

УДК 538:958

**Михнев Леонид Васильевич, Бондаренко Евгений Алексеевич,
Валухов Дмитрий Петрович, Чапура Олег Михайлович,
Скоморохов Алексей Александрович, Панкова Елена Васильевна,
Немов Илья Владимирович, Дьяков Егор Александрович**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ZnS:Cu, Cl С ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕМ $Y_3Al_5O_{12}:Ce$

В работе представлено исследование калориметрических и спектральных характеристик излучения, полученного электровозбуждением структуры на базе люминофора ZnS:Cu,Cl и слоя $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. На основании спектров электролюминесценции ZnS:Cu,Cl и фотовозбуждения $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ установлена возможность использования $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ в качестве высокоэффективного преобразователя электролюминесценции ZnS:Cu,Cl в излучение белого света. Проведены измерения спектров люминесценции исследуемой структуры в широком диапазоне частот возбуждающего напряжения. Определена частотная характеристика электролюминесценции и установлена предельная частота возбуждающего напряжения, при которой в структуре возникает белое свечение.

Ключевые слова: электролюминесценция, сульфид цинка, медь, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, белый люминофор.

Leonid Mikhnev, Evgheny Bondarenko, Dmitry Valyukhov, Oleg Chapura, Alexey Skomorokhov, Elena Pankova, Ilya Niemov, Egor Dyakov
**STUDY OF ELECTROLUMINESCENCE OF STRUCTURE BASED
ON ZnS:Cu,Cl WITH PHOTOCONVERTER $Y_3Al_5O_{12}:Ce$**

The work presents the study of calorimetric and spectral parameters of radiation, generated with electroexcitation structure based on luminophore ZnS:Cu,Cl and layer of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Basing on electroluminescence spectra of ZnS:Cu,Cl and photoexcitation spectra of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, we have made conclusion of usability of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ for high efficiency transform ZnS:Cu,Cl electroluminescence in white light. Luminescence spectra of researched structure is measured into wide range of exciting voltage frequency. The frequency characteristic of electroluminescence is determined and limited frequency of exciting voltage for appearing of white light in the structure is established.

Key words: electroluminescence, zinc sulfide, cuprum $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, white luminophore.

Введение / Introduction. Поиск новых люминофоров для создания порошковых электролюминесцентных излучателей переменного поля (АСРЕЛ) белого свечения на сегодняшний день является актуальной исследовательской задачей, так как эти излучатели отличаются простотой изготовления и низким потреблением электрической энергии, что делает перспективным их применение в мобильных устройствах (например, в качестве вспомогательных индикаторов). В случае использования низковольтного режима работы срок службы этих устройств могут составлять десятилетия [1]. АСРЕЛ-устройства обладают значительным потенциалом для создания как гибких экранов, так и источников белого свечения экранного типа [2].

Наиболее простым способом получения низкотемпературного источника белого излучения является сочетание двух и большего числа люминофоров с различными спектральными областями свечения. Таким образом, существует множество потенциальных комбинаций люминесцентных материалов, дающих белый цвет. Так, в работах [3, 4, 5] была продемонстрирована возможность получения белого люминофора на основе смеси порошков сульфида цинка, легированных Mn, Cu, Cl, Pr и другими примесями. Однако большинство таких составов являются экспериментальными и промышленностью по целому ряду причин не освоены.

В то же время промышленность выпускает высокоэффективный электролюминофор ZnS:Cu,Cl голубого цвета свечения и фотолюминесцентный преобразователь для белых светодиодов (w-LEDs) на базе иттрий-алюминиевого граната, легированного церием ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) [6, 7], который обладает высокой квантовой эффективностью конверсионного процесса (более 90 %) при фотовозбуждении от светодиодов с близким УФ или синим свечением. Ясно, что сочетание цинк-сульфидного кристаллофосфора ZnS:Cu,Cl и фотопреобразователя $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, может привести к созданию нового класса оптоэлектронных устройств, излучающих белый свет. Таким образом, исследование люминесцентных свойств этих двух материалов является перспективным с точки зрения получения светоизлучающих устройств белого света.

