

УДК 621.315;692.3:535.37

НОВЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА И ЛЮМИНОФОРА С ДЛИТЕЛЬНЫМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕМ

О. С. Андриенко¹, В. А. Большухин², А. Н. Георгобиани, Н. П. Дацкевич,
В. И. Демин, М. А. Казарян, А. В. Кротов, А. М. Леонтович, Т. Ф. Лимонова,
Н. Н. Мельник, В. И. Сачков³, С. В. Семендяев, Н. П. Социн², Ю. П. Тимофеев

С применением полупроводниковых светодиодов и других источников оптического излучения в синей и ближней ультрафиолетовой области спектра исследованы спектрально-энергетические и инерционные свойства люминофора $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ с очень длительным послесвечением (> 10 часов). Проведена оценка светосуммы, запаасаемой в этом люминофоре (до $1 \cdot 10^{16}$ квант/см²), обсуждается кинетика его свечения и перспективы его применений, в том числе при введении зерен люминофоров в пленки.

Согласно определению люминесценции, данному С. И. Вавиловым [1], ее основное отличие от других видов неравновесного (“нетеплового”) оптического излучения (Вавилова–Черенкова, а также комбинационного рассеяния света, синхротронного излучения и т.п.), является наличие послесвечения после прекращения возбуждения с характерными временами, значительно превышающими периоды световых колебаний. Для разрешенных электродипольных переходов (например, в молекулах органических красителей) эти времена порядка $10^{-9} - 10^{-8}$ с, тогда как для запрещенных переходов внутри $4f$ оболочки редкоземельных ионов (например, в лазерных кристаллах) они порядка

¹Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск.

²Федеральное государственное унитарное предприятие НИИ “Платан”, Фрязино.

³Томский государственный университет, г. Томск.

$10^{-3} - 10^{-2}$ с. Значительно более длительным послесвечением, которое можно наблюдать в затемненном помещении даже через 10 часов после прекращения возбуждения, обладают некоторые кристаллофосфоры с рекомбинационным механизмом свечения [2, 3]. Они представляют значительный интерес для ряда практических приложений. При возбуждении этих люминофоров происходит ионизация центров свечения, приводящая к образованию неравновесных носителей заряда: электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Носители заряда могут захватываться на других центрах (ловушках), а рекомбинация с центрами свечения, приводящая к испусканию квантов света, происходит только после термического (или оптического) освобождения этих носителей. При этом может резко увеличиваться длительность послесвечения, причем существенно меняется закон изменения интенсивности свечения от времени: от элементарного экспоненциального до гиперболического или более сложного закона.

В середине XX века люминофоры с длительным послесвечением [4, 5] синтезировались на щелочно-земельных основах (CaS, SrS), активированных редкоземельными ионами (Eu, Sm), а позже на основе сульфидов цинка и кадмия, активированных ионами меди, в том числе при их легировании ионами кобальта. Эти люминофоры имели различные применения, например, для указателей входа в бомбоубежища, обозначения лестниц, медпунктов, а также в декоративных целях. В 1996 году [6] был синтезирован новый класс таких люминофоров на основе алюмината стронция SrAl_2O_4 , легированного европием (Eu^{2+}) и трехвалентными лантаноидами (Ln^{3+}), имеющий значительно более высокую яркость и длительность послесвечения, что существенно расширяет возможности их применений. Исследования показали, что наиболее эффективным элементом среди Ln^{3+} является диспрозий. В этой и последующих работах [7–10] были определены его основные спектральные и инерционные свойства, предложена зонная схема рекомбинационных процессов с участием дырочных носителей заряда. Однако многие вопросы кинетики свечения этих люминофоров остаются невыясненными, причем в литературе отсутствуют даже приближенные оценки светосуммы, запаасаемой при их возбуждении, которое производилось либо лампами дневного света, либо естественным солнечным светом.

В данной работе впервые проведена оценка максимальной светосуммы, запаасаемой на единице поверхности люминофора, исследованы начальные этапы разгорания и затухания их свечения (в диапазоне 5–60 с), а также зависимость интенсивности стационарного свечения от плотности возбуждения. Измерения проводились как для слоев люминофора, в том числе нанесенных на поверхность полупроводниковых светодиодов,

так и для поликарбонатных пленок, заполненных зернами люминофоров. Такие пленки, защищающие люминофоры от внешних химических воздействий, весьма перспективны для практического применения, в частности для аварийного освещения помещений, шахт, светящейся разметки дорог, дорожных знаков, лестниц и т.п.

