

На правах рукописи

Цзюй Янян

ЦЗЮЙ ЯНЯН

**НАГРЕВАНИЕ СВЕТОДИОДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ
ПРЕОБРАЗОВАНИИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2019

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

Научный руководитель: Лисицын Виктор Михайлович
доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации

Официальные оппоненты: Михайлов Михаил Михайлович
доктор физико-математических наук, заслуженный
деятель науки Российской Федерации, заведующий
лабораторией радиационного и космического
материаловедения (РКМ) «Томского государственного
университета систем управления и радиоэлектроники»
(г. Томск)

Никифоров Сергей Владимирович
доктор физико-математических наук, профессор
кафедры «Физических методов и приборов контроля
качества» ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный
университет имени первого президента России Б.Н.
Ельцина» (г. Екатеринбург)

Защита состоится «11» июня 2019 г. 3 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru:7777/council/indcouncils/6053/worklist>

Автореферат разослан «__» апреля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук



С. А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Белые светодиоды (СД) (светодиоды, излучающие свет во всём видимом диапазоне, БСД) впервые появились в 1996 году, имели световую отдачу 5 лм/Вт. Световая отдача современных БСД приближается к 150 Лм/Вт. Современные БСД значительно превосходят по своим характеристикам другие источники света: лампы накаливания, люминесцентные, газоразрядные. Основными функциональными элементами БСД являются чип и люминофор, преобразующий УФ или синее излучение чипа в длинноволновое видимой области. Эффективность преобразования подводимой СД электроэнергии в световую определяется чипом и люминофором, цветовые характеристики – люминофором, старение – в основном люминофором. Этим обусловлен большой интерес к изучению люминофоров, разработке новых люминофоров и технологий синтеза люминофоров. В настоящее время, с точки зрения эффективности и стабильности самыми распространёнными и перспективными для БСД являются люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ, YAG), активированного ионами Ce^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$).

Люминофоры на основе ИАГ:Ce возбуждаются свечением чипов на основе InGaN/GaN, излучающих в синем спектральном диапазоне; излучают в широкой видимой области спектра с максимумом около 550 нм; отличаются высокой химической и оптической стабильностью, коротким временем жизни центров свечения в возбуждённом состоянии. С введением активаторов, соактиваторов, модификаторов возможно смещение полосы излучения в диапазоне от 525 до 585 нм, изменение формы полосы и, соответственно, цветовой температуры в диапазоне от 3000 до 6500 К.

К настоящему времени уже достигнут большой прогресс в повышении излучательных и эксплуатационных характеристик чипов на основе InGaN/GaN. Способствует этому развитие различных технологий в выращивании (создании) гетероструктур. Современные чипы обеспечивают высокие излучательные характеристики.

Активно ведётся разработка новых люминофоров, технологий их синтеза. Необходимы люминофоры с различными спектральными характеристиками для разных назначений. Растёт световая отдача БСД, увеличиваются требования к качеству света, цветовым характеристикам БСД, которые определяются в основном люминофором. Поэтому поиск путей совершенствования излучательных характеристик люминофоров является актуальной задачей для современной светодиодной промышленности.

Одной из важнейших характеристик люминофоров, влияющих на функциональные свойства СД, является зависимость излучательных характеристик от температуры. С ростом температуры наблюдается тушение люминесценции, старение люминофора. СД является миниатюрным прибором, люминофор находится в непосредственной близости от чипа, плотность возбуждения люминофора излучением чипа велика. Необходимо знание процессов нагревания люминофора в СД и разработка способов повышения температурной стойкости люминофора.

Одна из основных причин нагрева люминофора – поглощение энергии возбуждения и преобразование части её в тепловые колебания. Существуют только ориентировочные оценки этой энергии. Отсутствует экспериментальная оценка величины нагрева люминофора при преобразовании энергии: долю этой энергии трудно выделить на фоне нагрева от чипа.

Целью диссертационной работы является оценка величины и скорости нагрева люминофора за счёт тепла, выделяемого в процессе преобразования энергии возбуждения в люминесценцию в белых СД.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Выбрать группу люминофоров на основе ИАГ:Ce³⁺, синтезированных в различных условиях, в организациях, выпускающих люминофоры для реального сектора экономики.
2. Исследовать структурные и люминесцентные характеристики выбранных люминофоров.

3. Разработать подходы и алгоритм расчёта потерь энергии возбуждения при преобразовании излучения в люминесценцию. Рассчитать минимальную предельную величину потерь энергии в люминофорах.

4. Создать стенд для исследования зависимости тушения люминесценции люминофоров со временем при нагревании и при воздействии лазерного излучения.

5. Выполнить исследования температурной зависимости тушения люминесценции люминофоров, кинетики тушения люминесценции люминофоров при лазерном воздействии.

6. Провести анализ полученных результатов исследований.

Научная новизна исследования

1. Люминофоры серий СДЛ 2700-4000 и YAG 01-06 различаются формой полос люминесценции и возбуждения. Различие обусловлено состоянием собственной дефектности в этих люминофорах, то есть дефектами, вводимыми и формирующимися при синтезе. Установлено, что различие в технологических режимах синтеза приводит к формированию совокупности нанодефектов с идентичным качественным составом, но различающимся соотношением компонентов состава.

2. Смещение полосы люминесценции в ИАГГ:Ce³⁺ относительно полосы в ИАГ:Ce³⁺ происходит с ~ 540 до ~580 нм в люминофорах СДЛ серии и с 540 до 560 нм в люминофорах YAG серии вне зависимости от содержания Gd³⁺ в решётке. Полоса люминесценции при этом почти не меняет форму, полуширина не меняется. Вероятно, в ИАГ:Ce формируются нанодефекты, в составе которых центры свечения, ионы Ce³⁺, находятся в окружении ионов Y³⁺, тогда как в ИАГГ:Ce³⁺ в окружении центров свечения ионы Y³⁺ полностью или частично замещены ионами Gd³⁺.

3. Разработан алгоритм расчёта минимальных предельных значений потерь энергии излучения чипа при преобразовании люминофором этой энергии в люминесценцию. Тепловые потери определяются взаимным положением спектров излучения чипа и люминофора. Установлено, что для всех исследованных

ИАГ:Ce³⁺ люминофоров при возбуждении излучением чипа с $\lambda=454, 344, 240$ нм, предельные потери на нагрев люминофора равны 24...31%, 39 ...44%, 49...56%, соответственно.

4. Показано, что физический предел световой отдачи в СД с преобразованием спектра определяется потерями энергии при преобразовании. Предельные значения величины световой отдачи БСД при возбуждении излучением чипа на 454 нм не могут быть больше 362 лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – не больше 303 лм/Вт. Предельные значения величины световой отдачи СД зависят от вида спектра люминесценции люминофора. У СД «тёплого» света световая отдача всегда меньше, чем у СД «холодного» света.

5. Впервые в кинетике затухания люминесценции люминофоров СДЛ серии при оптическом возбуждении выделен коротковременной компонент с $\tau_1 \sim 1,5-4$ нс дополнительно к известному с $\tau_2 \sim 60-68$ нс.

