

Введение

В последние годы интенсивное развитие получила технология источников света, основанная на использовании кристалла синего светодиода (СД) и расположенного над ним желтого люминофора. Однородность цвета и эффективность источников белого света сильно зависят от *пространственного расположения люминофора*. Существует несколько вариантов расположения люминофора внутри источника: *ближнее* и *удаленное*. Основным недостатком источников света с ближним расположением люминофора является поглощение его излучения полупроводниковым кристаллом. Эту проблему можно решить, если люминофор пространственно отделить от полупроводникового кристалла, т.е. создать структуру с удаленным расположением люминофора. Люминофор в этом случае помещают в полимерную матрицу, которую устанавливают в источник света при его окончательной сборке.

Светодиоды с преобразованием длины волны доминируют сегодня на рынке. Их основными преимуществами являются низкая стоимость, высокая световая отдача до 150 лм/Вт [2,3] и простота требуемой схемы управления. Цветовые характеристики системы «синий светодиод-люминофор» определяются следующими параметрами: спектром люминесценции люминофора и синего СД ($\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}465$ нм), содержанием порошка люминофора в полимерном преобразователе спектра (композите) и толщиной l последнего.

Однако данная технология имеет ряд недостатков: во-первых, достаточно трудно точно проконтролировать равномерность нанесения люминофора в технологическом процессе (как следствие, не контролируется цветовая температура); во-вторых, люминофор при нагревании деградирует так же, как и сам светодиод. Один из перспективных подходов к решению этой проблемы - создание новых композиционных материалов, сочетающих в себе ценные свойства матрицы (прозрачность, термическая стойкость,

ударопрочность, электрическая прочность и др.) и люминофора [4–6]. Увеличить эффективность белого светодиода можно путем подбора параметров всех элементов светового прибора: спектра излучения полупроводникового кристалла, спектра возбуждения люминофора, люминесцентных свойств и состава люминофора, физико-химических и оптических свойств полимерной матрицы и рассеивающих добавок.

Одним из важных моментов является совершенствование методов получения композитов на основе люминофора и полимерных материалов, т.к. это затрагивает практически все фотометрические и колориметрические характеристики светодиода. Равномерное диспергирование частиц в полимере и предотвращение их агрегации позволяет увеличить эффективность преобразования за счет доступности практически каждой из частиц люминофора к возбуждающему излучению и увеличению излучающей поверхности люминофорного компонента. Одновременно люминофорный компонент, также выступает в качестве рассеивателя.

1 Обзор литературы

Светодиод — полупроводниковый прибор с электронно-дырочным р - n-переходом, создающий оптическое излучение при пропускании через него электрического тока.

В момент рекомбинации носителей электрического заряда — электронов и дырок, имеющие отрицательный заряд электроны переходят в положительно заряженные ионы кристаллической решетки полупроводника. Рекомбинация может быть излучательной, при этом в момент встречи электрона и дырки выделяется энергия в виде излучения кванта света — фотона.

Самая распространенная конструкция светодиода — традиционный 5 - миллиметровый корпус (рис. 1) [7].

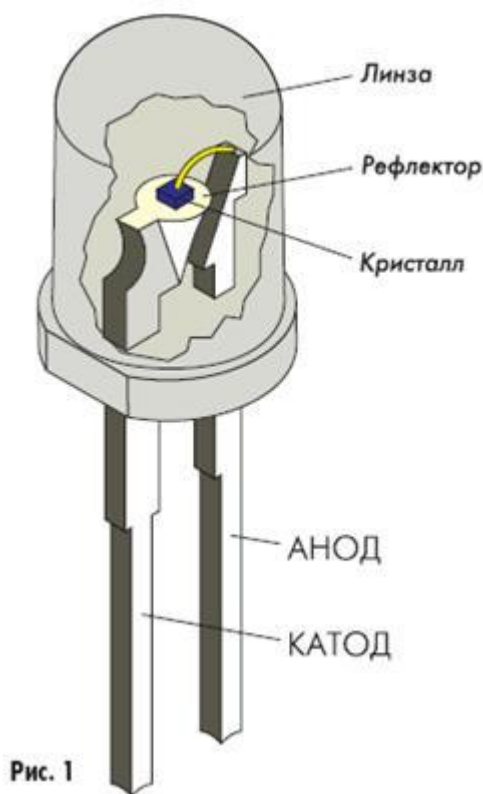


Рис. 1.1 Конструкция индикаторного светодиода

Долгое время развитие светодиодов сдерживалось отсутствием приборов, излучающих в синем диапазоне. Голубые светодиоды можно получить на основе полупроводников с большой шириной запрещенной зоны – карбида кремния, соединений II и IV группы или нитридов элементов III группы.

Первым, еще в 70-х годах, голубой светодиод на основе пленок нитрида галлия на сапфировой подложке удалось получить профессору Жаку Панкову (США). Квантовый выход был достаточен для практики, но срок их службы был ограниченный. В р-области р-п-перехода концентрация дырок была мала, и сопротивление диодов оказалось слишком большим, они быстро перегревались и выходили из строя. Прорыв в изготовлении голубых светодиодов совершил С. Накамура из фирмы NichiaChemical. Первый коммерческий светодиод был сделан в начале 1994 года на основе гетероструктуры InGaN/AlGaN с активным слоем InGaN, легированным Zn. Изобретение синих светодиодов дало возможность получения СИД белого света [7].

1.1 Получение белого света от светодиодов

По мере повышения эффективности светодиодов растет число их возможных применений. Очень интересным направлением, имеющим большое экономическое значение для будущего, являются излучатели дневного света на основе светодиодов для домашнего и промышленного освещения. Светодиоды – монохроматические источники света, однако на их основе можно создавать источники белого света.

Для использования в системах освещения источники должны обладать следующими свойствами: высокой эффективностью, высокой мощностью излучения, хорошей цветопередачей, высокой надежностью, низкой стоимостью производства и безопасностью для окружающей среды.

Поскольку существующим светодиодам присущи все эти свойства, они уже сегодня весьма успешно соперничают с традиционными осветительными приборами – флуоресцентными лампами и лампами накаливания [1].

Существуют две основные концепции для получения белого света от светодиодов – светодиоды с несколькими активными областями и светодиоды с преобразованием длины волны. Светодиоды с несколькими активными областями представляют собой комбинацию из трех и более монохромных светодиодов; чаще всего это комбинация из красного, зеленого и синего светодиодов. При этом могут использоваться как отдельные светодиоды разных цветов, так и 3 - кристальные светодиоды, объединяющие кристаллы синего, красного и зеленого свечения в одном корпусе. Кроме того, меняя интенсивность основных цветов, получается любой цветовой оттенок, что применяется при изготовлении электронных табло.

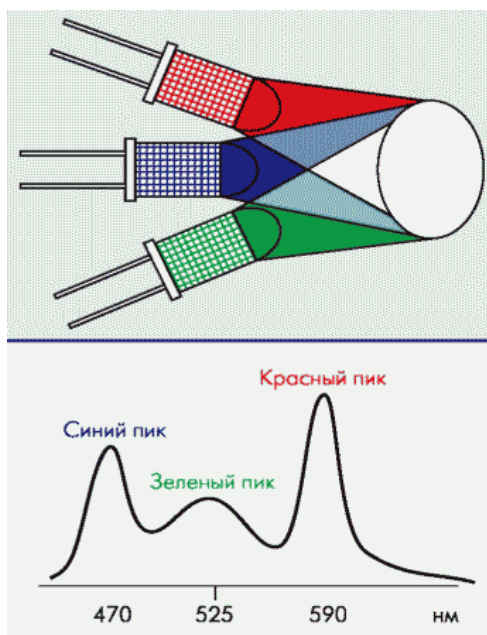


Рис. 1.2. Получение белого света путем смешивания в определенной пропорции излучения красного, зеленого и синего светодиодов.

В светодиодах с преобразованием длины волны в качестве основы используется полупроводниковый кристалл структуры InGaN, излучающий на длине волны 460–470 нм (синий цвет), и нанесенный сверху на

поверхность кристалла люминофор на основе YAG (иттрий-гадолиниевых гранатов, активизированный Ce^{3+}), излучающий в широком диапазоне видимого спектра и имеющий максимум в его желтой части спектра.

Основные два направления создания белых СД с люминофорами: на основе синих СД ($\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}465\text{ нм}$) с желто-зелеными люминофорами, и на основе ультрафиолетовых (и ближних видимых) СД ($\lambda_{\text{max}}=380\text{--}410\text{ нм}$) с несколькими разными люминофорами [8].

На рисунке 3 показано получение белого света с помощью кристалла синего цвета и нанесенного на него слоя желтого люминофора. Человеческий глаз комбинацию такого рода воспринимает как белый цвет [7].

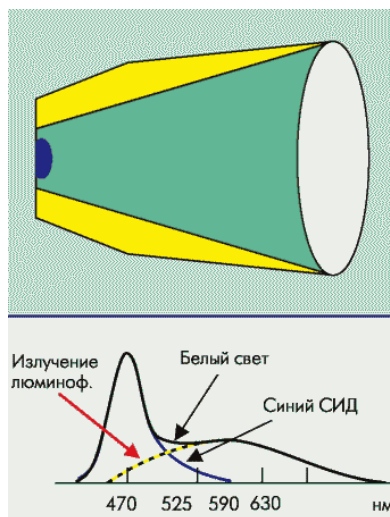


Рис.1. 3. Получение белого света с помощью кристалла синего цвета и нанесенного на него слоя желтого люминофора.

На рисунке 4 показан еще один метод получения белого света – возбуждение 3-слойного люминофора светодиодом ультрафиолетового спектра.

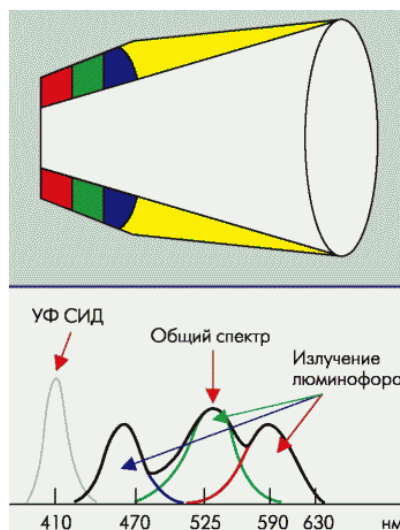


Рис. 1.4. Получение белого света с помощью ультрафиолетового светодиода и RGB-люминофора.

В таких источниках белого света часто используют светодиоды, работающие в ближней УФ (320 – 390 нм) и фиолетовой областях спектра на длинах волн, расположенных близко к краю видимого спектра (390 – 410 нм). Сообщается [9] о полупроводниковых диодах, излучающих свет на длине волны ~ 400 нм и обладающих высокой эффективностью.