Спектр возбуждения люминесценции $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$, измеренный в диапазоне от 190 до 470 нм, приведен на рис. 1. Имеются две области возбуждения: коротковолновая с максимумом вблизи 190 нм (6.5 эВ), соответствующая межзонным переходам в SrAl_2O_4 [6, 9], и длинноволновая, имеющая пики в области 290–420 нм. Максимум при 370 нм (3.35 эВ) соответствует поглощению ионами Eu^{2+} .

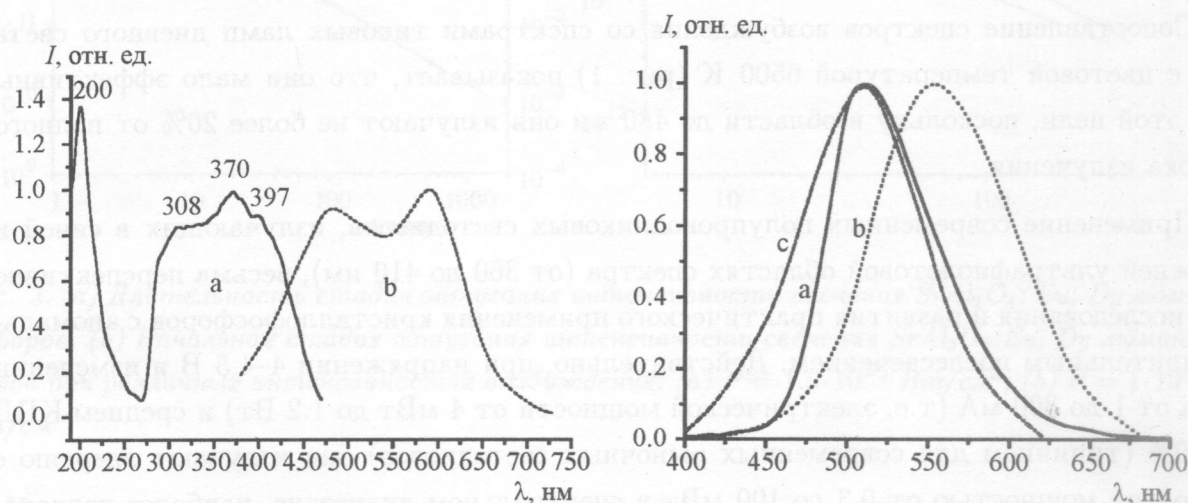


Рис. 1. (а) Спектр возбуждения люминесценции $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ при комнатной температуре, измеренный в максимуме спектра люминесценции 510 нм. (б) Спектр излучения лампы дневного света с цветовой температурой $T = 6500 \text{ K}$.

Рис. 2. (а) Спектр люминесценции $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ при комнатной температуре при возбуждении светом с длиной волны 370 нм (сплошная линия); Спектры чувствительности человеческого глаза (штрихованные линии): (б) в дневном свете ($\lambda_{\text{max}} \approx 555 \text{ нм}$) и (с) для сумеречного зрения ($\lambda_{\text{max}} \approx 510 \text{ нм}$).

Помимо основного максимума в длинноволновой полосе возбуждения достаточно четко проявляются максимумы вблизи 300 и 400 нм, что в принципе соответствует структуре термов Eu^{2+} при оптических $4f - 5d$ переходах. Длинноволновая полоса возбуждения обычно используется при исследованиях таких люминофоров и имеет значительную полуширину (1.7 эВ), в несколько раз превышающую полуширину спектров люминес-

цепции (≤ 0.4 эВ), в которых отсутствует тонкая структура (рис. 2). В спектре излучения этих люминофоров при возбуждении полупроводниковым светодиодом ($\lambda = 381.2$ нм, $W = 30$ мВт) наблюдается лишь один максимум в области 510–520 нм, который очень хорошо согласуется со спектральной чувствительностью человеческого глаза при сумеречном зрении (т.е. при чувствительности “палочек”). Таким образом, излучательная релаксация происходит после термализации электронов, причем стоков сдвиг для максимумов в спектрах возбуждения и люминесценции (2.4 эВ) составляет около 1 эВ. Вместе с тем, в области 440–480 нм имеется перекрытие этих спектров, т.е. люминесцентное излучение может частично реабсорбироваться ионами Eu^{2+} и возбуждать их вторичное свечение, что может быть существенно для дальних стадий послесвечения.