6. Оценена величина изменения температуры люминофора при возбуждении в области УФ излучения. Возбуждение излучением лазера с $\lambda=337$ нм и плотностью мощности 2 мВт/см² приводит к повышению температуры люминофоров: на $14 \pm 2^\circ\text{C}$ в СДЛ 2700 и $18 \pm 7^\circ\text{C}$ в YAG 06.

Научная значимость работы

1. Установлено, что предельная остаточная интенсивность люминесценции $J_{\text{пре}}$ зависит от состава ИАГ люминофора, и в частности, от содержания гадолиния. В люминофорах, содержащих большие концентрации Gd (СДЛ 2700, YAG 06) $J_{\text{пре}}$ достигает величины 0,05...0,10 от исходной при температурах около 200°C. В люминофорах, не содержащих Gd, $J_{\text{пре}}$ достигает величины 0,90...0,95 от исходной.

2. Предложена модель, описывающая зависимость температурного тушения люминесценции люминофоров, содержащих ионы гадолиния, входящие в структуру ИАГ при синтезе замещением ионов иттрия в решётке. Очевидно, изменение формы конфигурационных кривых больше в возбуждённом состоянии. Смещается при замещении ионов и положение минимума кривой в возбуждённом состоянии. Конфигурационные кривые для центра свечения, в ближайшем

окружении которого есть или нет ион замещения, различаются формой и положением кривых в возбуждённом состоянии.

3. Показано, что с ростом температуры в диапазоне от 70 до 200°C во всех исследованных люминофорах ИАГ:Се наблюдается смещение полос люминесценции на 5–10% и увеличение полуширины на 20–30%.

Практическая значимость работы

1. Проведены комплексные исследования двух групп ИАГ:Се люминофоров разной предыстории: разных производителей, разных партий выпуска однотипных люминофоров. Были исследованы морфология, элементный состав, рентгеноструктурные и люминесцентные характеристики (спектры возбуждения, фотолюминесценции, катодолюминесценции, энергетический выход, кинетические характеристики затухания, дисперсия времени затухания люминесценции) люминофоров. Проведён анализ характеристик люминофоров, синтезированных в разных условиях и в одинаковых условиях, но различных партий выпуска. Полученная информация, являющаяся базой данных по промышленным люминофорам, важна для дальнейших анализов и совершенствования технологий синтеза.

2. Разработан и создан экспериментальный стенд для исследования температурной зависимости люминесценции люминофоров, позволяющий проводить анализ кинетики температурного тушения люминесценции при раздельном влиянии на люминофор внешнего нагревателя и нагрева при преобразовании энергии. Удалённое пространственное расположение чипа исключает влияние нагревания люминофора чипом. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение лазера с $\lambda=337$ нм, точно соответствующей полосе возбуждения люминофора. Зондирующим излучателем для изучения динамики изменения люминесценции являлся чип с $\lambda=460$ нм.

3. Установлено, что время достижения предельной величины интенсивности люминесценции в люминофорах, синтезированных в разных условиях различно: в СДЛ люминофорах это время составляет 30...40 минут, в YAG серии люминофоров – около 200 минут.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлено существование различия в формах полос люминесценции ИАГ:Ce³⁺ люминофоров серий СДЛ 2700 – 4000 и YAG 01 – 06. Различие обусловлено разницей в состоянии и уровне собственной дефектности, вводимой в микрокристаллы при синтезе люминофоров в отличающихся условиях.

2. Алгоритм и результаты расчётов стоксовых потерь энергии при преобразовании излучения чипа в люминесценцию для конкретных пар: чип – люминофор. Величина потерь энергии в «белых» СД с исследованными люминофорами не может быть менее 28% при возбуждении излучением чипа в области 460 нм и 40% при возбуждении излучением чипа в области 340 нм. Предельные значения величины световой отдачи белого СД с люминофором на основе ИАГ:Ce при возбуждении излучением чипа на 454 нм не могут быть больше 362 лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – 303 лм/Вт.

3. Модель, описывающая зависимость температурного тушения люминесценции люминофоров от содержания в них ионов гадолиния, входящих при синтезе замещением ионов иттрия. Вид конфигурационной кривой центра свечения в возбуждённом состоянии в ИАГ:Ce³⁺ определяется наличием иона замещения в окружении иона церия.

4. Возбуждение излучением лазера с $\lambda=337$ нм с плотностью мощности люминофоров 2 мВт/см² приводит к повышению их температуры: на 14 ± 2 °С в СДЛ 2700 и 18 ± 7 °С в YAG 06. Время нагревания составляет 30 минут в люминофорах типа СДЛ и 200 минут в YAG.

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

Апробация результатов исследования

Основные результаты исследования были доложены устно и обсуждены на следующих конференциях: European Materials Research Society (E-MRS) (France, 2016); XIII Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием (Саранск, 2017 г.); International Symposium on Advances in Materials Science (IAMS, Shanghai, 2016); Международная научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (BTCNT) (Томск, 2016, 2017, 2018); International Congress on energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE) (Томск, 2016, 2018); XV Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов (СНИИ, 2018) (Томск, 2018); XVI Международная молодежная конференция «Люминесценция и лазерная физика» (Аршан, 2018); The 5th International Conference on Physics of Optical Materials and Devices (ICom) (Montenegro, 2018).

Публикации. Основные материалы исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в 9 статьях в журналах из списка рекомендованных ВАК и в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus, WOS.

Исследование выполнялось в рамках проектов: 1) НИР 17.11-387/2017 «Мощные светодиодные светильники для эффективного освещения крупных промышленных и сельскохозяйственных объектов»; 2) Грант РНФ №17-13-01233 «Разработка люминесцентных наноструктурированных керамик на основе алюмомагниево-цинковой шпинели и кубического диоксида циркония с регулируемыми оптическими характеристиками».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 146 наименований. Работа содержит 155 страниц машинописного текста, 78 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

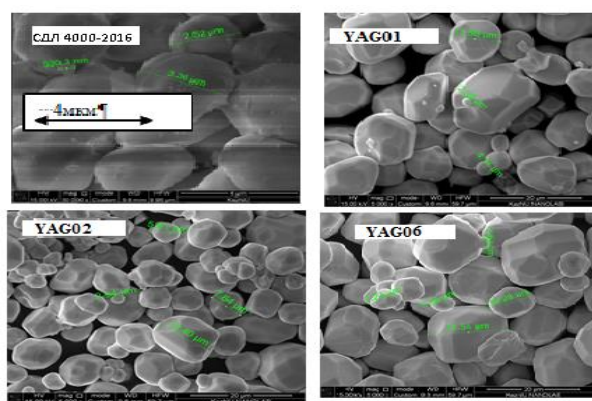
Во **введении** обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены защищаемые

положения, выносимые на защиту, отображена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** рассмотрены принципы работы СД, способы создания БСД, люминофоры для БСД. Особое внимание уделено проблемам термической стабильности светодиодного чипа и люминофора, установлению каналов потерь энергии на нагрев. Рассмотрены методы измерения температуры люминофора в СД. Также рассмотрено влияние температуры на люминесценцию ИАГ:Се люминофоров. Проанализированы термические процессы, складывающиеся в совокупности из нагрева чипа за счёт джоулева тепла, безызлучательной рекомбинации носителей заряда в чипе, безызлучательной рекомбинации при преобразовании энергии возбуждения в люминофоре и стоксовых потерь. Проведенный анализ литературы дает основание утверждать, что измерить нагревание люминофора в СД прямыми методами невозможно. Для оценки возможных потерь энергии при преобразовании излучения чипа в люминесценцию нужны новые методы.