Материалы и методы / Materials and methods. Промышленный электролюминофор ZnS:Cu,Cl , помещался в электролюминесцентную ячейку типа сэндвич в смеси с касторовым маслом. Спектры электролюминесценции такой системы измерялись при частотах 100 Гц, 500 Гц, 1 кГц, 5 кГц, 10 кГц, амплитудное значение возбуждающего синусоидального напряжения было 250В.

Спектры люминесценции и фотовозбуждения $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ измерялись на автоматизированной установке для исследования свойств дисперсных материалов, по методикам, описанным в работах [8, 9].

Для создания электролюминесцентной фотопреобразующей структуры, порошок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ наносился на выходное стекло электролюминесцентной ячейки и сверху поджимался стеклянной пластиной до уровня 50 мкм. На этом этапе изучалось влияние режимов электровозбуждения на спектры и цветовые характеристики люминесценции построенного таким образом «электрофотопреобразователя».

Расчет колориметрических параметров проводился на базе измеренных спектров электролюминесценции с использованием специального программного обеспечения, поставляемого вместе с комплектом спектрального оборудования на базе монохроматора МДР-41.

Результаты и обсуждение / Results and discussion. Из спектрального распределения электролюминесцентной ячейки на основе ZnS:Cu,Cl при синусоидальном электровозбуждении (рис. 1) следует, что изменение формы спектра электролюминесценции заканчивается при частоте 2,5 кГц. При дальнейшем увеличении частоты наблюдается только рост интенсивности свечения.

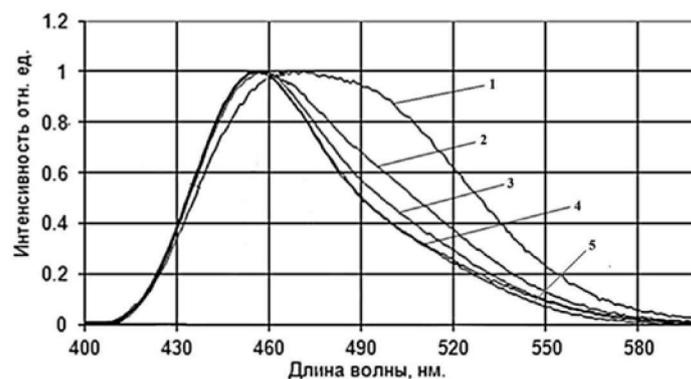


Рис. 1. Спектры электролюминесценции: 1 – ZnS:Cu,Cl при частоте возбуждения 100 Гц; 2 – ZnS:Cu,Cl при частоте возбуждения 500 Гц; 3 – ZnS:Cu,Cl при частоте возбуждения 1 кГц; 4 – ZnS:Cu,Cl при частоте возбуждения 5 кГц; 5 – ZnS:Cu,Cl при частоте возбуждения 10 кГц

Характеристический спектр люминесценции $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (рис. 2), находится в оранжево-красной области видимого диапазона (490–675 нм). Этот спектр вместе со спектром электролюминесценции 410–580 нм, перекрывает большую часть (410–675 нм) видимого спектрального диапазона (770–380 нм). Таким образом, синяя, зелёная и красно-оранжевая компоненты свечения такого «электрофотопреобразователя» могут в совокупности дать и белый цвет свечения.

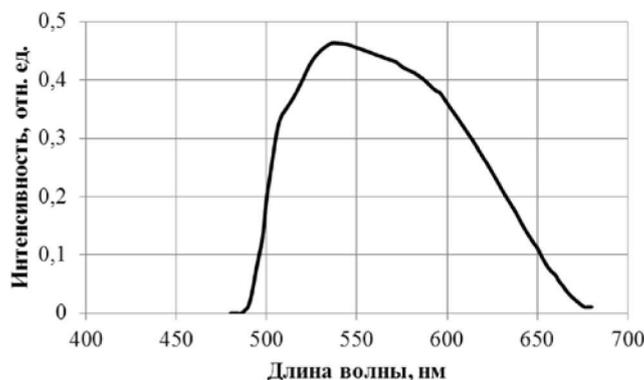


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции фотопреобразователя $Y_3Al_5O_{12}:Ce$

Из сопоставления спектров электролюминесцентной ячейки на основе $ZnS:Cu,Cl$ и фотовозбуждения $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (рис. 3) видно, что длинноволновая полоса спектра фотовозбуждения $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ практически полностью перекрывается со спектром электролюминесценции $ZnS:Cu,Cl$.