Современные люминофоры обладают довольно высокими индексами цветопередачи (60 – 100), что является достоинством светодиодов белого свечения с УФ - накачкой, созданных на их основе. Сообщается [10] о смеси люминофоров, возбуждаемой на длине волны ~ 400 нм, с очень высокими значениями индекса цветопередачи (~ 97). Видимая часть спектра излучения таких белых СД определяется только излучением люминофоров, поскольку накачка производится УФ - излучением кристалла. Поэтому светодиоды белого свечения с УФ - возбуждением отличаются хорошей воспроизводимостью оптических спектров, что свидетельствует о хорошо отработанной технологии.

Основным недостатком светодиодов белого свечения с УФ - накачкой являются сравнительно высокие энергетические потери (сдвиг Стокса) при преобразовании УФ - излучения в белый свет. Поэтому потенциальная

световая отдача таких светодиодов значительно ниже, чем светодиодов белого свечения с возбуждением желтого люминофора при помощи светодиодов синего свечения.

1.2 Сравнение способов получения белого света от светодиодов

У каждого способа есть свои достоинства и недостатки. Светодиоды с несколькими активными областями, конечно, имеют преимущество в КПД потому, что преобразования в люминофоре приводит к потерям энергии, за счет стоксового сдвига между поглощением и излучением. Кроме того технология смешения цветов в принципе позволяет не только получить белый цвет, но и перемещаться по цветовой диаграмме при изменении тока, пропускаемого через разные светодиоды. Этим процессом можно управлять вручную или посредством специальной программы. Таким образом, возможно получать источники света с различными цветовыми температурами. Поэтому RGB - матрицы широко используются в светодинамических системах. Кроме того, большое количество светодиодов в матрице обеспечивает высокий суммарный световой поток и большую осевую силу света. Но световое пятно из-за aberrаций оптической системы имеет неодинаковый цвет в центре и по краям, а главное, в связи с неравномерным отводом тепла нагреваются по-разному, и, соответственно, по-разному изменяется их цвет в процессе старения – суммарные цветовая температура и цвет "плывут" за время эксплуатации. Это неприятное явление достаточно сложно и дорого скомпенсировать.

С другой стороны, светодиоды с преобразованием длины волны доминируют сегодня на рынке. Основными причинами являются низкая стоимость и простота требуемой схемы управления, хорошая цветопередача, а по светоотдаче (до 30 лм/Вт) они уже давно обогнали лампы накаливания (7 – 10 лм/Вт).

Недостатки же таковы: во-первых, достаточно трудно точно проконтролировать равномерность нанесения люминофора

в технологическом процессе (как следствие, не контролируется цветовая температура); во-вторых, люминофор тоже стареет, причем быстрее, чем сам светодиод. Белое светодиодное освещение по RGB - технологии используется в разных областях: многоцветное табло и дисплей; наружная реклама и архитектура. Особенности RGB - светодиодов позволяют производить не только белый свет, но и широкую смесь цветовых оттенков с использованием адресного управления, создавать различные цветовые эффекты. Белый свет, произведенный светодиодами с люминофорами, получил наибольшее распространение в сферах деятельности, напрямую связанных с освещением: от карманных фонариков до головного света автомобилей; от подсветки табличек и дорожных знаков до световых рекламных вывесок и уличного освещения; от сигнальных и навигационных огней до прожекторов. В отличие от RGB - светодиодов, белые светодиоды имеют заданный заранее, в процессе производства, оттенок белого [11-13].

1.3 Материалы для преобразователей длины волны

Преобразователи длины волны создают на основе: *люминофоров, полупроводников и красителей.*

Красители представляют один из типов материалов для создания преобразователей длины волны. В настоящее время выпускают много марок различных красителей. На рисунке 5 показан пример спектров поглощения и излучения одного из них. Квантовый выход многих красителей часто близок к 100%. Однако из-за того, что большинство красителей являются органическими соединениями, долговременная стабильность их характеристик намного ниже, чем у полупроводников и люминофоров.

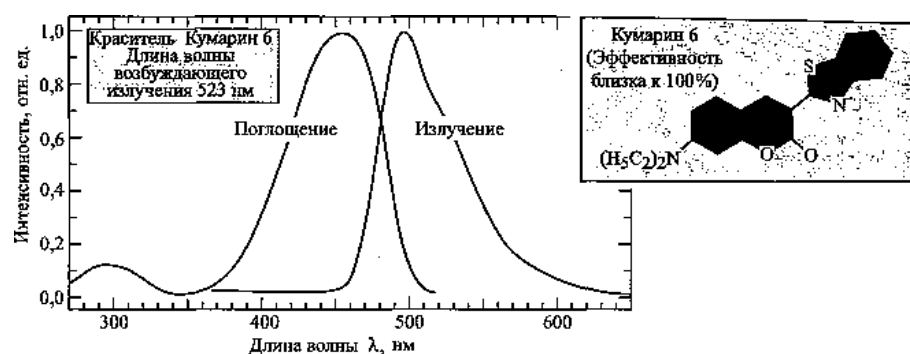


Рис. 1.5 Спектры поглощения и излучения коммерчески выпускаемого красителя Кумарин 6. Химическая структура молекулы красителя

Полупроводники – второй тип материалов, используемых в λ - преобразователях. Полупроводники характеризуются узким спектром излучения с энергетической шириной линий $\sim 2kT$. Ширина спектра излучения полупроводников меньше ширины спектральных линий большинства люминофоров и красителей. Поэтому прецизионные преобразователи длины волны разрабатываются на основе именно полупроводниковых материалов. Как у люминофоров и красителей, внутренний квантовый выход полупроводников может быть близок к 100%. Проблема вывода света в полупроводниковых преобразователях длины волны стоит менее остро, чем в светодиодах, что связано с отсутствием в них контактов, задерживающих излучение [1].

Самыми распространенными материалами, используемыми в преобразователях длины волны, являются *люминофоры*. На рисунке 6 показаны спектры поглощения и излучения промышленно выпускаемых люминофоров. Видно, что люминофоры обладают разделенными по длинам волн максимумами поглощения и излучения. Спектр излучения таких материалов довольно широк, что делает их пригодными для использования в источниках белого света. Люминофоры отличаются высокой стабильностью, их квантовый выход часто близок к 100%. В светодиодах белого свечения чаще всего используется люминофор на основе алюмоиттриевого граната, легированного церием. Сообщалось [14], что уже

существуют легированные церием люминофоры, квантовый выход которых равен 75%.

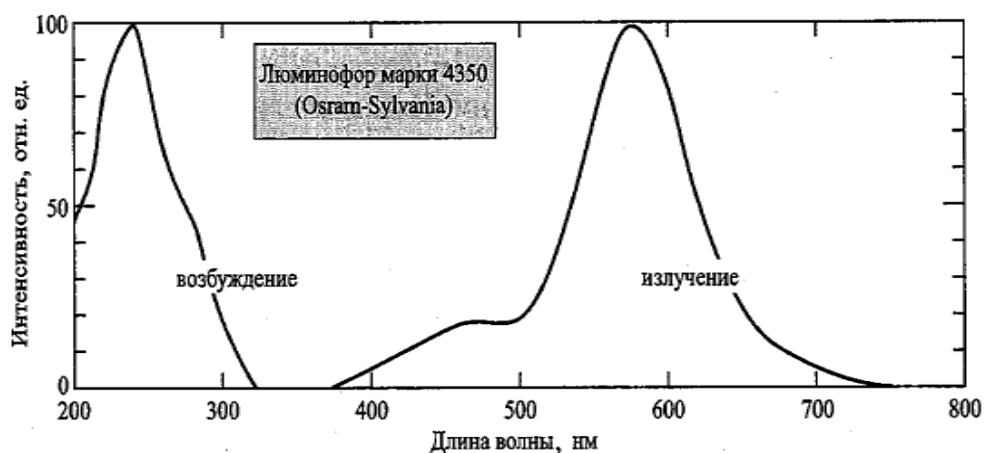


Рис. 1.6 Спектры поглощения и излучения промышленно выпускаемого люминофора, возбуждаемого ртутной лампой с длиной волны излучения 254 нм

1.4 Люминофоры. Пространственное расположение

Люминофор представляет собой порошок с частицами размерами 5 – 15 мкм. Люминофоры состоят из неорганических материалов, легированных оптически активными элементами. Наиболее распространенными основами являются *гранаты*, имеющие химическую формулу: $A_3B_5O_{12}$, где А и В – химические элементы, О – кислород. Среди большой группы гранатов выделяется алюмоиттриевый гранат (YAG) с химической формулой $Y_3Al_5O_{12}$. Люминофоры на основе этого материала называются *YAG - люминофорами*. В качестве оптически активных добавок применяются редкоземельные элементы (РЗЭ), их оксиды и другие соединения. Оптической активностью обладает большинство РЗЭ. Для легирования YAG - люминофоров, применяемых в источниках белого света, чаще всего используется церий.

Недостатком YAG люминофоров является низкий индекс цветопередачи CRI. Современные белые СИД, изготовленные с помощью

синего СИД и желтого люминофора характеризуются величиной CRI 70 – 80. Этого достаточно для использования в системах наружного освещения, но недостаточно для жилых помещений, где CRI должен быть 80 – 90. При частичном замещении атомов Y атомами Gd и атомов Al атомами Ga меняются оптические характеристики YAG-люминофоров. Результирующий химический состав люминофора в таком случае можно описать формулой $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$. На рисунке 7 показаны спектры излучения люминофоров $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, легированных церием при разных значениях x и y [14]. Видно, что добавка гадолиния приводит к сдвигу спектра излучения в длинноволновую сторону, а добавка галлия вызывает сдвиг в противоположном направлении – в сторону коротких волн [1].

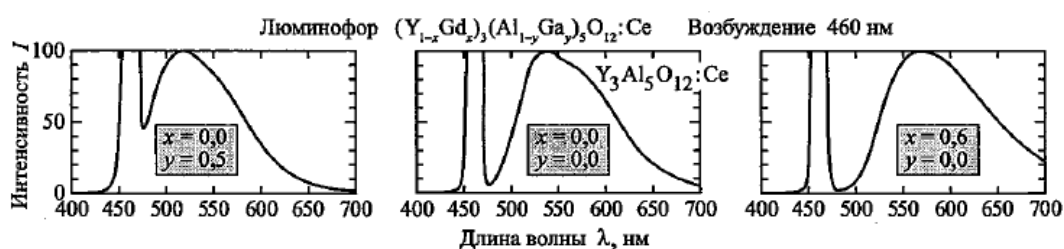


Рис. 1.7 Спектры излучения алюмоиттриевого граната, легированного Се в различных концентрациях (YAG:Ce)

Для источников белого света важной характеристикой является объемная *однородность цвета*. Цветность источника белого света не должна зависеть от направления излучения. Однородности можно добиться введением в эпоксидную смолу *минеральных рассеивающих примесей* [15]. В качестве таких примесей могут использоваться оптически прозрачные вещества, например TiO_2 , CaF_2 , SiO_2 , $CaCO_3$ и $BaSO_4$, показатель преломления которых отличается от показателя преломления смолы. Назначение минеральных добавок заключается в том, чтобы заставить свет отражаться, преломляться и рассеиваться, уравнивая тем самым вероятность распространения света во всех направлениях, что и обеспечивает объемную однородность цвета.