Во **второй главе** приведено описание использованных в работе методов исследования. Для определения элементного состава и морфологии исследуемых образцов использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, Quanta3D 200i, FE I Company, США) с системой энергодисперсионного элементного анализа (EDAX). Фазовый состав, степень кристалличности исследуемых люминофоров были изучены методами рентгеноструктурного анализа с помощью прибора рентгеновской дифракции (XRD) Rigaku серии SmartLab.

Для исследований были использованы в основном люминофоры двух групп. Все выбранные люминофоры были на основе ИАГ, активированных церием (Ce). Одна группа люминофоров трех типов: СДЛ 4000, СДЛ 3500, СДЛ 2700, синтезированны методом твердофазного спекания в разное время: в 2015, 2016 и 2018 году, была предоставлена НПО «Платан» (г.Москва, РФ). Другая группа люминофоров для исследований была синтезирована методом твердофазных реакций фирмой GrandLux (Китай). Все люминофоры различались деталями синтеза, исходным сырьем, концентрациями активатора и соактиватора.



Морфология исследованных люминофоров существенно различается. Частицы люминофоров разных типов различаются формой и размерами. Примеры результатов исследований морфологии люминофоров приведены на рисунке 1.

Рисунок 1 – Пример СЭМ снимков образцов

Результаты элементного состава исследованных люминофоров с помощью EDAX на СЭМ обобщены в таблице 1. Все исследуемые люминофоров имеют подобные элементы, но различные соотношения их компонентов. Относительные количества основных элементов колеблются в широких пределах. Например, Y – от 2,46 до 14,71 ат%; Al – от 24,56 до 30,97 ат%; Gd – от 0 до 19,1 ат%; Ce – от 0,1 до 1,4 ат%; O от 49,43 до 58,26 ат%.

Таблица 1 - Состав образцов исследованных люминофоров

№	Люминофор	Содержание элемента, ат%				
		Y	Al	O	Gd	Ce
1	СДЛ3500-2016	13,8	26,0	57,3	2,5	0,4
2	СДЛ3500-2015	10,8	27,5	57,3	3,4	1,0
3	СДЛ4000-2016	13,8	27,0	58,8	-	0,4
4	СДЛ 4000-2015	14,7	32,0	51,4	-	1,9
5	СДЛ 2700-2016	3,5	24,6	52,8	19,1	+
6	СДЛ2700-2015	2,5	27,5	52,0	17,8	+
7	YAG-01	12,5	29,4	54,0	2,7	1,4
8	YAG-02	12,9	28,0	58,2	-	0,9
9	YAG-04	13,3	29,2	56,9	-	0,6
10	YAG-05	12,6	28,6	57,3	0,5	1,0
11	YAG-06	11,3	29,6	55,3	2,9	0,9

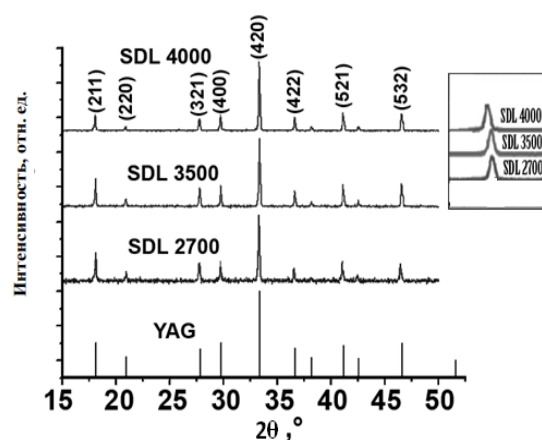


Рисунок 2 – Рентгенограммы люминофоров серии СДЛ

Были проведены исследования структуры люминофоров методами XRD (рисунок 2). Исследуемые люминофоров имеют в качестве основной структуры фазу ИАГ. Некоторое изменение соотношения интенсивности пиков может быть связано с введением активатора Ce^{3+} и со-активатора Gd^{3+} , смещение положения дифракционного пика (420) возможно из-за замещения ионов Y^{3+} большими ионами Gd^{3+} .

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ), катодолюминесценции (КЛ) и возбуждения, энергетический выход излучения люминофоров, цветовые характеристики исследованных люминофоров, кинетика релаксации люминесценции и дисперсия время затухания люминесценции люминофоров серии СДЛ и YAG.

Все исследованные ИАГ люминофоры при возбуждении в области 344 или 455 нм инициируют широкую полосу люминесценции в области 500–650 нм. Положения и формы полос ФЛ исследованных люминофоров одинаковы при возбуждении на 340 нм и 460 нм. Полосы возбуждения на 460 нм всегда шире полосы на 340 нм, интенсивность полосы на 340 нм всегда ниже полосы на 460 нм. Следовательно, требования к спектру излучения чипа в области 460 нм ниже. На рисунке 3 приведены для примера 3D спектры ФЛ и возбуждения люминофора СДЛ3500.

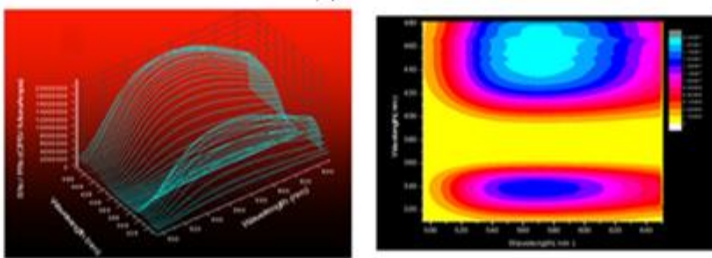


Рисунок 3 — Спектры люминесценции и возбуждения люминофора СДЛ3500 в 3D и градиентном представлении

Спектральные характеристики спектров излучения и возбуждения исследуемых люминофоров: положение максимума и полуширина полосы представлены в таблице 2.

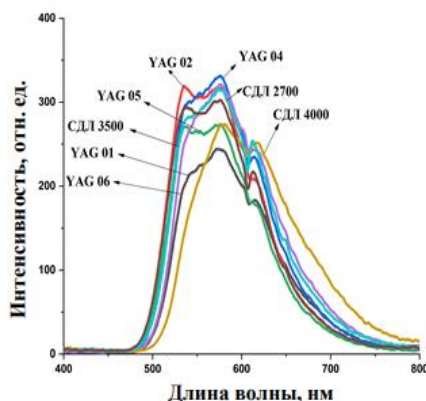


Рисунок 4 — Интегральные спектры КЛ СДЛ 2700, СДЛ 3500, СДЛ 4000 и YAG (01-06) люминофоров

Измеренные спектры КЛ люминофоров представлены на рисунке 4. Сопоставление спектров КЛ и ФЛ позволяет сделать выводы: спектры люминесценции в области 500-800 нм всех люминофоров в основном подобны, но имеют небольшие отличия по положению и форме полос.

