці дотику розплаву та мідного листа, де має місце швидше охолодження при меншій імовірності утворення мікрокристалів $K_2Mo_2O_7$. Більш шорстка поверхня відповідно містить більшу кількість мікрокристалів, які інтенсивніше поглинають світло. У цілому, склокераміки КРМо, КМо1 та КМо2 є досить прозорими в жовто-червоній

області і можуть бути матрицями для червоних люмінофорів при ретельному підборі складу компонентів і при якомога швидшому охолодженні розплаву.

Поглинання УФ та синього світла зразками КМо1, КМо2, КVМо та КРМо супроводжується фотолюмінесценцією. Зокрема, при кімнатній температурі та збудженні при $\lambda_{36} = 405$ нм усі зразки характеризуються люмінесценцією, спектр якої в жовто-червоній спектральній області складається, як мінімум, із двох компонент (рис. 3).

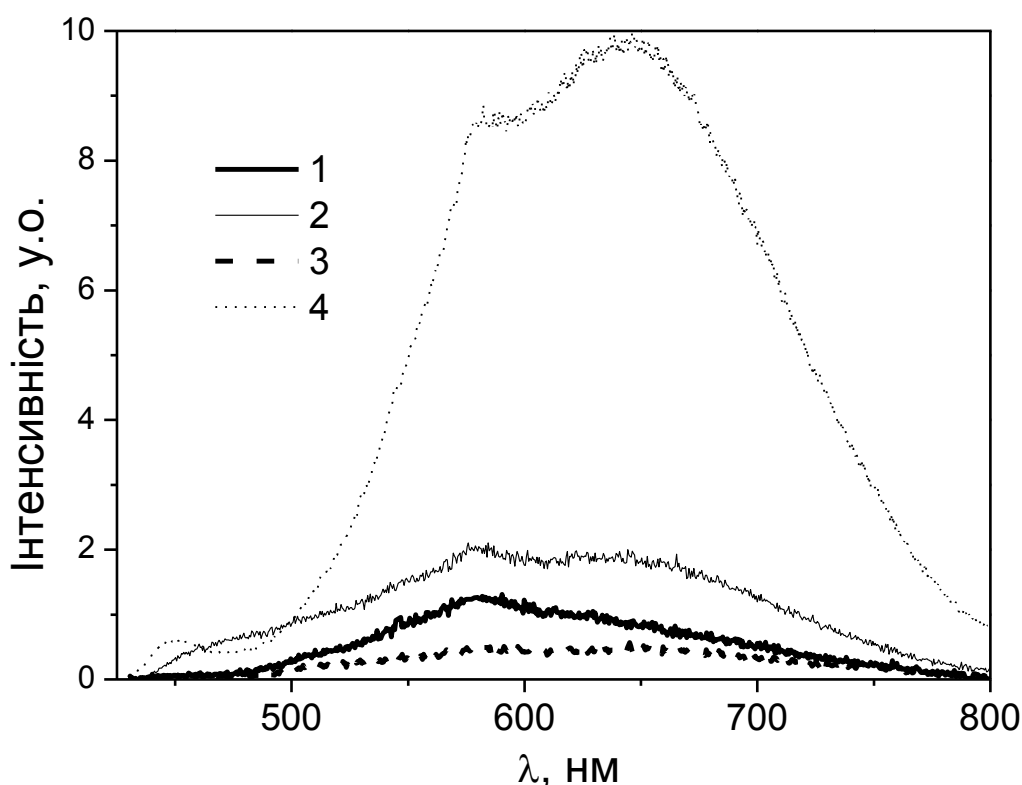


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції зразків КМо1 (1), КМо2 (2), КVМо (3) та КРМо (4), одержані при кімнатній температурі зразків та $\lambda_{36} = 405$ нм

Як впливає з рис. 3, зразок КРМо характеризується найбільш інтенсивною фотолюмінесценцією з трьома широкими смугами, які мають максимуми близько 450, 580 та 650 нм. Перші дві смуги можна віднести до свічення центрів на основі іонів Bi^{3+} в кисневому оточенні, а третя смуга ймовірно пов'язана із випромінюванням центрів фотолюмінесценції на основі молібдатних груп. Такий висновок можна зробити на основі наших попередніх досліджень Bi - вмісних кристалів фосфатів та молібдатів [6]. Такі ж три смуги можна виділити і в спектрі

фотолюмінесценції зразка KMo_2 , однак форма найкоротшої смуги (при 450 нм) є дещо іншою у зв'язку із сильним поглинанням цього зразка в синій області. По дві смуги, при 580 та 650 нм, можна виділити для зразків KMo_1 та KVMo , низька інтенсивність яких імовірно пов'язана з перепоглинанням фотолюмінесценції. Відсутність короткохвильової компоненти також може бути пов'язана із сильним поглинанням у синій області спектра.