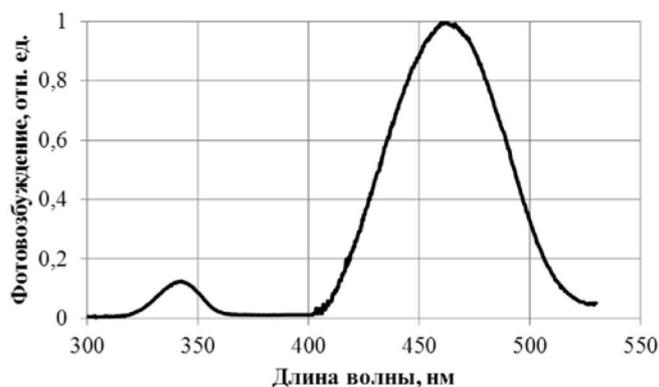


Рис. 3. Спектр фотовозбуждения $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ при регистрации в полосе люминесценции 550 нм

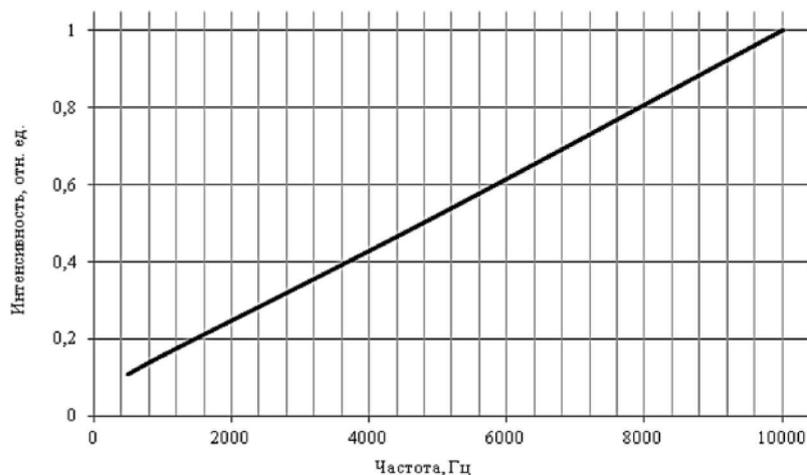


Рис. 4. Зависимость интенсивности интегральной электролюминесценции структуры на основе $ZnS:Cu,Cl$ с фотопреобразователем $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ от частоты возбуждающего сигнала

Измерения показали, что увеличение напряжения свыше 50 В не оказывает влияния на форму спектров люминесценции, а следовательно, на цветовые характеристики. Зависимость интегральной яркости свечения структуры на основе ZnS:Cu,Cl с фотопреобразователем $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ от частоты возбуждающего напряжения (рис. 4) имеет практически линейный характер.

Ясно, что на спектр свечения «электрофотопреобразователя» будет оказывать влияние только частоты возбуждающего напряжения.

Как видно из рис. 5, спектры люминесценции представляют собой наложение электролюминесценции ZnS:Cu,Cl и возбуждаемого им слоя $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ для всего диапазона частот возбуждающего напряжения. При этом максимум электролюминесценции ZnS:Cu,Cl имеет практически такое положение, что и на рис. 1. Смещение максимума в спектре «электрофотопреобразователя» в коротковолновую область при увеличении частоты возбуждающего напряжения связано с возрастанием синей компоненты от электролюминесцентного излучателя. Увеличение зелёной и расширение в красную область спектра связано с наложением свечения слоя $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ с длинноволновым хвостом электролюминесценции ZnS:Cu,Cl.