Энергетический выход люминесценции люминофора СД является одним из важнейших показателей характеристик люминофора.

Измерение энергетического выхода излучения осуществлялось с использованием

интегрирующей сферы и калиброванного спектрофотометра AvaSpec-ULS3648. Результаты представлены на таблице 3. Из представленных результатов следует, что энергетический выход исследуемых люминофоров находится в пределах 0,331...0,438. При возбуждении люминофоров чипом с $\lambda_{\text{max}} = 447$ нм η в среднем ниже чем с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм. Наблюдаемое различие возможно обусловлено разницей в мощности возбуждения, которая различается в 100 раз.

Таблица 2 - Спектральные характеристики спектров излучения и возбуждения исследуемых люминофоров: положение максимума и полуширина полосы

Наименование люминофора, год выпуска	Характеристики полос люминесценции при возбуждении				Характеристики полос возбуждения в максимумах полос люминесценции			
	$\lambda_{\text{ex}} = 460$ нм		$\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм		В области 340 нм		В области 460 нм	
	$\Delta E, \text{эВ}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$
СДЛ 2700-2015	0,487	585±2	0,489	580±2	0,323	336±2	0,448	460±2
СДЛ 2700-2016	0,487	583±2	0,489	580±2	0,317	336±2	0,450	460±2
СДЛ 3500-2015	0,484	562±2	0,487	558±2	0,309	338±2	0,390	458±2
СДЛ 3500-2016	0,484	560±2	0,487	558±2	0,308	338±2	0,384	458±2
СДЛ 4000-2015	0,485	540±2	0,486	540±2	0,314	340±2	0,353	456±2
СДЛ 4000-2016	0,485	545±2	0,487	545±2	0,310	340±2	0,362	456±2
YAG-01	0,372	561±2	0,372	561±2	-	-	0,489	464±2
YAG-02	0,391	537±2	0,397	537±2	-	-	0,463	465±2
YAG-04	0,387	545±2	0,382	545±2	-	-	0,487	464±2
YAG-05	0,390	545±2	0,382	545±2	-	-	0,488	464±2
YAG-06	0,393	557±2	0,396	557±2	-	-	0,488	465±2

Таблица 3 - Энергетическая эффективность преобразования излучения на 460 нм (173 мкВт/см²) и 447 нм (16730 мкВт/см²) люминофорами

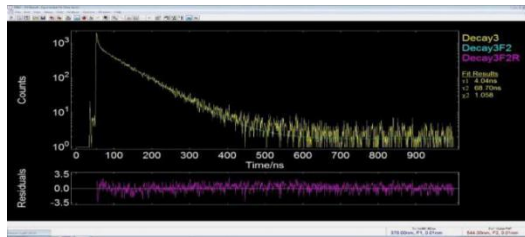
Люминофор	Энергетический выход излучения η при возбуждении	
	$\lambda_{\text{max}} = 460$ нм	$\lambda_{\text{max}} = 447$ нм
СДЛ-2700-2015	0,422	0,331
СДЛ-2700-2016	0,393	0,368
СДЛ-3500-2015	0,438	0,359
СДЛ-3500-2016	0,368	0,345
СДЛ-4000-2015	0,377	0,373
СДЛ-4000-2016	0,404	0,394
YAG-1	-	0,346
YAG-2	-	0,393
YAG-4	-	0,400
YAG-5	-	0,374
YAG-6	-	0,397

Исследование кинетических характеристик затухания люминесценции ИАГ люминофоров позволяет получить информацию о закономерностях затухания люминесценции. Отметим, что кинетические кривые затухания люминесценции во всех люминофорах в наносекундном диапазоне имеют два компонента затухания с

характеристическими временами до 4 нс и до 70 нс. Кривые затухания достаточно хорошо описываются функцией:

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

Для примера на рисунке 5 приведены результаты исследования кинетических кривых затухания люминесценции люминофора СДЛ 4000 разных лет выпуска.



$$\begin{aligned} &\text{СДЛ 4000(2015)} \\ &A=A_1e^{-t/\tau_1} + A_2e^{-t/\tau_2} \\ &\tau_1=2,98, \text{ Rel.\%}=12,69 \\ &\tau_2=61,83, \text{ Rel.\%}=87,31 \\ &t = \tau_1 \times 12,69\% + \tau_2 \times 87,31\% = 54,36 \text{ нс} \end{aligned}$$

Рисунок 5 – Кинетика затухания люминесценции СДЛ 4000 в максимуме полосы

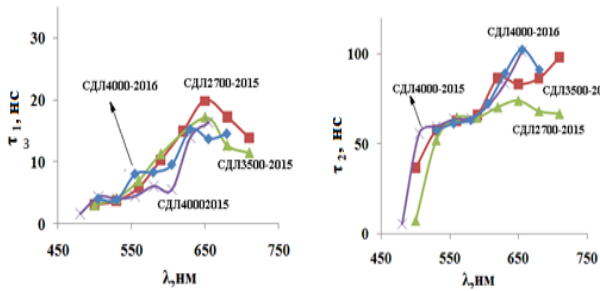


Рисунок 6 – Дисперсия времени затухания люминесценции люминофоров серии СДЛ

характеристические времена короче, чем в длинноволновой области спектра. Различие возможно обусловлено различиям центров свечения.

В четвертой главе представлены разработанные подходы к количественному расчету предельных возможных минимальных потерь энергии возбуждения при преобразовании в люминесценцию люминофором на основе анализа спектров излучений чипа и люминофора.

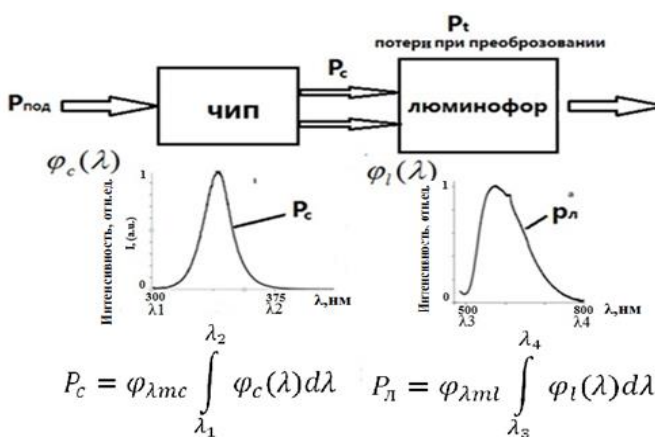


Рисунок 7 - Схема модели расчета потерь энергии возбуждения в люминофоре излучением чипа в области 300-375нм

$$\eta_e = \frac{P_l}{P_c} \quad \text{или} \quad \eta_e = \frac{\varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}; \quad (2)$$

Энергетическая η_e , световая эффективность преобразования η_l излучения возбуждения в видимое люминофором и относительные потери энергии η_t при преобразовании определяются соотношениями:

$$\eta_l = \frac{\Phi_v}{P_c} \text{ или } \eta_l = \frac{683 \cdot \varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}; \quad (3)$$

$$\eta_t = 1 - \eta_e, \Phi_v = 683 \cdot \varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_0}^{\lambda} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

где P_c, P_l, Φ_v – поглощенный люминофором поток излучения чипа и поток люминесценции, световой поток; $\varphi_c(\lambda), \varphi_l(\lambda), \varphi_{\lambda mc}, \varphi_{\lambda ml}$ – относительные и максимальные значения спектральной плотности излучения чипа и люминофора; $v(\lambda)$ относительные значения спектральной световой эффективности излучения; λ_i – пределы интегрирования спектров излучения чипа и люминофора.