Сопоставление спектров возбуждения со спектрами типовых ламп дневного света D_{65} с цветовой температурой 6500 К (рис. 1) показывает, что они мало эффективны для этой цели, поскольку в области до 480 нм они излучают не более 20% от полного потока излучения.

Применение современных полупроводниковых светодиодов, излучающих в синей и ближней ультрафиолетовой областях спектра (от 360 до 410 нм), весьма перспективно для исследования и развития практического применения кристаллофосфоров с аномально длительным послесвечением. Действительно, при напряжении 4–4.5 В и изменении тока от 1 до 300 мА (т.е. электрической мощности от 4 мВт до 1.2 Вт) и среднем КПД $\approx 10\%$ (типичном для современных рыночных светодиодов) они излучают энергию с выходной мощностью от 0.3 до 100 мВт в спектральном диапазоне, наиболее подходящем для возбуждения этих люминофоров. При этом плотность возбуждения, используемая ранее при возбуждении люминесцентными лампами и естественным освещением (изменяющимся от 25 до 1000 люкс), соответствует плотности мощности в полосах возбуждения таких люминофоров $10^{-5} - 10^{-4}$ Вт/см². Таким образом, при применении современных полупроводниковых светодиодов можно существенно сократить время, необходимое для запасаания максимальной светосуммы, от 10–30 до 1–2 мин при плотности мощности возбуждения не более $1 \cdot 10^{-3}$ Вт/см² и засвечивать поверхности люминесцентных экранов с площадью более 0.1 м².

Результаты измерений начальных (в диапазоне от 5 до 90 с) и дальних стадий люминесценции (от 1 до $2 \cdot 10^3$ мин) приведены на рис. 3 (а) и (б). Начальные стадии затухания имеют сложную форму и сильно зависят от плотности возбуждения (от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ Вт/см²). На более поздних этапах затухания кривые послесвечения при различных плотностях возбуждения асимптотически приближаются друг к другу и далее

хорошо аппроксимируются гиперболой $\frac{1}{t^\alpha}$ с показателем степени $\alpha = 1.07$. Тот факт, что этот показатель несколько превышает единицу, очень важен. Если аппроксимировать более ранние стадии затухания, то $\alpha < 1$, что лишено физического смысла, поскольку это приводит к выводу о бесконечной светосумме, запасаемой в люминофоре.

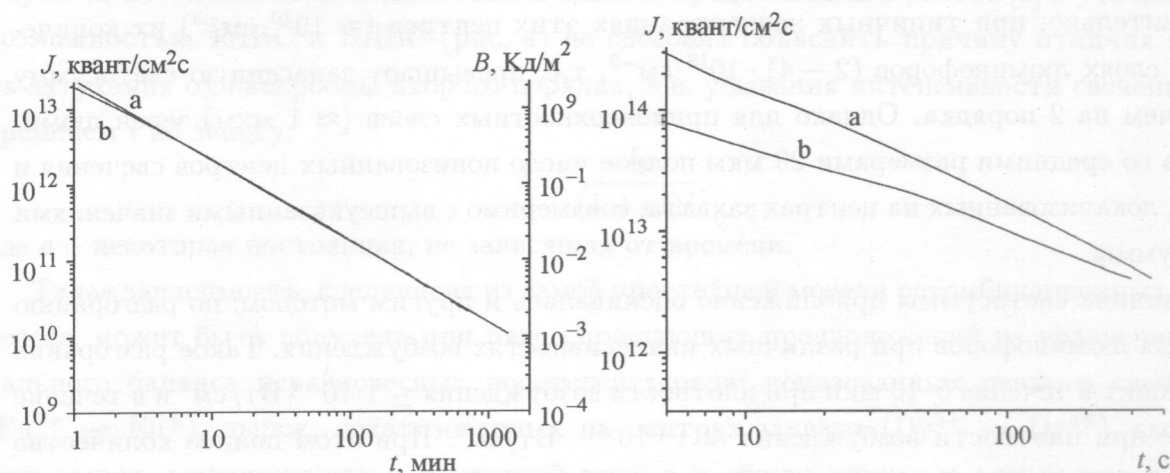


Рис. 3. (а) Длительность стадии затухания интенсивности свечения $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ люминофоров. (б) Начальная стадия затухания интенсивности свечения $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ люминофоров при различных интенсивностях возбуждения: (а) $P = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$, (б) $P = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$.

