

На правах рукописи



ТУЛЕГЕНОВА АИДА ТУЛЕГЕНКЫЗЫ

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИАГ
ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

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

Официальные оппоненты: **Мартынович Евгений Федорович**
доктор физико-математических наук, профессор, руководитель Иркутского филиала Института лазерной физики СО РАН (г. Иркутск)

Тарасенко Виктор Федотович
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией оптических излучений «Институт сильноточной электроники ТНЦ СО РАН» (г. Томск)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург)

Защита состоится «05» декабря 2018 года в 14:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан «__» октября 2018 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.02 доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник



Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Около 18% всей вырабатываемой электроэнергии в мире расходуется на освещение. Поэтому существует проблема создания эффективных источников света, обеспечивающих высокую световую отдачу. Кроме этого основного требования к источникам света предъявляются и другие требования, не менее важные для потребителя. Источник света должен иметь большой срок службы, генерировать излучение со спектром, который обеспечивает нужную цветопередачу, являться удобным в эксплуатации, его поток должен быть стабильным во времени, без пульсаций и др. Наиболее перспективными источниками в настоящее время являются светодиоды.

Светодиоды, излучающие свет в широком диапазоне видимого излучения «белые СД», появились 20 лет назад. С тех пор значительно улучшались светотехнические характеристики белых СД, быстрыми темпами увеличивалась доля светодиодного освещения. Современные светодиоды уже превосходят по своим характеристикам другие источники света. Световая отдача белых СД достигла 160 лм/Вт при теоретическом пределе – 240 лм/Вт. Для получения «белого» света, то есть света с хорошей цветопередачей, УФ или «синее» излучение чипа преобразуется в видимое люминофором. Значительный резерв в повышении световой отдачи и качественных светотехнических характеристик света сохраняется за люминофорами. Энергетическая эффективность преобразования излучения чипа современным люминофором достигает 0.45 при физическом пределе 0.75. Цветовые характеристики светодиода в основном определяются люминофором.

Наибольшее распространение для использования в светодиодах получили люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (ИАГ:Ce). Синтезом, исследованием, производством этих люминофоров занимаются множество фирм, организаций. Но по мере повышения их качества дальнейшее совершенствование становится все сложнее. К настоящему времени сложилась такая ситуация, что практически исчерпаны все возможности повышения синтеза эффективных люминофоров путем эмпирического подбора

сочетаний исходного сырья, технологических приемов. Существующие представления о процессах в люминофорах при преобразовании УФ излучения в видимое также недостаточны для предсказания направлений совершенствования. Большое количество публикаций, посвященных люминофорам для СД, в основном содержат подробное описание зависимости люминесцентных характеристик синтезированных авторами люминофоров от исходного состава или описанию достигнутых результатов при выбранных технологиях или технологических режимах синтеза. Практически во всех опубликованных работах в качестве основных центров свечения рассматриваются ионы церия, иногда с соактиваторами-ионами РЗ.

Опубликованные результаты исследований зависимостей люминесцентных характеристик от синтезированных разными авторами обычно трудно сопоставимы. Дело в том, что синтез люминофоров производится из материалов с высокими и сильно различающимися температурами плавления: от 2460 °С у Y_2O_3 до 2045 °С у Al_2O_3 . Синтез происходит в экстремальных, трудно контролируемых условиях. Этим объясняется трудность в сопоставлении результатов исследования характеристик люминофоров, синтезированных разными фирмами, недостаточная воспроизводимость результатов синтеза. Соответственно, этим объясняется и трудность в интерпретации результатов исследования. Таким образом, можно полагать, что люминесцентные характеристики люминофоров для СД определяются не только исходным составом компонентов для синтеза, но и технологическими режимами синтеза.

Необходима разработка новых подходов к исследованию люминофоров для СД. Представляется разумным подход, который заключается в сопоставлении результатов исследования люминофоров разных предыстории (разных фирм, разных условий синтеза), но с хорошо известными свойствами конкретных люминофоров: их реальными элементарным составом, структурой, морфологией. В связи с этим нами была поставлена следующая цель исследований.

Целью диссертационной работы является выявление связи люминесцентных свойств промышленных ИАГ:Се люминофоров с их структурными характеристиками: структурой, составом и дефектностью.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Выбрать группу люминофоров на основе ИАГ:Се, синтезированных в известных высоким качеством продукции организациях.
2. Исследовать морфологию и люминесцентные характеристики выбранных люминофоров разной предыстории.
3. Исследовать спектры люминесценции и возбуждения различающихся составом люминофоров стационарными методами.
4. Исследовать структуру люминофоров разной предыстории.
5. Изучить зависимость энергетической эффективности преобразования люминесценции от морфологии, состава, кристаллической структуры люминофоров.
6. Исследовать спектрально-кинетические характеристики УФ люминесценции люминофоров разной предыстории
7. Исследовать спектрально-кинетические характеристики импульсной люминесценции люминофоров разной предыстории
8. Исследовать фотолюминесценцию при воздействии потоков жесткой УФ радиации.
9. Провести анализ полученных результатов и обосновать возможную зонную модель ИАГ кристалла с нанодефектами.