Предельно возможные значения преобразования излучения чипа в видимое люминофором достигается при значении квантового выхода преобразования, равном единице. При этом число квантов излучения равно числу квантов возбуждения:

$$1 = \frac{\varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \frac{1}{E_\lambda} d\lambda}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \frac{1}{E_\lambda} d\lambda}, \quad (5)$$

В качестве источников возбуждения используются чипы, генерирующие излучения в области полос возбуждения ИАГ: Се люминофоров на 340 и 460 нм. При $\lambda_b=340$ нм, спектр возбуждения не перекрывается с излучением люминофора в видимой области, тогда

$$\eta_e = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}; \quad (6) \quad \eta_l = \frac{683 \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}. \quad (7)$$

При $\lambda_b=460$ нм, спектр возбуждения перекрывается с излучением люминофора в видимой области, тогда

$$\eta_e = (1 - \tau) \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}; \quad (8)$$

$$\eta_l = (1 - \tau) \cdot 683 \cdot \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda} + \tau \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) v(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}, \quad (9)$$

где τ - коэффициент пропускания излучения чипа люминофором. Эта величина постоянная, т.к. линия излучения чипа много уже ширины полосы возбуждения. Таким образом, по известным спектрам возбуждения и люминесценции можно

найти предельные значения энергетического выхода реакции преобразования излучения чипа в люминесценцию.

С использованием результатов измерений спектров возбуждения и люминесценции исследуемых люминофоров были рассчитаны предельные значения потерь энергии в люминофоре при преобразовании и предельные значения световой отдачи СД. Результаты расчётов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Потери энергии при трансформации в люминофоре и значения предельной световой отдачи СД при возбуждении на 454 и 344 нм

Параметры Люминофор	Возбуждение на 344 нм			Возбуждение на 454 нм		
	η_e	η_t	η_l , [лм/Вт]	η_e	η_t	η_l , [лм/Вт]
СДЛ 2700 (2015)	0,57	0,44	229	0,73	0,27	267
СДЛ 3500 (2015)	0,58	0,42	261	0,76	0,24	327
СДЛ4000 (2015)	0,59	0,40	277	0,76	0,24	349
СДЛ4000 (2016)	0,59	0,41	278	0,76	0,24	350
YAG-1	0,59	0,41	290	0,71	0,29	347
YAG-2	0,61	0,39	300	0,70	0,30	360
YAG-4	0,60	0,40	298	0,69	0,31	357
YAG-5	0,61	0,39	303	0,68	0,32	362
YAG-6	0,59	0,41	285	0,74	0,26	341

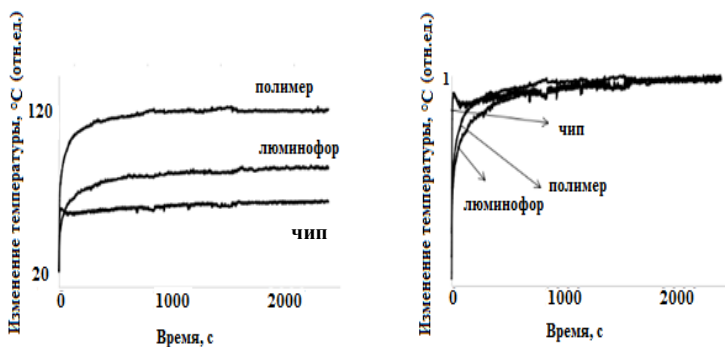


Рисунок 8 – Кинетика изменения температуры образцов со временем при $I = 350$ мА, $t = 40$ минут (слева). Справа – те же, нормированные по максимальной величине

люминофором. Результаты исследования кинетических кривых изменения температуры приведены на рисунке 8.

Обнаружено, что тепловые потери энергии при преобразовании излучения проявляются в изменении кинетики нарастания температуры СД в композите с

Были выполнены качественные экспериментальные исследования нагревания люминофора при преобразовании излучения чипа с помощью тепловизора с портативной телевизионной системой NEC TH-9100. Были проведены измерения изменения температуры полимером и чипа с удалённым

люминофором. СД нагревается быстро чипом и медленнее теплом, выделяемым в люминофоре при преобразовании энергии. Время нарастания температуры СД за счёт выделения энергии при преобразовании при стандартных условиях работы СД превышает 30 минут.

В пятой главе представлены результаты исследования зависимости эффективности преобразования излучения чипа от температуры люминофорами двух различающихся предысторией серий. Разработан и создан экспериментальный стенд (рисунок 9) для исследования температурной зависимости свечения люминофоров. Образец люминофора нагревался до заданной температуры, выдерживался при этой температуре заданное время: 60 минут для серии СДЛ и 200 минут для серии YAG. Измерялся спектр при этой температуре. Затем образец нагревался до следующей температуры за время не более 10-15 минут. После этого производилось по описанной процедуре нагревание и измерение спектра при заданной температуре в диапазоне от 70°C до 200°C.

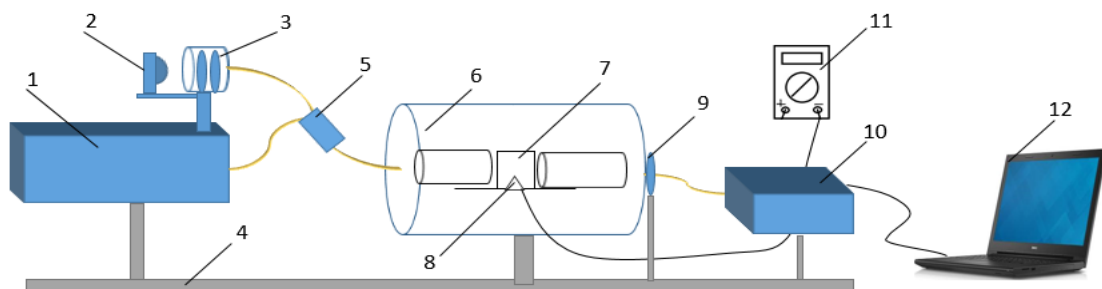


Рисунок 9 – Схема стенда ((1 – лазер, 2 – чип, 3 – телескопическая система, 4 – оптический рельс и стойки крепления (рейтеры), 5 – световод с делителем, 6 – печь, 7 – кювета для люминофора, 8 – термопара, 9 – линза, 10 – спектрофотометр, 11 – мультиметр, 12 – ноутбук)

Как показано на рисунке 10, полоса люминесценции люминофора уменьшается по интенсивности и смещается в красную область с ростом температуры. Зависимость положения максимума полосы от температуры имеет почти линейный характер.