Также для получения однородности цвета необходимо обеспечить такое распределение люминофора, при котором для всех направлений излучения внутри материала длина оптического пути была бы одинаковой [15]. Обзорный анализ построения современных светодиодных светильников показал, что существуют две основные концепции построения светодиодных осветительных приборов: без и с удалением люминофора от излучающей синий свет гетероструктуры [16]. При ближнем расположении люминофор размещается в непосредственной близости от полупроводникового кристалла (рис. 8, а и б). При удаленном расположении люминофор пространственно отделен от кристалла (рис. 8, в).

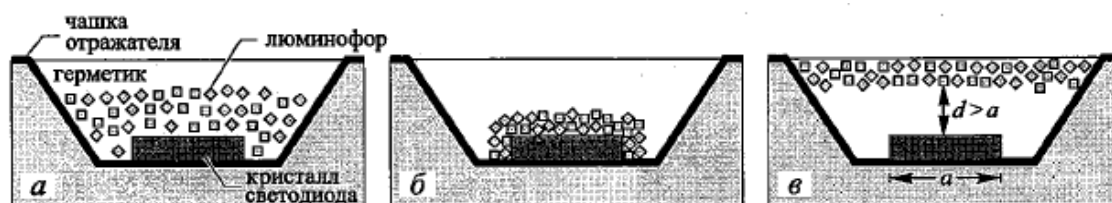


Рис. 1.8 Расположение люминофора

а) ближнее расположение люминофора; б) ближнее конформное; в) удаленное, при котором люминофор и кристалл разделены расстоянием, как минимум превышающим поперечные размеры кристалла

Технология осуществления ближнего расположения люминофора разрабатывалась в Nichia Corporation в течение 1990-х гг. Частицы люминофора растворяются в эпоксидной смоле, которая затем распределяется по чашке отражателя. На частицы люминофора действуют сила тяжести, сила Архимеда и сила трения, которые определяют пространственное распределение люминофора.

На рис. 8,б) показан еще один вариант ближнего расположения – *конформное расположение люминофора*. Такое расположение люминофора позволяет существенно снизить затраты на изготовление источников белого света, поскольку нанесение слоя люминофора происходит в процессе формирования полупроводниковой структуры, а не при сборке лампы. Источники света с конформным расположением люминофора характеризуются малой площадью излучения и высокой яркостью, что делает

их пригодными для использования в различных оптических системах. Основным недостатком источников света с ближним расположением люминофора является поглощение его излучения полупроводниковым кристаллом. Излучение люминофора, направленное в сторону полупроводникового кристалла, может быть поглощено, например, металлическими контактами, покрывающими кристалл, поскольку ни контакты, ни сам кристалл, как правило, не обладают высокой отражающей способностью.

Эту проблему можно решить, если люминофор пространственно отделить от полупроводникового кристалла, т. е. создать структуру с удаленным расположением люминофора [17,18,19]. В структурах с удаленным люминофором существенно снижается вероятность попадания излучения на полупроводниковый кристалл с низкой отражающей способностью. Это объясняется тем, что в таких структурах первичный источник (полупроводниковый кристалл) пространственно удален от вторичного источника (люминофора). Если расстояние между кристаллом и люминофором превышает поперечные размеры кристалла, т. е. $d > a$, как показано на рисунке 8, в), вероятность попадания излучения люминофора на поверхность полупроводника существенно снижается. В результате значительно повышается эффективность таких источников. Моделирование хода лучей и эксперименты с источником, созданным на основе синего светодиода InGaN и люминофора, пространственно удаленного от него, действительно показали увеличение интенсивности излучения люминофора на 75% и 27% соответственно [17, 18].

В США, Европе и России за последние годы (2005 – 2012 гг.) нашла широкое распространение и развитие концепция удалённого люминофора. В настоящее время в обеспечение этой концепции разрабатывается комплекс нормативных документов и ей уделяется пристальное внимание. Многочисленными работами зарубежных исследователей показано, что при этом получается рассеянный свет без слепящего эффекта [2]. В рамках

концепции удалённого люминофора удалось решить следующие проблемы: получить рассеиваемый белый свет с малыми потерями; многократно уменьшить эффект ослепления; повысить эффективность; увеличить эффективность светильника более чем на 150 лм/Вт; повысить надежность и ресурс на 60000 часов. Помимо этого, концепция на базе удаленных люминофоров и вторичной оптики позволяет создать безопасные для глаз и здоровья человека светильники, которые обеспечат комфортные условия освещения среды. Таким образом, роль вторичной оптики играет существенную роль в работе СД источников света.

Для получения теплого белого цвета применяются смеси желтых и красных люминофоров, либо люминофоров с широкополосным спектром излучения. Однако как использование смеси люминофоров, так и дополнительное введение менее эффективного, нежели YAG, красного люминофора приводит к уменьшению эффективности белого СИД. Добавление люминофора красного цвета ведет к снижению световой эффективности: сильный сдвиг Стокса красных люминофоров снижает эффективность источников (при длине волне возбуждения 460 нм и длине волны максимума излучения 655 нм). Более того, хорошо известно, что красные люминофоры, возбуждаемые излучением с длиной волны 460 нм, не очень эффективны. Поэтому, хотя в данном случае цветопередача ламп белого света и была улучшена, это удалось сделать за счет снижения их световой эффективности.

1.5 Эффективность материалов, используемых для преобразования длин волн

Эффективность преобразования коротковолнового излучения в длинноволновое материалом для *преобразования длин волн* (λ - преобразователем) определяется двумя основными факторами: внешним квантовым выходом λ - преобразователя и неизбежными потерями энергии, в процессе преобразования длин волн.

Внешний квантовый выход материала λ - преобразователя:

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{N_{\text{исп.}}}{N_{\text{пог.}}} \quad (1.1)$$

где $N_{\text{исп.}}$ – число фотонов, испускаемых λ - преобразователем во внешнее пространство в секунду, $N_{\text{пог.}}$ – число фотонов, поглощаемых λ – преобразователем в секунду.

Внешний квантовый выход равен произведению *внутреннего квантового выхода* на *коэффициент оптического вывода излучения* материала λ - преобразователя, т. е. $\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{internal}} \cdot \eta_{\text{extraction}}$. Внутренний квантовый выход является характеристикой самого материала, в то время как коэффициент оптического вывода определяется пространственной формой слоев λ - преобразователя. Тонкие слои, как правило, характеризуются высокими коэффициентами оптического вывода излучения, а неоднородные материалы с различными скоплениями частиц обладают низкими коэффициентами $\eta_{\text{extraction}}$, что объясняется перепоглощением излучения, происходящим внутри таких материалов. Поэтому при формировании λ - преобразователей желательно применять тонкие слои.

Потери на преобразование длины волны (иногда называемые *квантовым дефицитом* или *стоксовым смещением*) при превращении фотона с длиной волны λ_1 в фотон с длиной волны λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$) определяются выражением:

$$\Delta E = h\nu_1 - h\nu_2 = \frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} \quad (1.2)$$

Отсюда следует, что эффективность преобразования можно найти при помощи соотношения

$$\eta_{\lambda\text{-conversion}} = \frac{h\nu_1}{h\nu_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (1.3)$$

где λ_1 – длина волны фотона, поглощенного люминофором, λ_2 – длина волны фотона, испущенного люминофором. Потери на преобразование длины волны неизбежны по своей природе, и невозможно создать материал для λ - преобразователя, работающего без потерь.

1.6 Постановка задачи исследования

Широкое развитие получила технология источников света, основанная на использовании кристалла синего светодиода и расположенного над ним полимерного композита, в состав которого входит люминофор. Люминофор выступает в роли преобразователя синего излучения в белое или оттенки других цветов.

Одним из важных моментов является совершенствование методов получения композитов на основе люминофора и полимерных материалов, т.к. это затрагивает практически все фотометрические и колориметрические характеристики светодиода. Равномерное диспергирование люминофора в полимере и предотвращение их агрегации позволяет увеличить эффективность преобразования за счет доступности практически каждой из частиц люминофора к возбуждающему излучению и увеличению излучающей поверхности люминофорного компонента.

Цель работы – исследование люминесцентных характеристик полимерных композитов, предназначенных для преобразования спектра синих светодиодов.

Задачи исследования.

1. Измерить спектрально-кинетические характеристики фотолюминесценции полимерных композитов, приготовленных на основе микр люминофоров ЛЕЙД 560 и ФЛЖ и полупроводникового нанолюминофора CdSe/CdS – ядро/оболочка.
2. Изучить спектральные характеристики стационарной фотолюминесценции системы «синий светодиод – полимерный композит».

3. Выяснить влияние технологии изготовления композитов на фотолюминесценцию системы «синий светодиод – полимерный композит».

2 Методика эксперимента и экспериментальные результаты

2.1 Образцы для исследования

В работе исследовали спектрально-люминесцентные свойства исходных люминофоров ЛЕЙД 560 и ФЛЖ и их композиции с полимером. Все люминофоры изготавливались по одному принципу, отличие составляли небольшие отклонения в составе. Люминофоры представляют собой мелкокристаллический порошок на основе иттрий - алюминиевого граната, активированного ионами Ce^{3+} и Gd^{3+} излучающий в широком диапазоне видимого спектра и имеющий максимум люминесценции в желтой области спектра при фотовозбуждении. В качестве исходного пленкообразующего состава использовали растворы сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (СП ММА-МАК) различной вязкости в органических растворителях. Изучение роли вязкости важно в плане более равномерного распределения в композиции люминофора с разной дисперсностью; чем выше вязкость, тем меньше расслоение/диспергирование композиции за время формирования полимерной пленки композита. Композитный материал в форме полимерных пленок получали методом полива смеси ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК на тщательно очищенные покровные стекла с последующим удалением растворителя (сушка). Концентрация исследуемого люминофора по отношению к раствору сополимера составляла 5, 10, 15, 25 и 35 масс. %. Толщину сформированных пленок изменяли от 20 до 200 мкм.

В данной работе исследованы также люминесцентные свойства квантовых точек (КТ) CdSe/CdS в композиции с различными полимерами.

Нанокристаллы из CdSe, покрытые оболочкой из CdS получены спин-коутингом из растворов.

В качестве полимеров использовали пленкообразующие растворы ($C = 10$ масс. %) полидиметилсилоксана (ПДМС) и СП ММА-МАК в органических растворителях, также содержащих толуол. Концентрация квантовых точек по отношению к растворам полимеров составляла 4,5 мг/мл. Для исследований были сформированы полимерные пленки (слои) различной толщины методом полива смеси дисперсия квантовых точек: полимер на тщательно очищенные покровные стекла с последующим удалением растворителей (сушка) по режиму:

20-110 °C (30 мин), 140 °C (30 мин), 160 °C (20 мин). Толщину (l) сформированных пленок измеряли микрометром: для тонких пленок она составляла в среднем 10 мкм, для толстых – 100 мкм. Для исследований были изготовлены два образца с использованием полимерных матриц различного состава.