Применение светотехнической сферы, внутренние стенки которой покрыты “люмогеном красным” [10] с постоянным квантовым выходом люминесценции (52–54%) при возбуждении в широком спектральном диапазоне (250–580 нм), позволяет определять абсолютные значения интенсивности возбуждения и свечения. Градуировка чувствительности установки проводилась по описанной ранее методике [11] с применением лазерного светодиода и измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2, в основном ограничивающего точность этих абсолютных измерений до 10–15%.

Яркость стационарного свечения, достигающая 500 Кд/м^2 (при плотности возбуждения $W_B \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$), т.е. даже превышающая яркость современных телевизионных экранов (до 400 Кд/м^2) определялась с помощью люксметра-яркометра “ТКА-ПК”.

Данные, полученные этими методами, удовлетворительно согласуются между собой, а по яркости свечения – и с опубликованными ранее результатами. Определение светосуммы S_1 , расходуемой в диапазоне $1 - 2 \cdot 10^3$ мин, производилось интегрированием асимптотической кривой, а для светосуммы S_2 , для более ранних стадий (5–60 сек) –

графическим методом. В результате были получены максимальные значения светосумм $S_1 = 0.85 \cdot 10^{16}$ квант/см² и $S_2 = 0.25 \cdot 10^{16}$ квант/см², т.е. $S_1 + S_2 \approx 1.1 \cdot 10^{16}$ квант/см². Эти значения существенно превышают светосуммы $S \leq 1 \cdot 10^{15}$ квант/см², запасенные в ZnS:Cu,Co люминофорах [12]. Однако они несоизмеримо меньше полного количества центров свечения захвата для оптимальных толщин слоев люминофоров (0.2–0.4 мкм). Действительно, при типичных концентрациях этих центров ($\approx 10^{20}$ см⁻³) их количество в слоях люминофоров $(2 - 4) \cdot 10^{18}$ см⁻³, т.е. превышает запасную светосумму более чем на 2 порядка. Однако для приповерхностных слоев (≈ 1 мкм) зерен люминофора со средними размерами 20 мкм полное число ионизованных центров свечения и дырок, локализованных на центрах захвата, соизмеримо с вышеуказанными значениями светосуммы.

Величина светосуммы приближенно оценивалась и другим методом: по разгоранию свечения люминофоров при различных интенсивностях возбуждения. Такое разгорание происходит в течение 5–10 мин при плотности возбуждения $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ Вт/см² и в течение 20–30 с при плотности возбуждения $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Вт/см². При этом полное количество квантов возбуждающего излучения, поглощенных в люминофоре, составляло $(5 - 8) \cdot 10^{16}$ квант/см²с. Однако величина светосуммы, определяемая по формуле:

$$S = I_{\text{MAX}} \int_0^{\infty} (1 - f(t)) dt,$$

где $0 < f(t) < 1$, относительное увеличение яркости свечения, дает существенно меньшие значения $S \approx 5 \cdot 10^{15}$ квант/см². Данная оценка, конечно, более грубая, чем по кривым послесвечения, но в пределах порядка величины согласуется с прежней, что подтверждает их справедливость. Кроме того, она позволяет предварительно оценить и аккумуляционную эффективность запасаания энергии, составляющую по вышеприведенным данным приблизительно 10%.

Выход свечения исследуемого люминофора при стационарном возбуждении существенно выше и составляет 80–90% при интенсивности возбуждения $W_B = 1 \cdot 10^{-4}$ Вт/см², но уменьшается приблизительно до 60% при $W_B = 1 \cdot 10^{-3}$ Вт/см², т.е. яркость свечения существенно зависит от плотности возбуждения. В принципе, такую зависимость можно объяснить [2] неактивным поглощением света на ионизованных центрах свечения (гашающее действие возбуждающего света – ТДВС). Возбуждающий свет может оказывать и высвечивающее действие (ВДВС), т.е. высвобождать дырки, локализованные на глубоких ловушках, образованных ионами Dy³⁺ и дефектами кристаллической решетки.

Наличие дырочных ловушек сильно различающейся глубины (по некоторым данным от 0.05 до 0.9 эВ [6]), причем с почти непрерывным распределением от 0.6 до 0.9 эВ [9] и, соответственно, термовысвечиванием в области от 100 до 500 К (при скорости нагрева 2 К/с) очень важно для понимания кинетики свечения исследуемых люминофоров. Действительно, исходная зонная модель, предложенная в работе [6] и уточненная возможностью ТДВС и ВДВС (рис. 4) не способна объяснить причину отличия закона затухания от гиперболы второго порядка, т.е. убывания интенсивности свечения со временем t по закону:

$$I = \frac{I_0}{(1 + at)^2},$$

где a – некоторая постоянная, не зависящая от времени.