Как следует из представленных результатов, с ростом температуры в диапазоне от 70 до 200 °C во всех исследованных ИАГ люминофорах наблюдается смещение полос люминесценции на 5...10% и увеличение полуширины на 20...30%. Для примера в таблице 5 представлены характеристики полос

люминесценции в люминофоре YAG 06 при разных температурах. Узкая эмиссионная полоса чипа также уменьшает свою интенсивность по мере увеличения температуры выше 100 °С, однако положение пика остается постоянным.

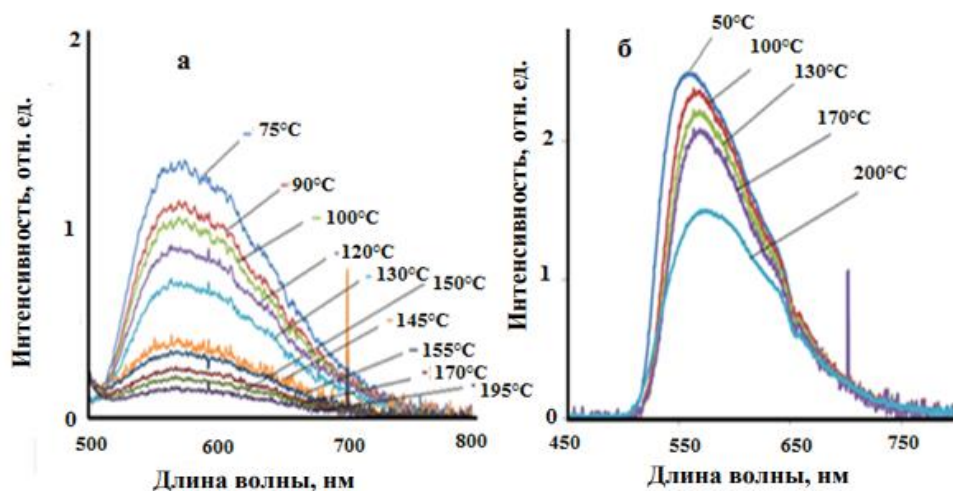


Рисунок 10 – Спектры люминесценции люминофоров СДЛ 2700 (а) и YAG 06 (б), измеренные при разных температурах

Уширение полосы и её смещение с ростом температуры хорошо объясняется в рамках модели конфигурационных кривых.

Были выполнены исследования кинетики затухания интенсивности люминесценции при разных температурах люминофоров серий СДЛ и YAG, различающихся концентрацией Gd^{3+} (в мол. % по шихте): 0,0 в СДЛ 4000; 0,25 в СДЛ 3500; 1,56 в СДЛ 2700; 0,26 в YAG 01; 0,0 в YAG 02-04; 0,12 в YAG 05; 0,57 в YAG 06. Измерения выполнялись следующим образом. Люминофор в кварцевой кювете помещался в печь, нагревался в печи до заданной температуры. После достижения этой температуры на люминофор подавалось излучение чипа. Измерялась интенсивность люминесценции. Затем чип выключался и снова включался для измерения при достижении следующего выбранного времени. Такая процедура повторялась до тех пор, пока интенсивность люминесценции уже не менялась со временем. Измерялась кинетика изменения интенсивности люминесценции со временем за 120 мин в диапазоне температур 50...200 °С. Результаты измерений приведены на рисунке 11 в виде зависимости изменения интенсивности люминесценции со временем при заданной температуре.

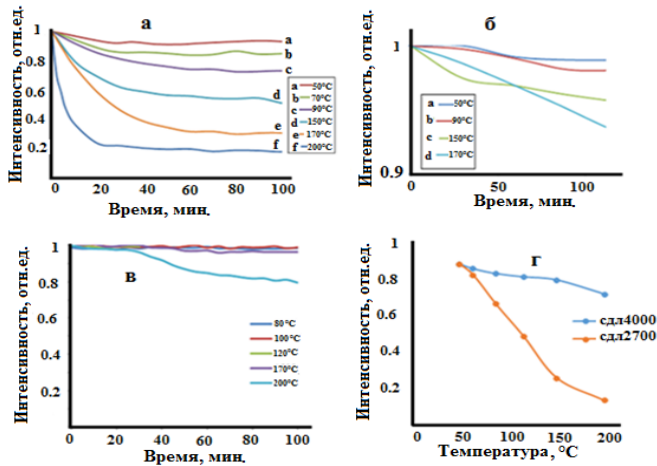


Рисунок 11 – Кинетика тушения люминесценции люминофора СДЛ 2700 (а), СДЛ 3500 (б), СДЛ 4000 (в) при указанных температурах; г – зависимость от температуры предельной остаточной величины интенсивности

Кинетические кривые тушения люминесценции люминофора СДЛ 2700 демонстрируют следующее. В течение 30...40 минут наблюдается спад люминесценции при всех температурах, затем со временем интенсивность люминесценции почти не изменяется.

Кинетика изменения люминесценции люминофора СДЛ 3500 и СДЛ 4000 совершенно иная. Не наблюдается такого же значительного затухания люминесценции как для СДЛ 2700.

Предельная величина спада интенсивности люминесценции люминофора СДЛ 2700 к 100 минутам достигает при 200 °C 85%. Предельная величина спада интенсивности люминесценции люминофоров СДЛ 3500 и СДЛ 4000 при 200 °C достигает лишь 5 и 20% от начальной. Для сопоставления на рисунке 11(г) показана зависимость от температуры предельной остаточной величины интенсивности.

Подобные результаты были получены и при исследованиях кинетики тушения люминесценции люминофоров YAG серии. Вид кинетических кривых затухания люминесценции YAG 06 подобен измеренным для СДЛ 2700. Предельная величина спада и интенсивности люминесценции люминофора YAG 06 при температуре 200 °C равна 95%, в YAG 02 - 32% YAG 04 - 68%. Существенным отличием кинетики тушения люминесценции является время достижения предельной величины спада. Для люминофора YAG серии, это время составляет 200 минут, тогда как в СДЛ 2700 – только 30 минут. Поэтому проведение исследований кинетики затухания в люминофорах серии YAG затруднено. На рисунке 12 приведены результаты измерения кинетики затухания люминесценции люминофоров YAG серии при 200 °C.

Предполагается, что низкая термическая стабильность содержащих Gd люминофоров обусловлено тем, что межионное расстояние Gd-O в гранате больше,

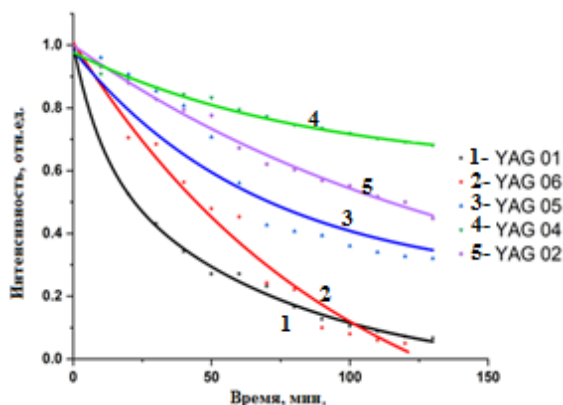


Рисунок 12 – Кинетика тушения люминесценции люминофоров YAG (01-06) при 200 °С

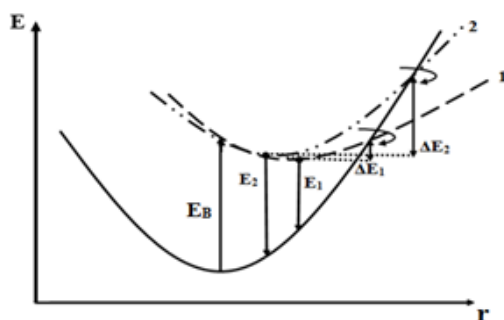


Рисунок 13 – Конфигурационно-координатная диаграмма для ИАГ:Се люминофоров с Gd^{3+} (1) и без Gd^{3+} (2)

кристалле с Gd^{3+} меньше ($\Delta E_1 < \Delta E_2$) из-за того, что межионные расстояния в паре Gd-O меньше, чем в Y-O.