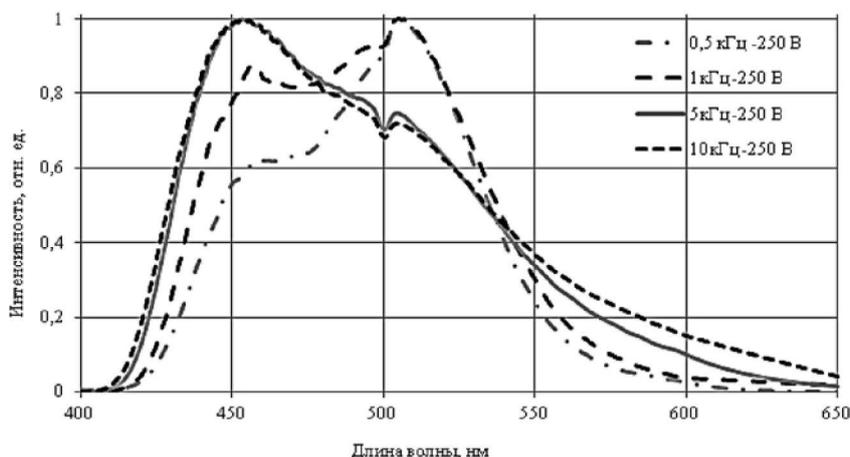


Рис. 5. Спектры люминесценции структуры на основе ZnS:Cu,Cl с фотопреобразователем $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, измеренные при различных частотах возбуждающего напряжения:
1 – 500 Гц; 2 – 1000 Гц; 3 – 5 кГц; 4 – 10 кГц

На основании полученных спектральных характеристик люминесценции «электрофотопреобразователя» были определены координаты цветности электролюминесцентных структур на основе ZnS:Cu,Cl с фотопреобразователем $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Полученные координаты цветности приведены в таблице 1, на основании которых была построена цветовая диаграмма, рис. 6.

Таблица

Результаты расчета координат цветности (CIE 1964) люминофора ZnS:Cu,Cl с фотопреобразователем $Y_3Al_5O_{12}:Ce$

№	Частота, кГц	Координаты цветности x	Координаты цветности y	Координаты цветности z
1	0,5	0,1855	0,4625	0,352
2	1	0,2063	0,426	0,3677
3	5	0,2442	0,3822	0,3736
4	10	0,2781	0,383	0,3389