Такая зависимость, следующая из самой простейшей модели рекомбинационных процессов, может быть получена при ряде упрощающих предположений из уравнений детального баланса неравновесных носителей заряда: ионизованных центров свечения ($\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^+$), дырок, локализованных на центрах захвата ($\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{4+}$), свободных дырок, мигрирующих в валентной зоне, а в общем случае и электронов в зоне проводимости (при межзонном возбуждении, а также при наличии ТДВС и ВДВС). Однако при этом никак не удается объяснить, почему показатель степени гиперболы в широком диапазоне изменения времени и интенсивности лишь немного превышает единицу и существенно отличается от 2. Качественно такую закономерность можно объяснить, используя экспериментальные данные по убыванию яркости свечения $I(t)$ и расходу светосуммы во время послесвечения на основе элементарной формулы:

$$I(t) = \sigma_P v_T N^+ n,$$

где σ_P – эффективное сечение рекомбинации дырок на ионах Eu^+ , v_T – тепловая скорость этих дырок, N^+ – их концентрация в валентной зоне, а n – концентрация ионизованных центров Eu^+ . В случае если $N^+ \ll n$, из условий электронейтральности следует, что $n = \sum_i n_i$, где n_i – концентрация дырок, локализованных на центрах захвата, образованных Dy^+ и другими дефектами решетки. В квазиравновесном режиме, когда вероятность повторного захвата дырок значительно превышает вероятность их рекомбинации,

$$N^+(t) = \frac{\sum W_i e^{\Delta E_i / kT} n_i(t)}{\sum \sigma_i (c_i - n) v_T},$$

где W_i – частотный фактор, ΔE_i – глубина ловушек, c_i – их концентрация, σ_i – эффективное сечение захвата. При этом уменьшение концентрации дырок в валентной зоне