Образец №1 приготовлен с использованием полидиметилсилоксана (ПДМС). Элементарное звено этого полимера имеет вид: $[-O-Si(CH_3)_2-O-]_n$. Техническое название – лак кремнийорганический КО-921. Растворителем ПДМС является толуол. У ПДМС хорошая совместимость с дисперсией квантовых точек CdSe/CdS в растворе полистирола в смеси толуол-ксилол.

Образец №2 приготовлен с использованием другой полимерной матрицы: сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (СП ММА-МАК), растворенного в смеси органических растворителей, содержащей 20% толуола.

Образец №3 приготовлен путем осаждения квантовых точек CdSe/CdS при испарении раствора.

2.2 Метод импульсной фотолюминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением

В качестве метода исследования полимерных композитных материалов применялась время-разрешенная фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия. Возбуждение осуществлялось излучением импульсного азотного лазера ($\lambda = 337,1$ нм), работающего с частотой 10 Гц при длительности импульса 10 нс. Время-разрешенная ФЛ измерялась с помощью измерительной системы на основе дифракционного монохроматора МДР-23, ФЭУ-84 и осциллографа Tektronix DPO 3034, связанного с компьютером. Полное временное разрешение системы регистрации составляет ~ 15 нс.

Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению со стационарными методами исследования. Дополнительные аналитические возможности люминесцентного спектрального анализа, проводимого при помощи импульсного спектрометра, возникают благодаря использованию импульсных лазеров, а также возможности извлечения полезной информации о центрах люминесценции из кинетических характеристик затухания свечения. Вид спектра и его эволюция со временем после окончания возбуждения также зависят от технологии выращивания люминофора и их предыстории.

На рисунке 2.1 представлена функциональная блок-схема импульсного спектрометра, который использовался для проведения люминесцентного анализа полимерных композитных материалов. В состав спектрометра входят: азотный лазер, монохроматор МДР-23, фотоумножитель (ФЭУ-84), блок питания ФЭУ, запоминающий осциллограф Tektronix DPO 3034 и компьютер.

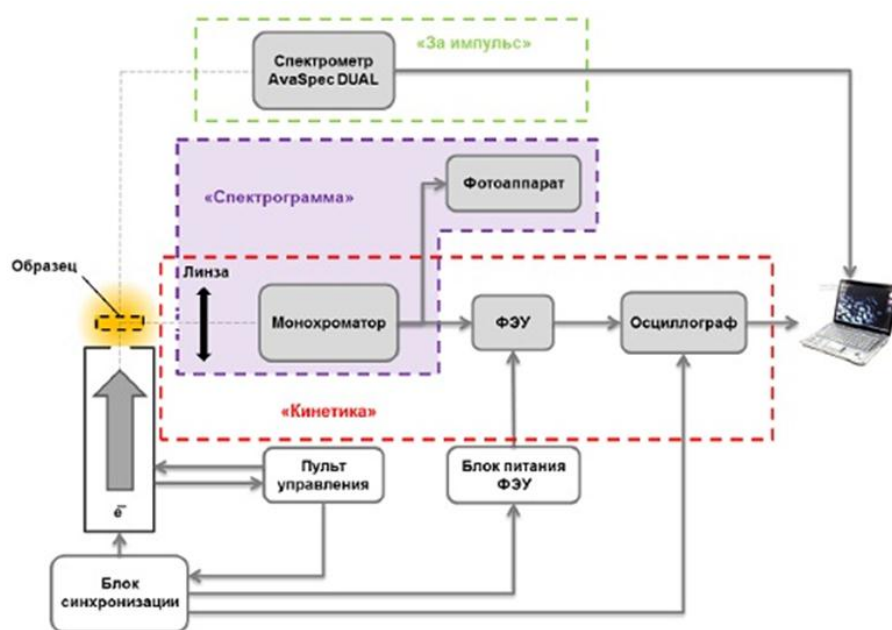


Рис. 2.1 Блок-схема экспериментальной установки.

Технические возможности спектрометра приведены в таблице 1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики импульсного спектрометра на базе азотного лазера NL-100

Спектральная область измерений	300–850нм
Временное разрешение	15нс
Рабочая длина волны лазера	337,1 нм
Частота	10 Гц
Длительность импульса	10 нс
Плотность мощности	$\sim 10^4$ Вт/см ²

Метод импульсной фотолюминесцентной спектроскопии заключается в измерении в широком временном диапазоне (10^{-9} –1 с) спектрально – кинетических характеристик люминесценции исследуемого вещества после возбуждения импульсным лазером. Первичными информационными параметрами, несущими сведения о контролируемом веществе в этом случае являются спектры фотолюминесценции и их характеристики: *положение максимума и полуширина полос, спектральная и интегральная*

интенсивность, энергетический выход, кинетические и пространственные характеристики.

В общем случае, измерение спектров осуществляется последовательным измерением осциллограмм изменения свечения образцов при различных длинах волн после воздействия электронного импульса. Исследуемый образец подвергается интенсивному возбуждению, что сопровождается люминесценцией образца. Излучение образца фокусируется с помощью линзы на входную щель монохроматора МДР-23. Монохроматор выделяет заданную длину волны, полуширина которой определяется обратной линейной дисперсией монохроматора (1,3нм/мм). ФЭУ-84 регистрирует сигнал, который выводится на осциллограф Tektronix DPO 3034 в виде кинетики затухания люминесценции.

2.3 Метод стационарной фотолюминесцентной спектроскопии

Измерения стационарного (без временного разрешения) спектра излучения полимерных композитов проводились с помощью спектрометра AvaSpec-2048 L. Схема измерений приведена на рисунке 2.2.

Измерения осуществлялись «на просвет». То есть при прохождении синего света светодиода (1) сквозь полимерный композит (3), нанесенный тонким слоем (20 - 200) мкм на поверхность стекла, часть излучения светодиода поглощалась люминофором и преобразовывалась в желтую (или красную) полосу люминесценции, а другая часть синего излучения проходила через композит и попадала на приемник - оптоволоконно спектрометра AvaSpec-2048L.

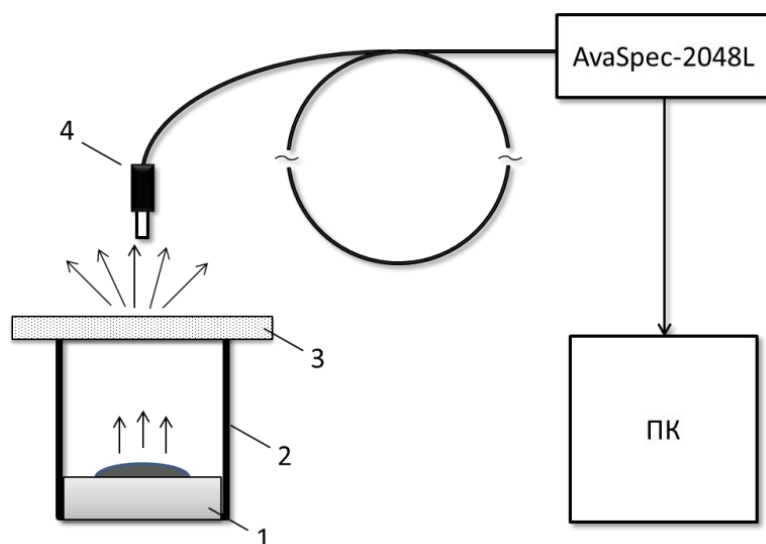


Рис. 2.2 Схема измерения спектров люминесценции системы
«синий светодиод - полимерный композит»
1 - синий СД; 2 – держатель; 3 – композит; 4 – оптоволокно

Пространственное распределение фотолюминесценции микро- и нанолюминофоров в полимерных матрицах регистрировали с помощью микровизора проходящего света μ Vizo-101.

2.4 Спектры и кинетика фотолюминесценции люминофора ЛЕЙД 560 и полимерного композита на его основе

Для выяснения особенностей импульсной фотолюминесценции (ИФЛ) композитов были измерены спектрально-кинетические характеристики порошков люминофора и полимерной пленки как составных частей композитов.

На рис. 2.2 и 2.3 приведены спектр ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560 полученный в момент импульса возбуждения и кинетика затухания свечения люминофора. Видно, что спектр ИФЛ представляет собой широкую полосу с максимумом при $\lambda_m = 540$ нм (ширина на полувысоте FWHM $\sim 0,4$ эВ) с временем затухания $\tau_3 \approx 60$ нс. Увеличение интенсивности ИФЛ в области $\lambda = 340$ нм связано с рассеянным излучением азотного лазера ($\lambda = 337,1$ нм), «хвост» которого распространяется в область 340–345 нм.

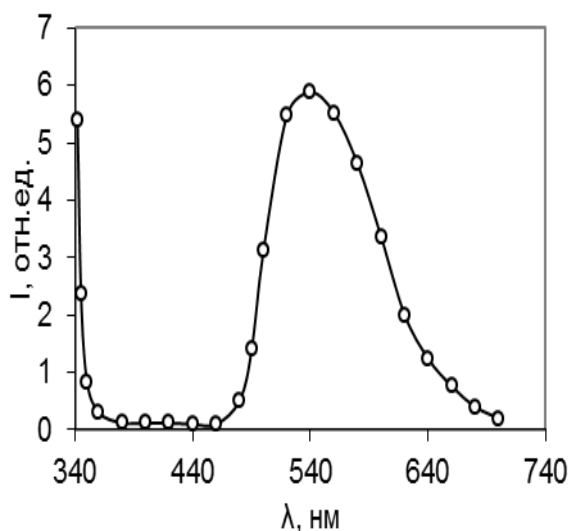


Рис. 2.2 Спектр ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560

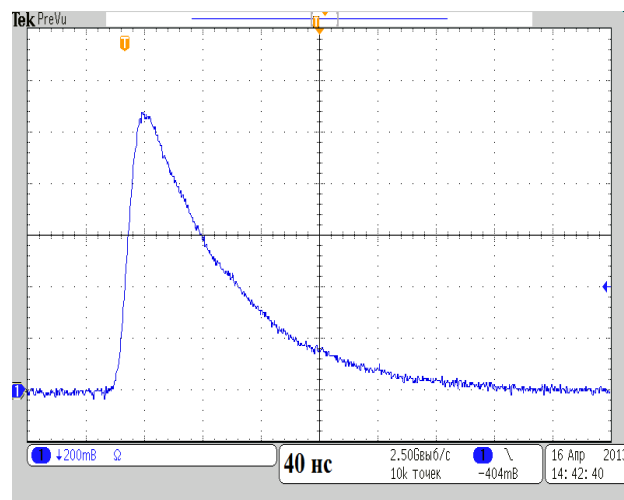


Рис. 2.3. Кинетика затухания ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560 ($\lambda_m = 540$ нм, $\tau_3 \approx 75$ нс)

На рис. 2.4 и рис. 2.5 приведены спектр ИФЛ пленки СП ММА-МАК, полученный в момент импульса возбуждения, и кинетика затухания свечения полимерной пленки.