Висновки і перспективи. Зразки Ві - вмісних склокерамік було одержано з розплавів, що містили K_2CO_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , та KN_2PO_4 , як вихідні речовини. Незважаючи на швидке охолодження, розплав частково кристалізувався з утворенням $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ та V_2O_5 . За винятком зразка з ванадієм, усі інші досліджувані склокераміки характеризуються гарним відбиванням, а відповідно і досить малим поглинанням в жовто-червоній спектральній ділянці ($\lambda > 580$ нм). Всі зразки склокерамік характеризуються широкосмуговою фотолюмінесценцією з максимумами при 580 та 650 нм. Зразки з більшою концентрацією калію та зразки з фосфором виявляють в спектрі фотолюмінесценції смугу в синій спектральній області. Смуги фотолюмінесценції при 450 та 580 нм пов'язані із центрами, сформованими на основі іонів Bi^{3+} , що знаходяться в кисневому оточенні, а смугу на 650 нм слід пов'язувати із випромінюванням центрів на основі молібдатних груп.

У цілому, одержані склокераміки, за винятком ванадій - вмісної, є перспективними для розробки люмінесцентних покриттів, які складаються з червоного люмінофора, розміщеного в склокерамічній матриці.

Список літератури

1. Terebilenko K., Miroshnichenko M., Tokmenko I., et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$. Solid State Phenomena. 2015. Vol. 230. P. 160-165.
2. Chen D., Xiang W., Liang X., et al. Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes – A review. Journal of the European Ceramic Society. 2015. Vol. 35, № 3. P. 859-869.
3. Grigorjevaite J., Katelnikovas A. Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity. ACS applied materials & interfaces. 2016. Vol. 8, №. 46. P. 31772-31782.
4. Weber M. J. Handbook of optical materials: Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2003. 499 p.

5. Zamyatin O. A., Plekhovich A. D., Zamyatina E. V., Sibirkin A. A. Glass-forming region and physical properties of the glasses in the $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. Vol. 452. P. 130-135.

6. Hizhnyi Yu. A., Nedilko S.G., Chornii V. P., et al. Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals BiPO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ and $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 614. P. 420-435.

References

1. Terebilenko, K., Miroshnichenko, M., Tokmenko, I., Chornii, V., Hizhnyi, Y., Nedilko, S., & Slobodyanik, N. (2015). Synthesis and luminescence properties of $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}$. *Solid State Phenomena*, 230, 160-165.

2. Chen, D., Xiang, W., Liang, X., Zhong, J., Yu, H., Ding, M., ... & Ji, Z. (2015). Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes—A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3), 859-869.

3. Grigorjevaite, J., & Katelnikovas, A. (2016). Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)\text{:Eu}^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity. *ACS applied materials & interfaces*, 8(46), 31772-31782.

4. Weber, M. J. (2003) *Handbook of optical materials*: Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 499 p.

5. Zamyatin, O. A., Plekhovich, A. D., Zamyatina, E. V., & Sibirkin, A. A. (2016). Glass-forming region and physical properties of the glasses in the $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 452, 130-135.

6. Hizhnyi, Y. A., Nedilko, S. G., Chornii, V. P., Slobodyanik, M. S., Zatovsky, I. V., & Terebilenko, K. V. (2014). Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals BiPO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ and $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$. *Journal of alloys and compounds*, 614, 420-435.