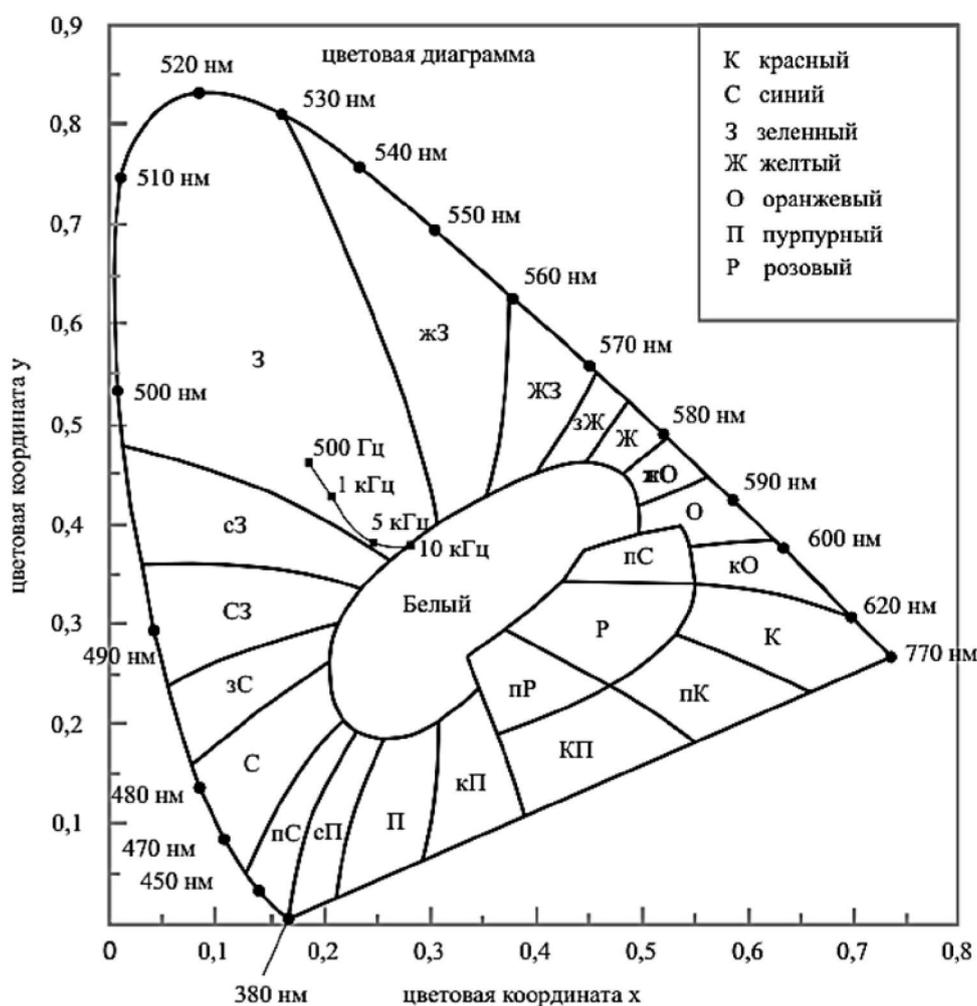


Рис. 6. Координаты цветности электролюминесцентных структур на основе ZnS:Cu,Cl с фотопреобразователем $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

Диапазон частот возбуждающего напряжения для возбуждения белого свечения находится в области выше 10 кГц.

Заключение / Conclusion. Таким образом, используя сочетание эффективного электролюминофора переменного поля ZnS:Cu,Cl и фотопреобразователя $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, можно получить «электрофотопреобразователь» белого цвета свечения.

В перспективе такие приборы могут иметь большое поле свечения (экранного типа) при малом потреблении электрической энергии. При этом яркостью свечения экранов можно управлять как амплитудой, так и частотой подаваемого

ЛИТЕРАТУРА И ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Chen J., Cranton W., Fihn M. Handbook of visual display technology. New York: Willey, 2012. 2738 p.
2. Withnall R. AC powder electroluminescent displays / R. Withnall, J. Silver, P. G. Harris, T. G. Ireland, P. J. Marsh // Journal of the SID. 2011. Vol. 19. Pp. 798–810.
3. Jayaraj M. K., Vallabhan C. P. G. A study of the white electroluminescence in ZnS:Cu,Pr,Cl phosphors // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1989. Vol. 22. Pp. 1380–1383.

4. Park J. H. White-electroluminescent device with ZnS:Mn,Cu,Cl phosphor / J. H. Park, S. H. Lee, J. S. Kim, A. K. Kwon, H. L. Park, S. D. Han // Journal of Luminescence. 2007. Vol. 126. Pp. 566–570.
5. Stupca M. Silicon nanoparticles-ZnS nanophosphors for ultraviolet-based white light emitting diode / M. Stupca, O. M. Nayfeh, T. Hoang, M. H. Nayfeh, B. Alhreish, J. Voparai, A. Aidwayyan, M. Alsaihi // J. of Appl. phys. 2012. Vol. 112. Pp. 074313.
6. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG:Ce // Chem. Mat. 2009. Vol. 21. Pp. 2077–2084.
7. Nishiura S. Properties of transparent Ce: YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto // Optical materials. 2011. Vol. 33. Pp. 688–691.
8. Вакалов Д. С., Крандиевский С. О., Михнев Л. В. Разработка установки для исследования люминесцентных и фотоэлектрических характеристик мелкодисперсных порошковых кристаллофосфоров // Вестник СевКавГТУ. 2011. № 4(29). С. 6–11.
9. Михнев Л. В. Фото- и электровозбуждение центров свечения в дисперсных системах на основе соединений ZnS:Cu (Cl, Al) и SrTiO₃:Pr³⁺, Al: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Ставрополь, 2007. 302 с.