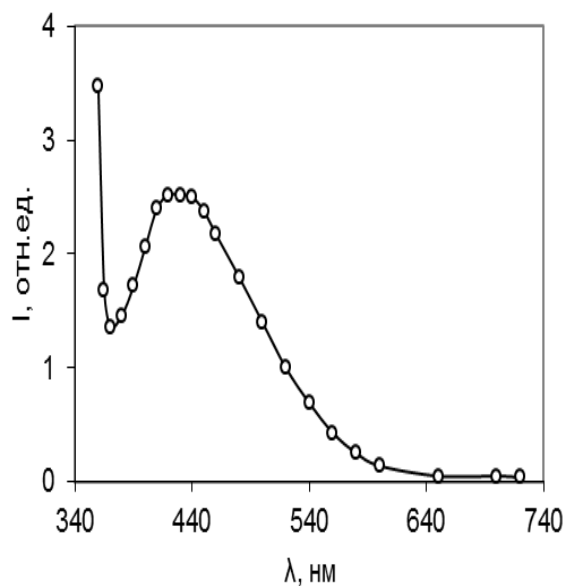


Рис. 2.4. Спектр ИФЛ полимерной пленки СП ММА-МАК

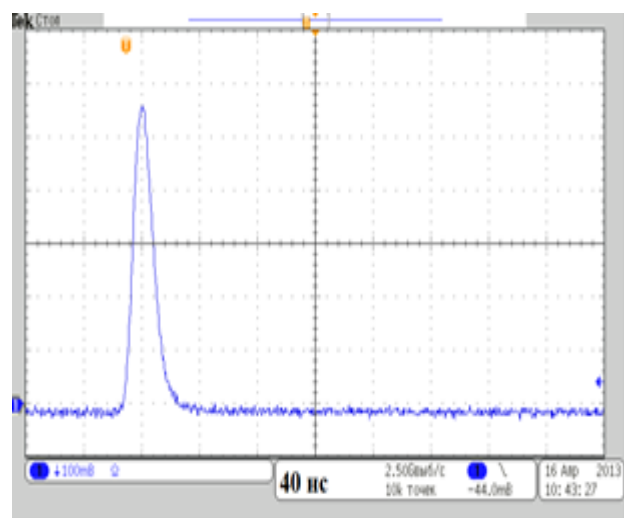


Рис. 2.5. Кинетика затухания ИФЛ полимерной пленки СП ММА-МАК ($\lambda_m = 430$ нм, $\tau_3 \leq 14$ нс, $T = 300$ К)

Видно, что спектр ИФЛ пленки СП ММА-МАК состоит из широкой полосы с максимумом, расположенным в области $\lambda_m = 410\text{--}450$ нм (ширина на полувысоте FWHM $\sim 0,78$ эВ). Длительность этого свечения на полувысоте составляет $t \sim 15$ нс и не превышает временное разрешение импульсного спектрометра. Спектры люминесценции ЛЕЙД 560 в зависимости от содержания в композиции с СП ММА-МАК приведены на рис. 2.6.

Из приведенных рисунков следует, что спектр ИФЛ композита состоит из двух полос: коротковолновой с максимумом в области (410–430) нм, связанной с полимерной пленкой и длинноволновой с максимумом в области (510–540) нм, которая принадлежит люминофору ЛЕЙД 560. Кинетические характеристики ИФЛ люминофора, введенного в полимерную матрицу, идентичны кинетическим характеристикам исходного (порошок) люминофора ЛЕЙД 560, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы на процесс возбуждения люминофора.

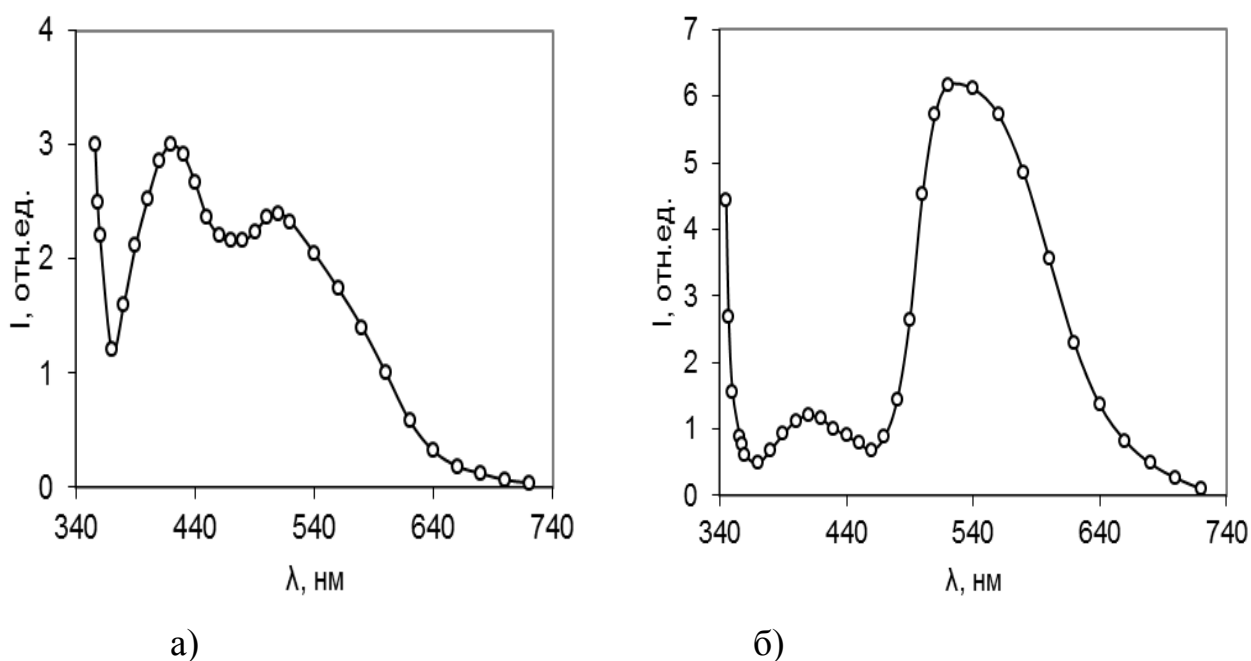


Рис. 2.6 Спектры ИФЛ композитов ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК
а) 1% люминофора; б) 35% люминофора

Изменение интенсивностей полос $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 540$ нм с увеличением содержания люминофора в композите приводит к изменению положения максимумов полос ИФЛ, что связано с наложением близко

расположенных полос люминесценции люминофора и полимера. Зависимости интенсивности ИФЛ композита ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК ($\lambda = 540$ нм) и полимерной пленки ($\lambda = 430$ нм) от содержания люминофора в композите с СП ММА-МАК приведены на рис. 2.7 и 2.8.

Сопоставление спектральных и кинетических характеристик ИФЛ исходных компонентов композита (люминофора ЛЕЙД 560 и СП ММА-МАК) и композита ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК свидетельствует об отсутствии влияния полимера (матрицы) на процесс возбуждения люминофора. С увеличением содержания люминофора в композите до 20 масс. % наблюдается рост интенсивности полосы $\lambda = 540$ нм (рис. 2.7). Замедление роста интенсивности ИФЛ с увеличением содержания люминофора ($C_{\text{ЛЕЙД 560}} > 20$ масс.%), как было отмечено выше, связано с агрегацией частиц люминофора в полимерной матрице.

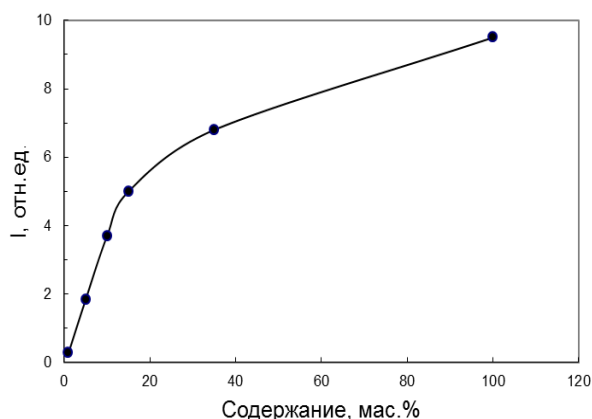


Рис. 2.7. Зависимость интенсивности ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560 ($\lambda = 540$ нм) от его содержания в композиции с СП ММА-МАК

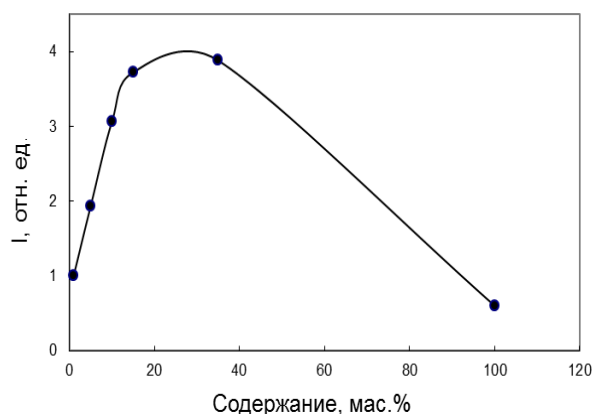


Рис. 2.8. Зависимость интенсивности ИФЛ полимерной пленки ($\lambda = 430$ нм) от содержания люминофора в композиции с СП ММА-МАК

При высоком содержании люминофора в композите коротковолновая полоса полностью поглощается и в спектре люминесценции композита преобладающей является полоса $\lambda = 540$ нм.

Помимо люминофора ЛЕЙД 560 в работе был исследован люминофор ФЛЖ-7. Было выяснено, что по характеру поведения они идентичны

люминофору ЛЕЙД 560, но все же имелись некоторые отличия спектров ФЛ и интенсивностей свечения.

Установлено, что интенсивность ФЛ полимерного композита, получаемого из исходного раствора СП ММА-МАК с ЛЕЙД 560 ($C = 20$ масс.%) существенно возрастала при увеличении вязкости последнего (табл.1).

Таблица 1

Интенсивность ФЛ композиции ЛЕЙД 560:СП ММА-МАК в зависимости от вязкости исходного раствора полимера

Композиция	Кинематическая вязкость (сСт)	$I_{\text{фл}}$, отн. Ед.
ЛЕЙД 560:СП ММА-МАК ($C_{\text{лейд 560}} = 20$ масс.%)	9	17
	33	34
	44	44

Видно, что ее изменение от 9 до 44 сСт приводит к увеличению интенсивности люминесценции примерно в 2,7 раза. Это может быть обусловлено более равномерным распределением люминофора в вязкой среде.