В шестой главе представлена методика оценки величины нагрева люминофора за счёт процессов, протекающих в нём при преобразовании энергии. Для проведения оценки нагрева люминофора был использован описанный выше стенд (рисунок 9) с измененной системой ввода излучения. С ее применением по одному оптоволоконному каналу на люминофор подавалась отдельно излучение возбуждения от лазера, либо от чипа. В стенде чип пространственно располагался далеко от люминофора. Поэтому влияние нагрева люминофора чипом исключалось. Для возбуждения люминесценции использовался азотный лазер NL 100 с $\lambda=337$ нм. Длина волны излучения азотного лазера хорошо соответствует полосе возбуждения исследуемых люминофоров, равной 340 нм. Зондирующим излучателем для излучения динамики изменения люминесценции являлся чип с $\lambda=460$ нм. На рисунке 14 приведено взаимное положение полос

чем у пары Y-O. Мы считаем возможным следующее объяснение наблюдаемого эффекта.

Замещение ионами Gd^{3+} ионов иттрия приводит к искажению конфигурационных кривых уровней центров свечения. Очевидно, изменение формы конфигурационных кривых происходит сильнее в возбуждённом состоянии. Смещается при замещении ионов и положение минимума кривой в возбуждённом состоянии. Тогда конфигурационные кривые для центра свечения, в ближайшем окружении которого есть или нет замещения, можно представить в виде, приведённом на рисунке 13. Величина барьера (ΔE) для температурного тушения в

люминесценции и возбуждения, излучения чипа, лазера. На рисунке 15 – температурные зависимости остаточной интенсивности люминесценции люминофоров.

Процедура исследования кинетики тушения люминесценции при воздействии лазерного излучения подобна описанной в главе 5 для измерений температурных зависимостей. При достижении предельного уровня спада интенсивности при заданной температуре.

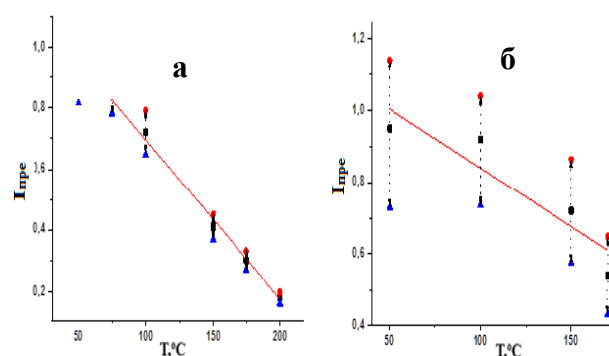
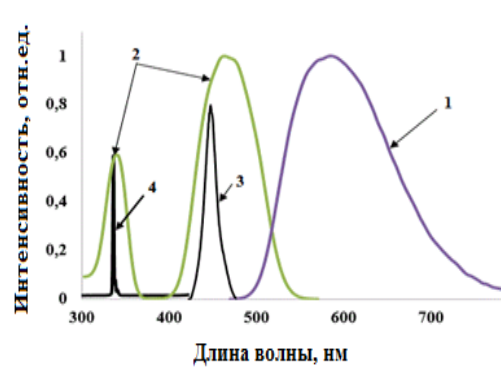


Рисунок 14 – Спектры люминесценции (1), возбуждения (2) люминофора СДЛ2700, излучения чипа (3) и лазера (4) включается лазер. Наблюдается дополнительное снижение интенсивности люминесценции за счет нагревания люминофора при преобразовании излучения. периодически лазер выключался, измерялась интенсивность люминесценции, затем лазер снова включался. Такая процедура выполнялась до тех пор, пока не наступал новый предельный уровень спада, характерный для температуры, обусловленной внешним нагревом и нагревом люминофора при преобразовании энергии. Полученные зависимости излучения интенсивности люминесценции со временем при внешнем нагреве и дополнительном лазерном возбуждении приведены на рисунке 16 и 17.

По величине дополнительного спада люминесценции с использованием приведенных на рисунке 15 зависимостей определялась температура дополнительного нагрева люминофора СДЛ 2700 и YAG 06 при воздействии лазерного излучения.

Проведенными исследованиями установлено, что возбуждение излучением лазера люминофоров приводит к повышению их температуры: на $14 \pm 2^\circ\text{C}$ в

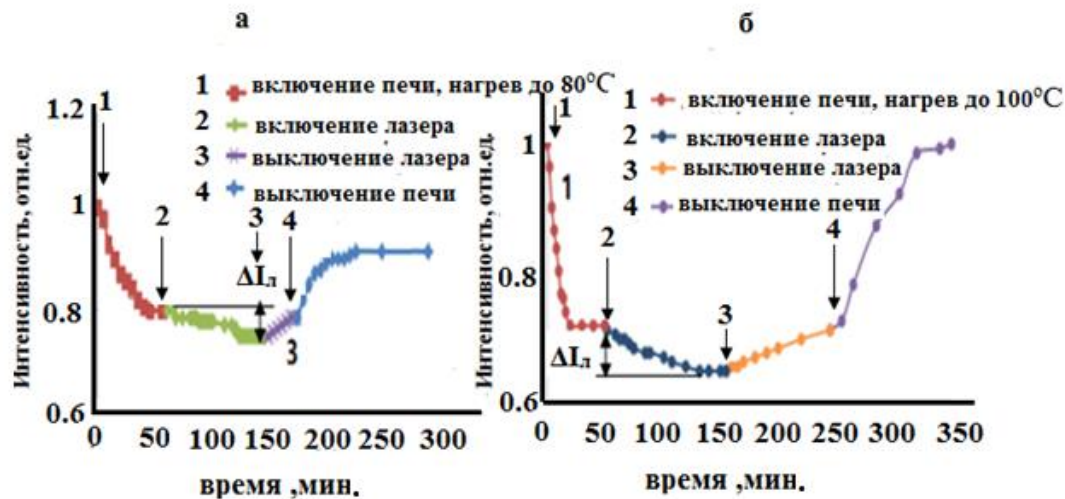
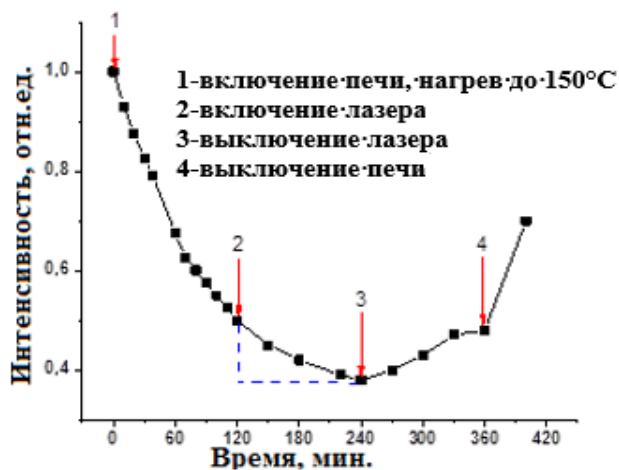