REFERENCES AND INTERNET RESOURCES

1. Chen J., Cranton W., Fihn M. Handbook of visual display technology. New York: Willey, 2012. 2738 p.
2. Withnall R. AC powder electroluminescent displays / R. Withnall, J. Silver, P. G. Harris, T. G. Ireland, P. J. Marsh // Journal of the SID. 2011. Vol. 19. Pp. 798–810.
3. Jayaraj M. K., Vallabhan C. P. G. A study of the white electroluminescence in ZnS:Cu,Pr,Cl phosphors // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1989. Vol. 22. Pp. 1380–1383.
4. Park J. H. White-electroluminescent device with ZnS:Mn,Cu,Cl phosphor / J. H. Park, S. H. Lee, J. S. Kim, A. K. Kwon, H. L. Park, S. D. Han // Journal of Luminescence. 2007. Vol. 126. Pp. 566–570.
5. Stupca M. Silicon nanoparticles-ZnS nanophosphors for ultraviolet-based white light emitting diode / M. Stupca, O. M. Nayfeh, T. Hoang, M. H. Nayfeh, B. Alhreish, J. Voparai, A. Aidwayyan, M. Alsaihi // J. of Appl. phys. 2012. Vol. 112. Pp. 074313.
6. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG:Ce // Chem. Mat. 2009. Vol. 21. Pp. 2077–2084.
7. Nishiura S. Properties of transparent Ce: YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto // Optical materials. 2011. Vol. 33. Pp. 688–691.
8. Vakalov D. S., Krandievskii S. O., Mikhnev L. V. Razrabotka ustanovki dlya issledovaniya lyuminestsentnykh i fotoelektricheskikh kharakteristik melkodispersnykh poroshkovykh kristallofosforov (Development of an installation for the investigation of luminescent and photoelectric characteristics of finely dispersed powder crystal phosphors) // Vestnik SevKavGTU. 2011. No 4(29). Pp. 6–11.
9. Mikhnev L. V. Foto- i elektrovozvuzhdenie tsentrov svecheniya v dispersnykh sistemakh na osnove soedinenii ZnS:Cu (Cl, Al) i SrTiO₃:Pr³⁺, Al (Photo- and electroexcitation of luminescent centers in disperse systems based on the compounds ZnS: Cu (Cl, Al) and SrTiO₃: Pr³⁺, Al): dis. ... d-r phys.-mat. sci, Stavropol', 2007. 302 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Михнев Леонид Васильевич, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: lmikhnev@gmail.com

Бондаренко Евгений Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: johnbond@yandex.ru

Валюхов Дмитрий Петрович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: valyuhov45@mail.ru

Чанура Олег Михайлович, ассистент кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: chapurol-7@mail.ru

Скоморохов Алексей Александрович, инженер кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: askomorohov@mail.ru

Панкова Елена Васильевна, магистрант кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: elenapankova637@gmail.com

Немов Илья Владимирович, магистрант кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: ilia.niemov.1994@mail.ru

Дьяков Егор Александрович, магистрант кафедры физики, электротехники и электроники Инженерного института СКФУ. E-mail: egor.dyakov.1994@mail.ru

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Mikhnev Leonid Vasilievich, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Assistant Professor, Professor of chair of physics, electrical engineering and electronics, Institute of engineering, NCFU. E-mail: lmikhnev@gmail.com

Bondarenko Evgheny Alekseevich, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, associate Professor of chair of physics, electrical and electronics engineering, Institute of engineering, NCFU. E-mail: johnbond@yandex.ru

Valyukhov Dmitry Petrovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of chair of physics, electrical engineering and electronics, Institute of engineering, NCFU. E-mail: valyuhov45@mail.ru

Chapura Oleg Mikhailovich, assistant of chair of physics, electrical and electronics engineering, Institute of engineering, NCFU. E-mail: chapuro1-7@mail.ru

Skomorokhov Alexey Alexandrovich, engineer of chair of physics, electrical engineering and electronics, Institute of engineering, NCFU. E-mail: askomorohov@mail.ru

Pankova Elena Vasilyevna, undergraduate of the Department of physics, electrical and electronics Engineering Institute NCFU. E-mail: elenapankova637@gmail.com

Nemov Ilya Vladimirovich, undergraduate of Department of physics, electrical and electronics Engineering Institute NCFU. E-mail: ilia.niemov.1994@mail.ru

Dyakov Egor Aleksandrovich, undergraduate of the Department of physics, electrical and electronics Engineering Institute NCFU. E-mail: egor.dyakov.1994@mail.ru