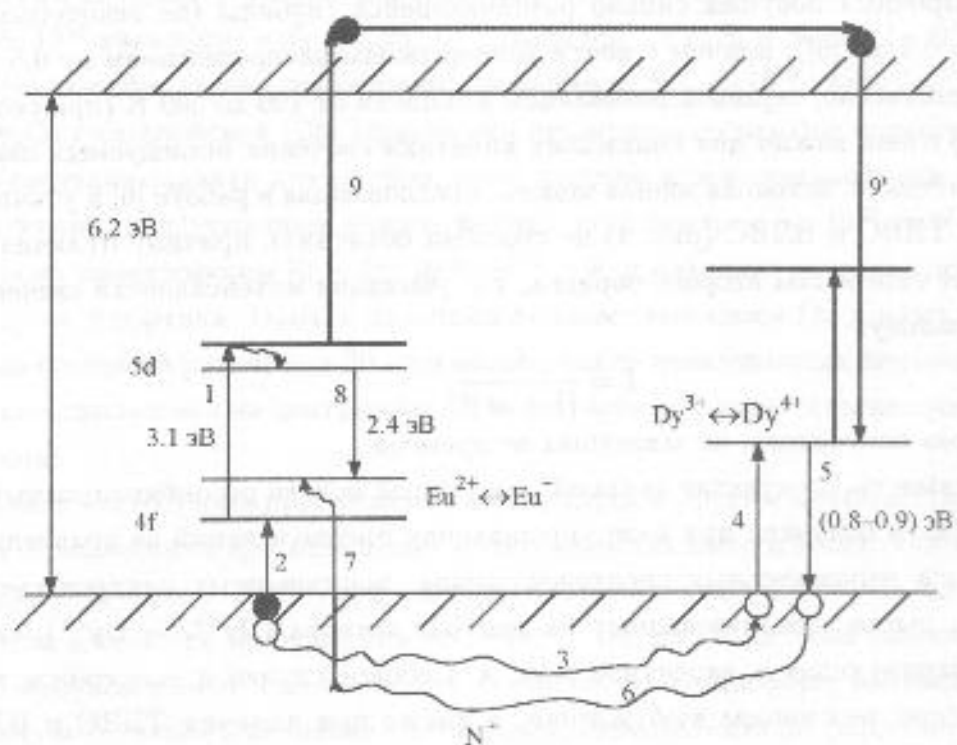


Рис. 4. Зонная модель и схема рекомбинационных процессов в $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ люминофорах. 1. Возбуждение ионов Eu^{2+} (переход $4f \rightarrow 5d$). 2. Захват электрона из валентной зоны на $4f$ оболочку Eu^{2+} ($Eu^{2+} \rightarrow Eu^+$). 3. Диффузия дырок в валентной зоне к ионам Dy^{3+} и другим ловушкам. 4. Захват дырок на ловушках ($Dy^{3+} \rightarrow Dy^{4+}$). 5. Тепловое высвобождение дырок ($Dy^{4+} \rightarrow Dy^{3+}$). 6. Диффузия дырок к центрам свечения. 7. Рекомбинация дырок на Eu^+ . 8. Образование возбужденных состояний Eu^{2+} и испускание квантов света. 9 и 9'. Тушащее и высвечивающее действие возбуждающего света.

при сокращении или слабом изменении полной концентрации локализованных носителей естественно объяснить их перераспределением на более глубокие уровни с существенно меньшей вероятностью термического высвобождения. Действительно, при комнатной температуре $T \approx 0.025$ эВ изменение глубины уровня на 0.2 эВ приводит к изменению этой вероятности более чем на 3 порядка, которые и прослеживаются в послесвечении.

Для более конкретного рассмотрения этого вопроса весьма желательно измерение кривых термовысвечивания через определённые промежутки времени после прекращения возбуждения. Другое важное обстоятельство, которое нужно учитывать при исследовании этих люминофоров – очень сильная первоначальная неоднородность по толщине зёрен люминофоров, которая может выравниваться в процессе их послесвече-

ния, как из-за более быстрого затухания во внешних слоях с большой концентрацией неравновесных носителей заряда, так и в результате частичной реабсорбции люминесцентного излучения, приводящего к высвобождению и свечению более глубоких слоёв зерен люминофора. В принципе, современная оптическая микроскопия вполне позволяет провести соответствующее исследование. Выяснение вышеуказанных вопросов может не только уточнить механизм и кинетику происходящих в этих люминофорах процессов, но и позволит улучшить их основную характеристику – запасаемую светосумму, определяющую возможности их многих применений.

В заключение отметим, что по постановлению мэра Москвы Ю. М. Лужкова планируется широкое применение люминофоров с длительным послесвечением для обеспечения безопасности ночного движения транспорта, аварийного освещения станций и тоннелей метро, учебных и дошкольных учреждений, культурных, спортивных и других учреждений. Это постановление с указанием конкретных значений яркости послесвечения (≥ 180 мКд/м² и ≥ 20 мКд/м², соответственно, через 10 мин и 60 мин после прекращения возбуждения) начинает выполняться. Очевидно, что улучшение качества таких люминофоров – актуальная научно-техническая проблема.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. И. Вавилов, Известия АН СССР, пер. физ. **9**, 278 (1945).
- [2] В. В. Антонов-Романовский, *Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров* (Наука, М., 1966).
- [3] М. В. Фок, *Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров* (Наука, М., 1964).
- [4] С. А. Фридман, А. А. Черепнев, *Светящиеся составы постоянного и временного действия* (Изд. АН СССР, М., 1945).
- [5] О. М. Казанкин, Л. А. Марковский, Д. М. Пекерман, *Неорганические люминофоры* (Химия, Л., 1980).
- [6] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Muragawa, *J. Electrochem Soc.* **143**(8) 2670 (1996).
- [7] H. Yamamoto and T. Matsuzawa, *J. of Luminescence* **72**, 287 (1997).
- [8] T. Aitasalo, J. Holsa, H. Junga, and Lastusaari, *J. of Luminescence* **94**, 59 (2001).
- [9] А. Д. Азаров, В. А. Большухин, Т. В. Евдокимова, Н. П. Социн, *Электронная промышленность* **1**, 24 (2006).
- [10] З. Л. Моргенштерн, В. Б. Неуструев, М. И. Эпштейн, *ЖПС* **3**, 49 (1965).

- [11] Ю. П. Тимофеев, С. М. Кокш, В. П. Мартынов, и др., Известия ВУЗов. Материалы электронной техники N 4, 66 (2004).
- [12] В. Л. Левшин, Н. В. Митрофанова, Ю. П. Тимофеев, Труды ФИАН 59, 64 (1972).

Поступила в редакцию 14 ноября 2007 г.