2.5 Спектры и кинетика фотолюминесценции полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS ядро/оболочка

Спектрально-кинетические характеристики импульсной фотолюминесценции (ИФЛ) наночастиц CdSe/CdS, полученных высушиванием из раствора полистирола в смеси толуол-ксилол при возбуждении азотным лазером с длиной волны 337,1 нм приведены на рисунках 2.9-2.10.

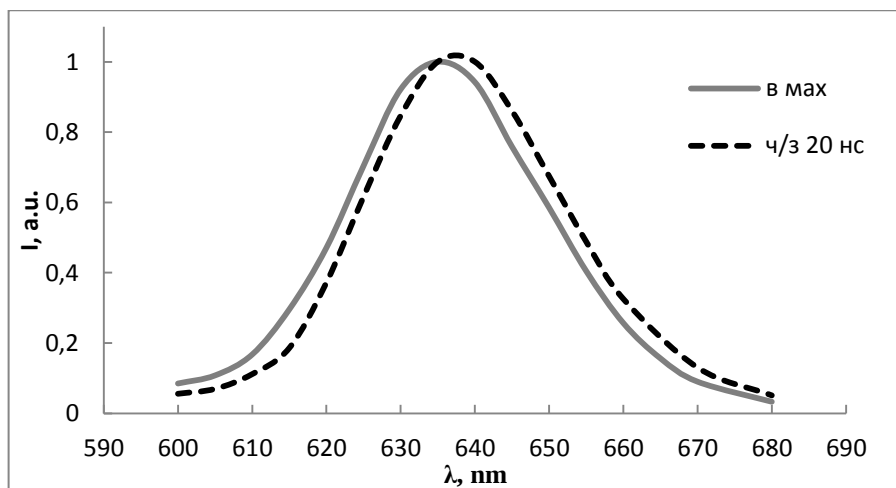


Рис. 2.9 Нормированные спектры ИФЛ квантовых точек CdSe/CdS измеренные в максимуме импульса возбуждения и через 20 нс. Образец №3 на покровном стекле.

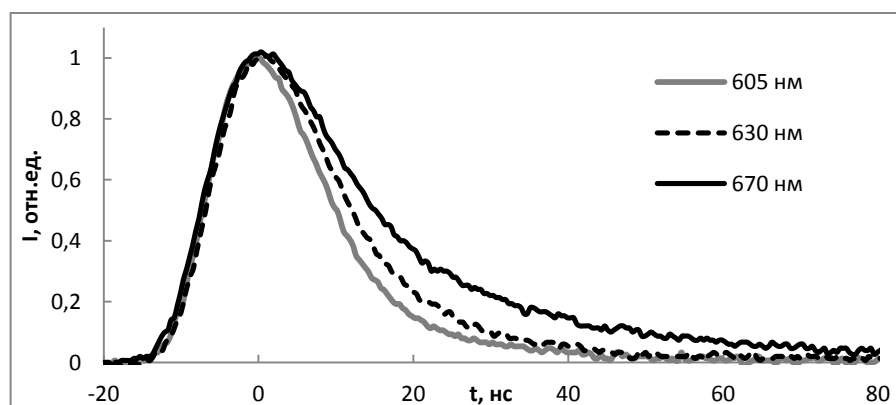


Рис. 2.10 Кинетики затухания ИФЛ квантовых точек CdSe/CdS в различных областях спектра люминесценции. Образец №3 на покровном стекле.

Из рис. 1 видно, что спектр ИФЛ наночастиц CdSe/CdS состоит из полосы с максимумом при $\lambda_m = 635$ нм, длительность свечения на полувысоте импульса люминесценции зависит от длины волны и изменяется в пределах от 18 до 24 нс (см. рис. 2.11).

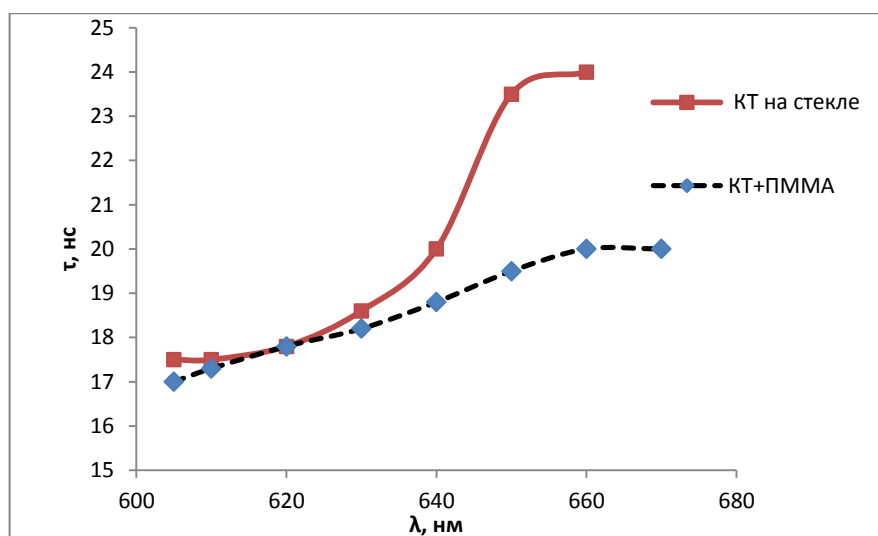


Рис. 2.11 Зависимость длительности ИФЛ полупроводниковых квантовых точек CdSe/CdS на покровном стекле и помещенных в полимерную матрицу ПММА

Спектры ИФЛ наночастиц CdSe/CdS, помещенных в ПММА и на покровном стекле практически идентичны. Длительность свечения наночастиц CdSe/CdS, помещенных в полимерную матрицу ПММА изменяется в пределах от 17 до 20 нс (см. рис. 2.11). Для выяснения причины сдвига спектра ИФЛ наночастиц CdSe/CdS со временем в длинноволновую область спектра и увеличение длительности свечения необходимы дополнительные эксперименты.

Одной из причин этого может быть реабсорбция люминесценции в нанокompозите.

2.6 Спектры люминесценции системы «синий светодиод-люминофор»

В данном разделе исследовались спектры излучения системы «синий светодиод-люминофорный композит» с преобразователями спектра, роль которых выполняли желтые люминофоры ЛЕЙД 560 и ФЛЖ-7 в композиции с сополимером метилметакрилата с метакриловой кислотой (СП

ММА-МАК) и нанокомпозиты с полупроводниковыми квантовыми точками CdSe/CdS. Толщина сформированных пленок изменялась в экспериментах от 20 до 200 мкм, а концентрация люминофора в композите варьировалась в диапазоне 10 - 45 масс. %.

Измерения стационарного спектра фотолюминесценции полимерных композитов при возбуждении излучением синего светодиода проводились с помощью спектрометра AvaSpec-2048 L. Схема измерений приведена на рисунке 2.2. Измерения осуществлялись «на просвет». То есть при прохождении синего света светодиода (1) сквозь полимерный композит (3), нанесенный тонким слоем на поверхность стекла, часть излучения светодиода поглощалась люминофором и преобразовывалась в желтую полосу люминесценции, а другая часть синего излучения проходила через композит и попадала на приемник (оптоволокну) спектрометра AvaSpec-2048L.

Микролюминофоры. На рисунке 2.12 (кривые 1-3), приведены спектры излучения синего светодиода с люминофорным преобразователем спектра, изготовленным из полимера СП ММА-МАК с различной кинематической вязкостью и люминофора ЛЕЙД 560 (20 масс. %), толщиной ~ 20 мкм. Видно, что увеличение концентрации люминофора ЛЕЙД 560 в композите от 10 до 35 и 50 масс. % приводит к изменению соотношения синей и желтой полос, а именно, к росту интенсивности желтой полосы люминесценции.

На рис. 2.13 представлены фотографии пространственного распределения люминофора ЛЕЙД 560 в полимерной матрице СП ММА-МАК, толщиной 20 мкм, полученные в прошедшем свете (а) и в фотолюминесцентных лучах (б) при концентрации люминофора в композите 5%. Видна агломерация частиц люминофора в отдельные скопления.

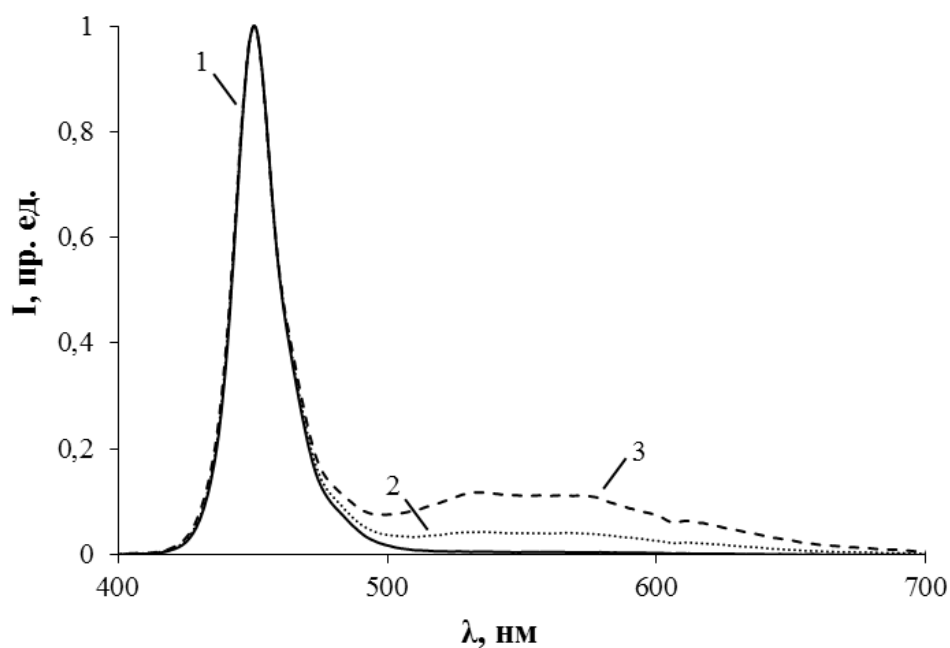


Рис. 2.12 Относительная интенсивность излучения синей и желтой полос излучения системы «синий светодиод-композит» в зависимости от концентрации люминофора ЛЕЙД 560 в композите: 1– $C = 10$; 2 – 35; 3 – 50 масс. %. Толщина полимерных композитов ~ 20 мкм.