Ві-СОДЕРЖАЩАЯ МОЛИБДАТНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ

В. П. Чорний, В. В. Бойко, О. П. Панько, С. Г. Неделько, Н. С. Слободяник, К. В. Теребиленко, В. П. Щербацкий

Аннотация. Лампы, которые состоят из светодиодов белого свечения, являются энергоэффективными источниками излучения для внешнего и внутридомового освещения. Такие светодиоды, как правило, состоят из полупроводникового чипа и люминофора, который нанесен на чип с помощью полимера. В связи с ухудшением оптических характеристик полимера в процессе эксплуатации, со временем уменьшается энергоэффективность устройства в целом. Замена полимера на стеклокерамику позволит устранить обозначенный недостаток. В этой работе представлено результаты исследований морфологии и оптических свойств ряда образцов висмут-содержащих молибдатных стеклокерамик. Образцы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, UV-Vis и люминесцентной спектроскопии. Установлено,

что, несмотря на резкое охлаждение, в образцах стеклокерамик, в зависимости от состава, происходит образование прямоугольных и/или игольчатых кристаллов, которые вероятно являются $K_2Mo_2O_7$ и V_2O_5 . Увеличение содержания калия и фосфора в расплавах ведет к увеличению коэффициента отражения в видимой области. Увеличение содержания ванадия приводит к существенному уменьшению отражения исследуемыми стеклокерамиками. Исходя со связи между поглощением и отражением, которая описывается соотношением Кубелки-Мунка, было сделано вывод о существенном поглощении света образцами стеклокерамик в области длин волн короче 415 нм. Все исследуемые образцы стеклокерамик характеризуются широкополосной фотолюминесценцией в видимой спектральной области при возбуждении на 405 нм при комнатной температуре. Две полосы фотолюминесценции присущи всем образцам и имеют максимумы при 580 и 650 нм. Полоса в синей области с максимумом при 450 нм четко наблюдается для образцов с фосфором. Полосы в синей и зеленой спектральных диапазонах связаны с излучением центров на основе ионов Bi^{3+} в кислородном окружении, а полоса в красной области, вероятно, связана с излучением центров фотолюминесценции на основе молибдатных групп. Оптические свойства исследованных стеклокерамик, за исключением образцов с ванадием, указывают на перспективы их использования в светодиодах белого свечения. Дальнейшее улучшение характеристик можно осуществить путем увеличения содержания щелочного металла и фосфора в расплаве.

Ключевые слова: фотолюминесценция, стеклокерамика, висмут, спектр отражения

Bi-CONTAINING MOLYBDATE GLASS-CERAMICS AS LUMINESCENT COATING FOR ELABORATION OF WHITE LIGHT EMITTING DIODES

V. Chornii, V. Boyko, O. Pan'ko, S. Nedilko, M. Slobodyanik, K. Terebilenko, V. Scherbatskyi

Abstract. The lamps, those consist of white light emitting diodes are energy-effective source of light for outdoor and in-house illuminations. Such LEDs, as usual, consist of semiconductor chip and phosphor that coated on chip with usage of some polymer. The deterioration of optical properties of polymer during LED operation leads to decreasing of energy-effectiveness of the device after some time. Substitution of polymer by glass-ceramics allows to overcome the abovementioned drawback. In present paper the results of the study of morphology and optical properties of the set of Bi-containing molybdate glass-ceramics are reported. All the samples were characterized by scanning electron microscopy, UV-Vis and luminescent spectroscopy methods. Although fast cooling procedure it was found that depending on composition of initial melt the samples of glass-ceramics contain rectangular and/or needle-like crystallites those can be probably $K_2Mo_2O_7$ and V_2O_5 , respectively. Increasing of potassium and phosphorus content in initial melt leads to increasing of reflectance of the samples. In the same time, increasing of vanadium content leads to significant decreasing of reflectance of the samples. Taking into account relation between absorbance and reflectance, which can be described by Kubelka-Munk's formula, it was concluded that all the glass-ceramics samples have strong absorption in the spectral regions, where wavelength is below 415 nm. The studied

samples reveal complex wide-band photoluminescence in visible spectral region under excitation at 405 nm at room temperature. Two bands with maxima near 580 and 650 nm are inherent for all the samples. The band in blue spectral region with maximum at 450 nm was clearly observed for sample with phosphorus. Bands in blue and green spectral regions can be ascribed to Bi^{3+} ions in oxygen surrounding, while band in red region is related with emission centers those are based on molybdate anionic groups. Optical properties of the studied samples, excluding one with vanadium, indicate the possibility to use these glass-ceramics for elaboration of white LEDs. Further improvement of optical characteristics of the Bi-containing glass-ceramics can be performed through increasing of content of alkali metals or/and phosphorus in melt.

Key words: *photoluminescence, glass-ceramics, bismuth, reflection spectra*