Научная новизна исследования:

1. Показано, что все исследованные 27 типов люминофоров имеют в качестве основной ИАГ фазу, подобную измеренным в кристаллах. Кроме того, во всех люминофорах обнаруживается существование других фаз, таких как $YAlO_3$ (YAP), $Y_4Al_2O_9$ (YAM), корунда. Соотношение этих фаз в микрокристаллах меняется от люминофора к люминофору. Это свидетельствует о том, что микрокристаллы представляют собою сильнодефектную систему.

2. Показано, что исследованные люминофоры, имея в основном одинаковые элементы в своём составе (Y, Al, Ce, O) существенно различаются их соотношением. Это свидетельствует о существовании нестехиометрии в микрокристаллах, больших концентраций собственных дефектов, входящих для компенсации зарядов и упругих напряжений.

3. Показано, что в формировании свойств люминофоров большую роль играют собственные дефекты решетки, входящие для компенсации зарядовых и упругих напряжений в микрокристаллах люминофоров.

4. Установлено, что исследованные люминофоры имеют близкие значения эффективности преобразования излучения возбуждения в люминесценцию, в пределах от 0.35 до 0.42, хотя существенно различаются дефектностью. Высказано предположение о том, что при синтезе люминофоров, сильнодефектных систем, в кристаллах формируются нанодефекты, представляющие собою сложные комплексы, из различных точечных дефектов решётки, в том числе собственных (вакансий, ионов в междоузлии, антидефектов), примесных (активаторов, модификаторов). Эффективность преобразования излучения возбуждения определяется процессами в нанодефекте, но не состоянием микрокристалла в целом. Формирование нанодефектов определяется режимами синтеза.

5. Разработана энергетическая модель структуры люминофора с нанодефектами, в которой совокупность нанодефектов рассматривается как дополнительная структурная фаза в кристалле. Основанием для заключения является то, что спектры возбуждения люминесценции и поглощения в области с $\lambda < 340$ нм являются сплошными, различающимся для разных люминофоров. Показатель поглощения в этой области спектра превышает 10^2 см⁻¹, что свидетельствует о большом количестве этой фазы. Возбуждение люминесценции в области спектра с $\lambda < 340$ нм обусловлено иницированием межзонных переходов в нанодефекте. Энергетическая структура ИАГ:Се кристалла с нанодефектами представляет собою встроенную в зонную схему ИАГ кристалла зонной схемы нанодефектов с центрами свечения в них.

6. Экспериментально показано, что кинетика затухания люминесценции при фото (460 нм)–и катодолюминесценции различаются. В катодолюминесценции кроме короткого с $\tau=60\text{...}100$ нс компонента наблюдается и длительные ~ 1 мкс. Отличие объясняется тем, что при фотовозбуждении возбуждается центр свечения непосредственно. При катодовозбуждении происходит последовательная локализация дырки и электрона в нанодефекте на различных взаимно пространственно разделенных компонентах пары дефектов или узлов.

Научная и практическая значимость работы.

1. Проведены комплексные исследования 27 промышленных ИАГ:Се люминофоров разной предыстории: разных производителей, разных партий выпуска однотипных люминофоров. Были исследованы элементный состав, морфология, рентгеноструктурные и люминесцентные характеристики (спектры люминесценции, возбуждения, энергетический выход, кинетические характеристики затухания) люминофоров. Сопоставлены результаты исследования свойств люминофоров разных предысторий с их люминесцентными характеристиками. Полученная информация представляет собою базу данных об исследованных люминофорах, полезную для дальнейших анализов.

2. Показано сильное влияние технологии синтеза на формирование эффективных ИАГ:Се люминофоров. Недостаточно контролируемые отклонения от оптимальных режимов синтеза могут привести к существенным изменениям люминесцентных свойств.

3. Показано, что имеет место различие элементного состава по глубине микрокристалла. Элементный состав люминофора различен у поверхности и в объеме микрокристалла. Следовательно, излучательные характеристики люминофора должны зависеть от дисперсности его состава.

4. Соотношение полос УФ и видимой люминесценции для всех изученных люминофоров различно. Соотношение полос люминесценции в области 300-700 нм может быть использовано в качестве различительного признака для идентификации.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Излучательные свойства ИАГ:Се люминофора определяются наличием нанодфектов, представляющих собою комплексные дефекты с центрами свечения в них. Нанодфекты формируются в процессе синтеза люминофора.

2. В люминофорах на основе ИАГ:Се излучением в области 200 ... 300 нм и потоками высокоэнергетических электронов возбуждается люминесценция в диапазоне спектра от 250 до 450 нм, дополнительно к основной полосе в области видимого излучения. Соотношение полос УФ и видимой люминесценции для всех изученных люминофоров различно. Соотношение полос люминесценции в области 300-700 нм может быть использовано в качестве различительного признака для идентификации люминофоров.