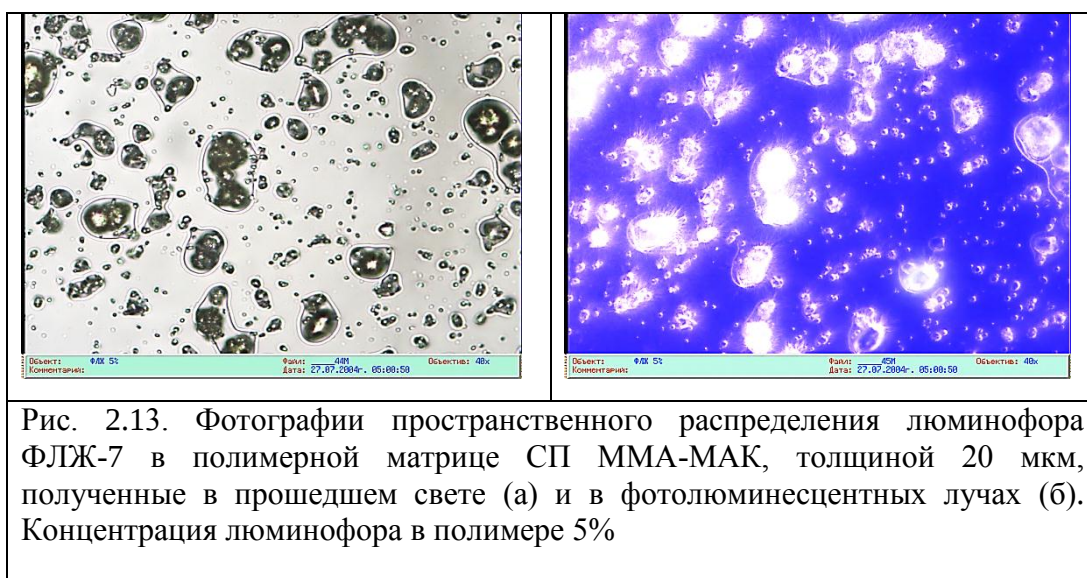


Рис. 2.13. Фотографии пространственного распределения люминофора ФЛЖ-7 в полимерной матрице СП ММА-МАК, толщиной 20 мкм, полученные в прошедшем свете (а) и в фотолюминесцентных лучах (б). Концентрация люминофора в полимере 5%

Этот процесс приводит к увеличению интенсивности прошедшего синего излучения светодиода и уменьшению интенсивности желтой полосы люминесценции.

Анализ приведенных результатов свидетельствует о том, что увеличить интенсивность желтой полосы, по отношению к синей, можно только путем увеличения толщины полимерного композита. Для проверки этого предположения и определения оптимальной толщины преобразователей спектра, были изготовлены композиционные материалы на основе люминофоров ФЛЖ-7 толщиной 100 и 200 мкм. На рисунке 2.14 (кривые 1-4) и 2.15 приведены температурные зависимости интенсивности люминесценции системы «синий светодиод - полимерный композит» с люминофором ФЛЖ-7. Толщина композита составляла 100 мкм.

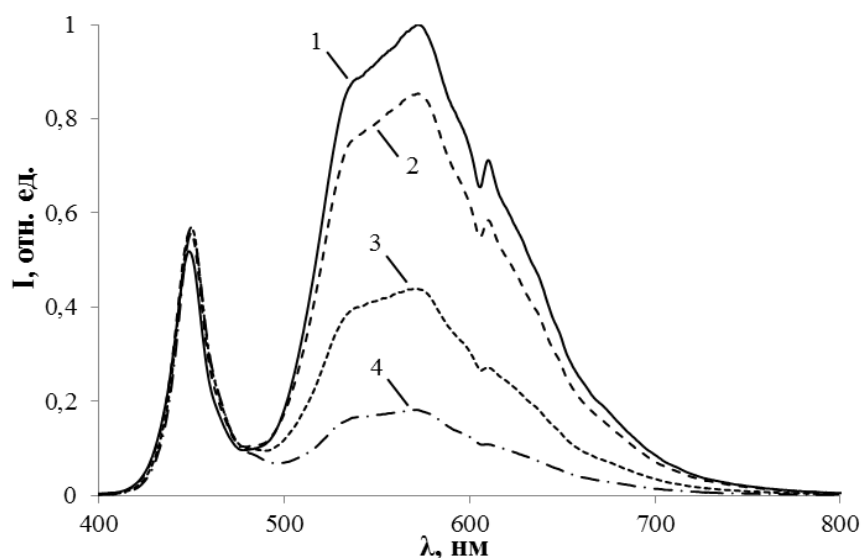


Рис. 2.14 Температурные зависимости интенсивности люминесценции системы «синий светодиод - полимерный композит» с люминофором ФЛЖ-7. Толщина композита 100 мкм, содержание люминофора в композите - 20 масс. %. Температура композита: 1 – 30; 2 – 120; 3 – 237; 4 – 340 °С.

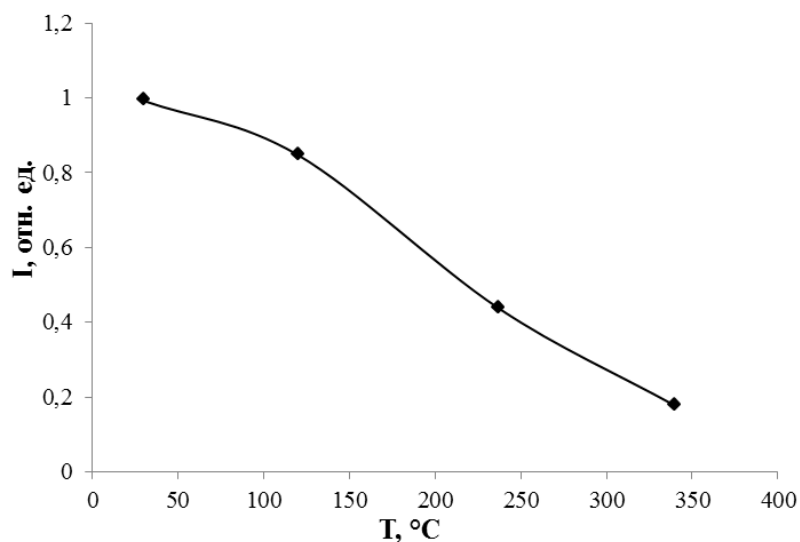


Рис. 2.15 Температурная зависимость интенсивности люминесценции желтой полосы полимерного композита с люминофором ФЛЖ-7
Толщина композита 100 мкм, содержание люминофора 20 масс. %.

На рисунке 2.16 (кривые 1-4), приведены температурные зависимости спектральных характеристик и интенсивности люминесценции системы «синий светодиод - полимерный композит» с люминофором ФЛЖ-7. Толщина композита составляла 200 мкм.

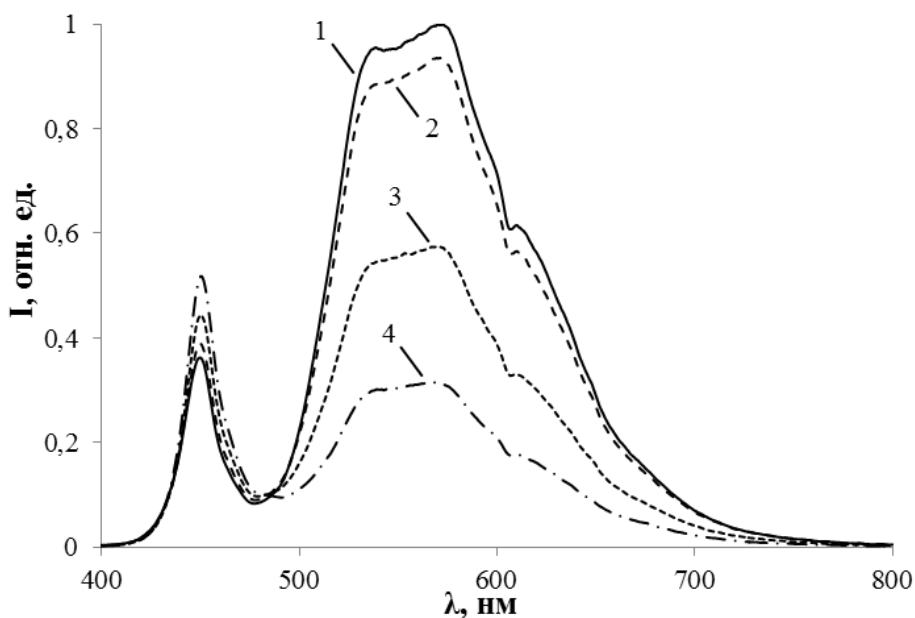
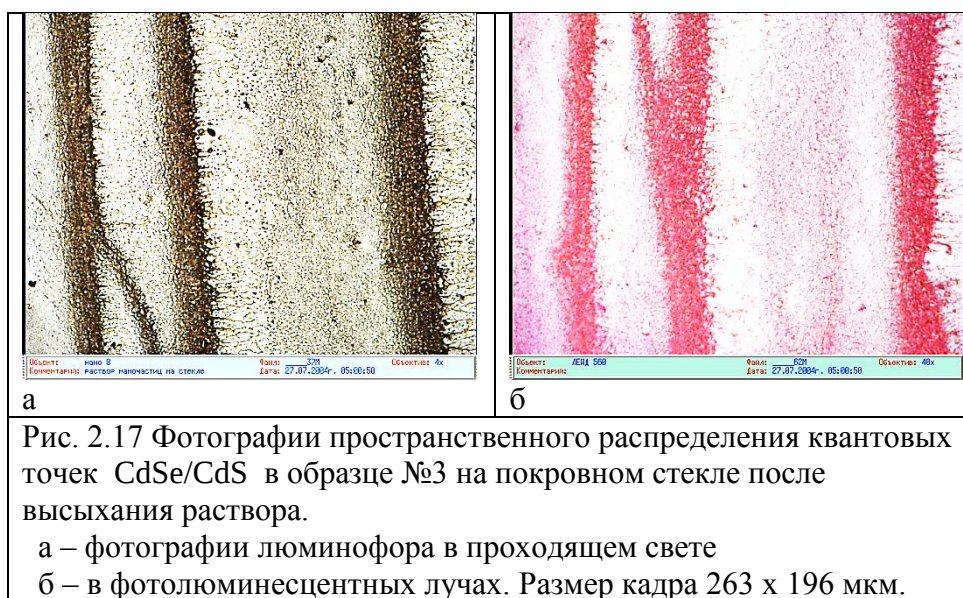


Рис. 2.16 Температурная зависимость интенсивности люминесценции желтой полосы полимерного композита с люминофором ФЛЖ-7
Толщина композита 200 мкм, содержание люминофора 20 масс.%.
Температура композита: 1 – 30; 2 – 115; 3 – 245; 4 – 350 °C.