Рисунок 16 – Кинетические кривые изменения интенсивности люминесценции люминофора СДЛ 2700 при нагреве в печи до 80°C (а) и 100°C (б)



излучения лазера

СДЛ2700 и 18 ± 7 °C в YAG 06. Очевидно, крайней мере настолько нагреваются и другие люминофоры при преобразовании излучения. Значения изменения

температуры люминофора за счёт процессов преобразования энергии установлены для конкретных условий: вида и мощности потока возбуждения люминофора, условий теплоотвода, разницы дополнительной температуры

люминофора и окружающей среды. Тем не менее полученные результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что нагрев люминофора за счёт процессов преобразования энергии возбуждения в нём имеет величину не менее 10°C и вносит, соответственно, вклад в тушение люминесценции в СД, дополнительно к передаваемому от чипа.

В заключении обобщены результаты проведенных исследований. Выводы, из которых кратко сформулированы ниже.

Основные выводы.

1. Тепловые потери в люминофоре зависят от взаимного положения спектров излучения чипа и люминофора. В СД с чипом, генерирующем излучение в области 460 нм, для всех исследованных люминофоров СДЛ и YAG серий не менее 27% энергии возбуждения преобразуется в тепло. В СД с чипом, излучающим в области

340 нм в тепло будет преобразоваться не менее 40% энергии возбуждения. При возбуждении излучением в области 240 нм потери энергии на нагрев люминофора достигают 49...56%.

2. Потерями энергии на преобразование спектра определяется физический предел световой отдачи СД. Предельные значения величины световой отдачи белого СД с люминофором на основе ИАГ:Се при возбуждении излучением чипа на 454 нм не могут быть больше 362 Лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – не больше 303 лм/Вт.

3. Предельная величина тушения люминесценции при температурах 70...200 °С выше в люминофорах ИАГГ:Се, т.е. содержащих гадолиний СДЛ 2700, YAG 01, YAG 06. В этих люминофорах при температуре 200 °С остаточная интенсивность люминесценции равна 0,1...0,15 от исходной.

4. Предложена модель, описывающая зависимость температурного тушения люминесценции люминофоров от содержания в них ионов гадолиния, входящих при синтезе замещением ионов иттрия. Предполагается, что конфигурационные кривые для центра свечения, в ближайшем окружении которого есть или нет иона замещения, различаются формой и положением кривых в возбуждённом состоянии.

5. Проведенными исследованиями установлено, что возбуждение люминофоров излучением лазера с $\lambda=337$ нм и плотностью мощности 2 мВт/см² приводит к повышению температуры: на 14 ± 2 °С в СДЛ 2700 и 18 ± 7 °С в YAG 06. Эти оценки могут быть распространены на другие люминофоры подобного типа.

6. Различие в содержании кислорода от 49,43 до 58,26 ат% в исследованных люминофорах, отличающихся высокими люминесцентными свойствами, свидетельствует о существовании высокой степени нестехиометрии в микрокристаллах, вероятности формирования комплексных дефектов, нанодефектов. В пользу этого свидетельствует обнаруженное различие полуширины полос ФЛ в люминофорах двух серий, различающихся предысторией, вне зависимости от их состава.

7. Обнаружена взаимная сложная связь спектров возбуждения и

люминесценции. Например, некоторое изменение положения полосы ФЛ может объясняться тем, что при измерениях использовалось возбуждение с несколько отличающимся спектром.

8. Впервые в кинетике затухания люминесценции люминофоров СДЛ серии при оптическом возбуждении выделен компонент с $\tau_1 \sim 1,5\text{--}4$ нс дополнительно к известному с $\tau_2 \sim 60\text{--}68$ нс.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

1. **Ju Yangyang.** Luminescence Spectrum of Yttrium Aluminum Garnet Based Phosphors with Initiating by Different Sources of Optical Excitation / V.M. Lisitsyn, S.A. Stepanov, H.A. Abdullin, A.T. Tulegenova, Yangyang Ju, V. Kolomin // Key Engineering Materials Submitted. – 2016. – V. 712. – P. 362-366.
2. **Цзюй Янян.** Характеристика фотолюминесценции люминофоров разной предыстории на основе иттрий-алюминиевого граната с Ce, Gd / В.М. Лисицын, Н.П. Сощин, Янян, Цзюй С.А. Степанов, Л.А. Лисицына, А.Т. Тулегенова, Х.А. Абдуллин // Изв. Вуз. Физика. – 2017. – Т.60, №5. -С.106-111.
3. **Ju Yangyang.** Luminescence decay kinetics of yttrium aluminium garnet phosphor at different temperature / Yangyang Ju, V.M. Lisitsyn, N.P. Soschin, S.A. Kruglyakov // Journal of Physics: Conference Series– 2018. – V. 115. – №. 052004.
4. **Ju Yangyang.** Nanodefects in YAG:Ce phosphors / Lisitsyn, V.M., Tulegenova, A.T., Lisitsyna, L.A., Vaganov, V.A., Ju, Yangyang // Journal of Physics: Conference Series – 2018. – V. 115. – №. 052036.
5. **Ju Yangyang.** Photoluminescence Characteristics of YAG:Ce, Gd Based Phosphors with Different Prehistories / V.M. Lisitsyn, N.P. Soschin, Yangyang Ju, A.T. Tulegenova K.A. Abdullin // Russian Physics Journal – 2017. – V. 60. – С. 1268.
6. **Ju Yangyang.** Complex study on photoluminescence properties of YAG:Ce,Gd phosphors / V.M. Lisitsyn, Yangyang Ju, S.A. Stepanov, N.M. Soschin // Journal of Physics: Conference Series– 2017. – V. 830. – №. 012160.
7. **Ju Yangyang.** Dispersion characteristic of photoluminescence decay times of phosphor YAG: Ce, Gd / V.M. Lisitsyn, Yangyang Ju, S.A. Stepanov, N.M. Soschin // Journal of Physics: Conference Series – 2017. – V. 830. – №. 012161.
8. **Ju, Yangyang.** White LEDs with limit luminous efficacy /V. M. Lisitsyn, V. S. Lukash, S. A. Stepanov, Ju Yangyang // AIP Conference Proceedings – 2016. – V. 1698. – P.06-09.
9. **Ju Yangyang.** Losses of energy in phosphor of led at transformation of emission spectrum /Ju Yangyang, V.M. Lisitsyn, V.S. Lukash//2016 International Symposium on Advances in Materials Science (IAMS 2016), Shanghai MATEC Web of Conferences – 2017. V.110. – №. 05023