Видно, что с увеличением толщины композита наблюдается увеличение интенсивности желтой полосы, а с увеличением температуры композита - уменьшение интенсивности желтой полосы люминесценции. При этом интенсивность синей полосы люминесценции полупроводникового кристалла уменьшается незначительно. Таким образом изменять спектральные характеристики системы «синий светодиод - полимерный композит» можно следующими способами:

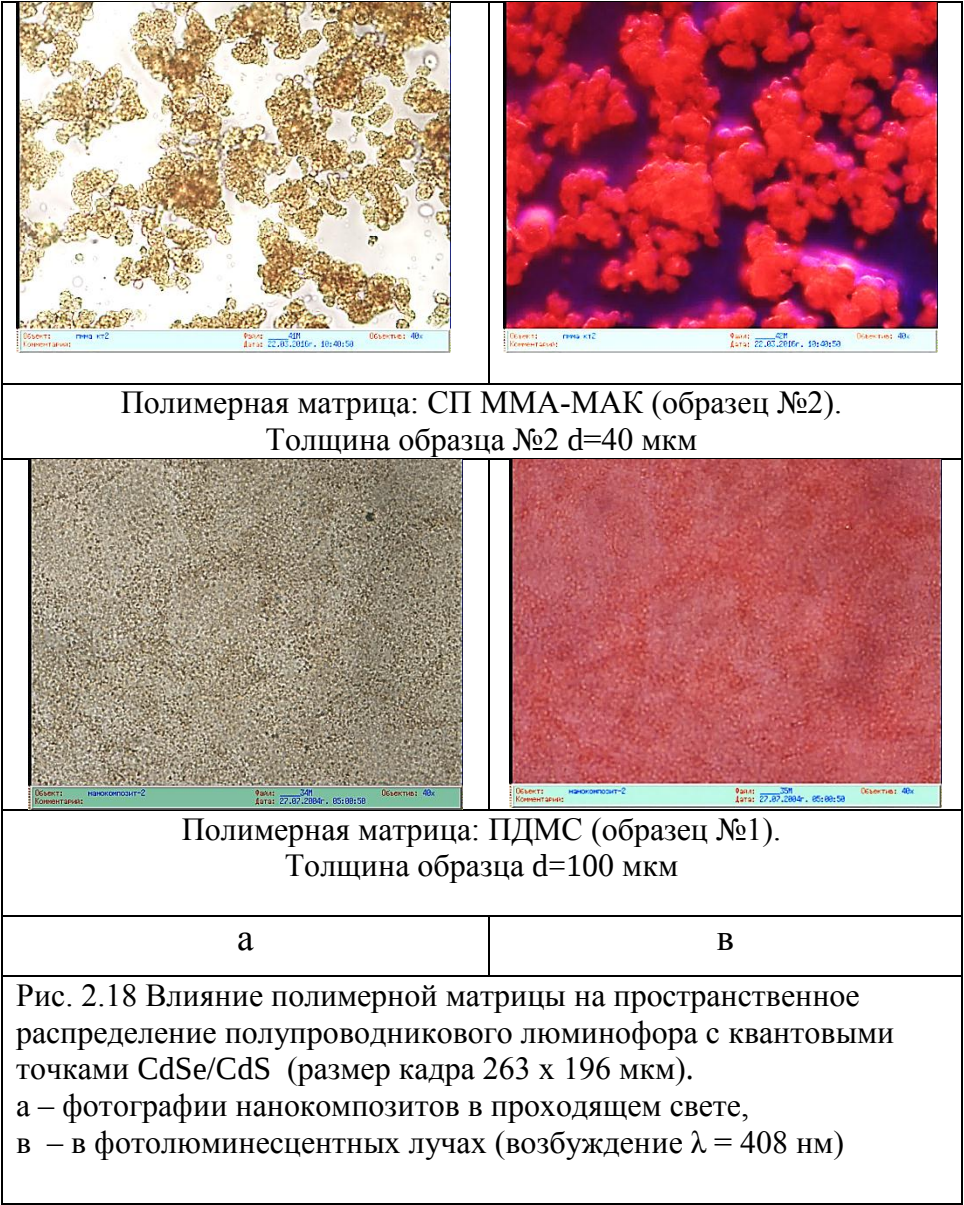
- *изменением содержания люминофора в композите;*
- *изменением толщины композита;*
- *варьированием температуры композита.*

Нанолуминофоры. На рис. 2.17 приведены фотографии пространственного распределения квантовых точек CdSe/CdS на покровном стекле после высыхания раствора. Видно, что после высыхания раствора наблюдается сильно неоднородное распределение люминофора по поверхности покровного стекла (самоорганизация вдоль определенных направлений). Этот эффект не позволяет формировать однородные слои для их использования в λ – преобразователях спектра синего светодиода.

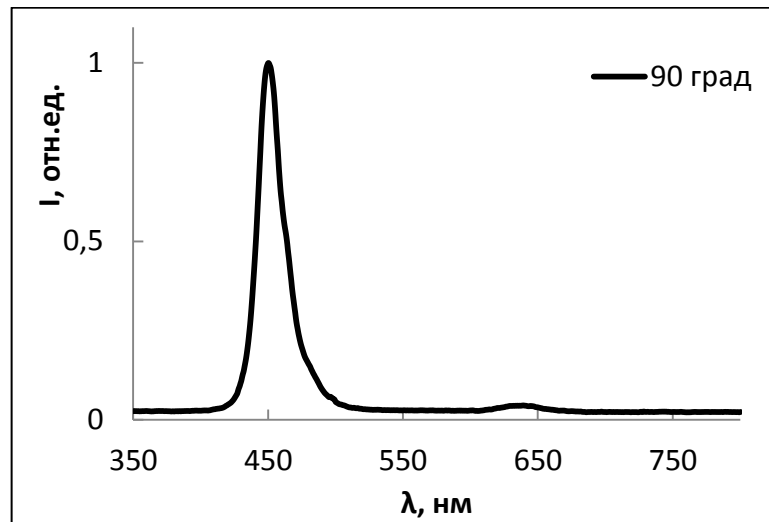


Устранить этот недостаток можно, если внедрить квантовые точки CdSe/CdS в полимерную матрицу. На рис. 2.18 представлены фотографии пространственного распределения квантовых точек в двух полимерных матрицах: СП ММА-МАК (образец №2) и ПДМС (образец №1). Видно, что

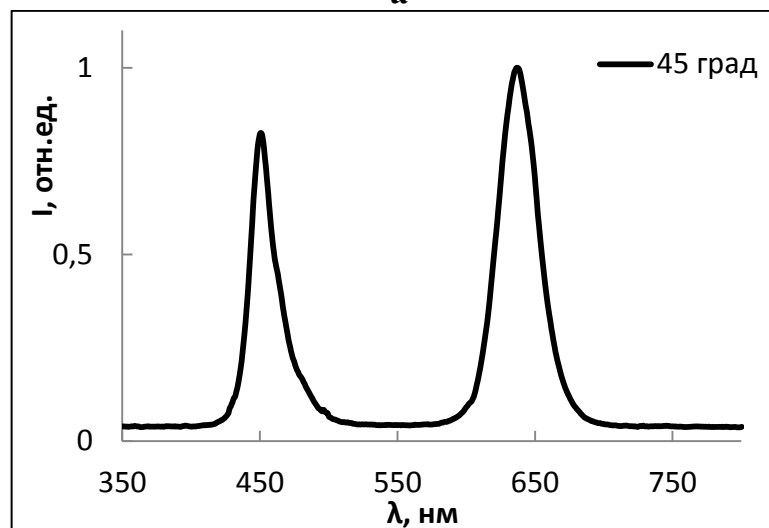
при введении квантовых точек в СП MMA-МАК также наблюдается агрегация люминофора в отдельные агломераты, однако распределение люминофора более однородное по сравнению с образцом №3. И практически однородное распределение частиц нанолюминофора наблюдается при их введении в ПДМС (см. рис. 2.18).



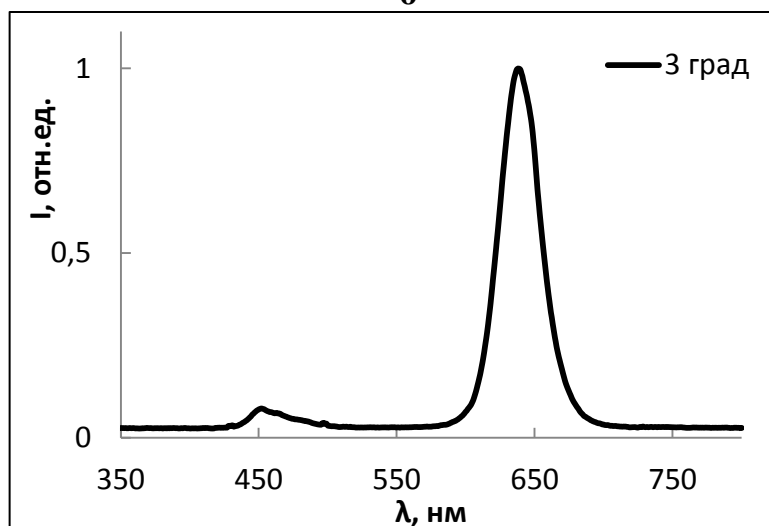
На рисунке 2.19 (кривые а – в), приведены спектры излучения синего светодиода с нанокомпозитным преобразователем спектра, изготовленным из полимера ПДМС и полупроводниковых наночастиц CdSe/CdS толщиной ~ 100 мкм.



а



б



в

Рис2.20. Спектры стационарной фотолюминесценции системы «синий светодиод-нанокомпозит» на основе квантовых точек **CdSe/CdS** внедренных в матрицу ПДМС при разной геометрии регистрации спектра

Видно, что спектральные характеристики системы «синий светодиод – полимерный нанокомпозит» определяются геометрией регистрации спектра фотолюминесценции (углом α между поверхностью образца и приемником излучения).

При регистрации спектра ФЛ под углом $\alpha = 90^0$ к поверхности образца преимущественной в спектре является синяя полоса излучения светодиода. При $\alpha = 45^0$ интенсивности синей полосы СД и красной полосы люминесценции нанокомпозита становятся равными, а при $\alpha \sim 3-5^0$ преимущественной в спектре является «красная» полоса люминесценции квантовых точек CdSe/CdS.

Полученные закономерности можно объяснить следующим образом. При регистрации спектра люминесценции системы «синий светодиод- композит» под углом 90^0 к поверхности нанокомпозита малая толщина образца (100 мкм) и низкая концентрация наночастиц в композите (4,5 мг/мл) приводят к тому, что основная доля синего излучения проходит через образец и не поглощается наночастицами люминофора. При регистрации под малыми углами все большая доля рассеянного в образце синего излучения поглощается наночастицами, что и проявляется в увеличении интенсивности «красной» полосы люминесценции квантовых точек CdSe/CdS с уменьшением угла регистрации излучения.

3 Выводы.

1. В результате проведенных исследований были определены: *оптимальная концентрация микролюминофоров ЛЕЙД 560 и ФЛЖ-7 в композите (25-30 масс. %), толщина композита (100-200 мкм) и оптимальная вязкость полимера ($\eta = 44$ сСт), обеспечивающая равномерное распределение частиц люминофора в полимере и предотвращение их агрегации.*

2. Изучено пространственное распределение и спектрально- кинетические характеристики квантовых точек CdSe/CdS в полимерных матрицах (СП ММА- МАК) и ПДМС . Показано, что тип полимерной матрицы практически не влияет на спектр и кинетику люминесценции квантовых точек CdSe/CdS. Установлено сильное влияние типа полимерной матрицы на агломерацию наночастиц в композите. Однородное распределение квантовых точек наблюдается при их помещении в матрицу ПДМС.