3. Процессы возбуждения люминесценции в люминофорах с нанодфектами, хорошо описываются в рамках модели в которой совокупность нанодфектов представляется в виде введенной в кристалл люминофора новой фазы с отличающейся пространственной и энергетической структурой.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем – профессором В.М. Лисицыным. Экспериментальные работы, измерения, расчет, были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий кафедры лазерной и световой техники ИФВТ ТПУ и Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ. Обработка, анализ результатов экспериментальных исследований морфологии частиц, фазового состава, кристаллической структуры и спектрально-кинетических, энергетических характеристик люминесценции 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); Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (ВТСНТ) (Томск, 2016, 2017); International Congress on energy Fluxes and Radiation

Effects – EFRE-2016 (Томск, 2016, 2018); XIII Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития отечественной светотехники, электротехники и энергетики» (Саранск, 2017); XV Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов (СНИИ – 2018) (Томск, 2018); XVI Международная молодежная конференция «Люминесценция и лазерная физика» (Бурятия, 2018); The 5th International Conference on Physics of Optical Materials and Devices (iCom), (Igalo, Herceg Novi, Montenegro, 2018)

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в 5 статьях журналах из списка рекомендованных ВАК, 3 статьях в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus.

Исследование выполнялась в рамках проектов: «Разработка люминесцентных наноструктурированных керамик на основе алюмомагниево-цинковой шпинели и кубического диоксида циркония с регулируемыми оптическими характеристиками» по РНФ «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами 2017-2019 годы» (№ 17-13-01233); «Разработка методов синтеза наноструктурированных материалов с люминесцентными свойствами» по грантовому финансированию Комитета науки МОН РК «Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции» (№ AP05130243)

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав основной части диссертационной работы, заключения и списка литератур из 147 наименований. Работа содержит 141 страницы машинописного текста, 43 рисунков и 14 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.

Во **второй главе** «Методика эксперимента. Материалы для исследований» 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 и Спектроскан Макс GF1E с возбуждением рентгеновским излучением. Люминесцентные свойства ИАГ люминофоров были исследованы с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse, Agilent, спектрометра AvaSpec 2048. Фазовый состав и структура изучались с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Энергетический выход был определен как отношение величины потока излучения люминофора к величине потока возбуждения на исследовательском стенде с интегрирующим фотометрическим шаром. Характеристики использованных стандартных приборов соответствовали паспортным. Измерения энергетического выхода преобразования излучения проводились с использованием спектрометра AvaSpec 2048, учитывались при измерениях коэффициенты отражения покрытия шара, люминофора. Энергетический выход эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию определяется соотношением

$$\eta_{\text{э}} = \frac{\Phi_{\text{л}}}{\Phi_{\text{в}}} \quad (1)$$

или

$$\eta_{\text{э}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} n_{\lambda_{\text{КВ.Л}}} \frac{1}{\lambda_{\text{Л}}} d\lambda}{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} n_{\lambda_{\text{КВ.В}}} \frac{1}{\lambda_{\text{В}}} d\lambda}, \quad (2)$$

где $\Phi_{\text{л}}$ и $\Phi_{\text{в}}$ – потоки люминесценции и возбуждения, $n_{\lambda_{\text{КВ.Л}}}$ и $n_{\lambda_{\text{КВ.В}}}$ – спектральные плотности числа квантов при длине волны $\lambda_{\text{л}}$ и $\lambda_{\text{в}}$ в единице времени, $\lambda_1 \dots \lambda_4$ – границы спектров возбуждения и люминесценции.

Интегрирование потоков по спектру обеспечивал спектрометр со встроенной программой. Потоки излучения связаны с измеряемой экспериментально освещенностью внутренней поверхности интегрирующего шара соотношениями:

$$E_{\text{шп}} = \frac{1}{4\pi r^2} \Phi_{\text{в}} \frac{\rho}{1-\rho} \quad (3)$$

$$E_{\text{л}} = \frac{1}{4\pi r^2} \Phi_{\text{л}} \frac{\rho}{1-\rho} \quad (4)$$

Коэффициент отражения ρ внутренней поверхности шара есть величина постоянная в области спектра 420-600 нм.

Для исследований выбраны люминофоры из группы YAG:Ce, синтезированные НПО «Платан» (Москва, РФ), «Billion Light Co., Ltd» (Taipei County, Taiwan), «Fultor Enterprises Co. Ltd» (Dalian, China). Все люминофоры были синтезированы методами твердофазных реакций, различались деталями синтеза, исходным сырьем, концентрациями активатора, наличием гадолиния, входящего замещением иттрия.

В третьей главе «Характеристика образцов для исследования» представлены и обсуждаются результаты исследований элементного состава, морфологии и структуры использованных ИАГ люминофоров. Выполненные с использованием встроенной системы энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа (EDAX) на СЭМ Quanta 3D 200i результаты элементного анализа сведены в таблицу 1.

Все исследованные люминофоры имеют большой разброс по составу. Например, концентрации Y в составе разных образцов изменяются от 2,46 до 17,36 ат.%, Al – от 1,67 до 31,53 ат.%, Gd – от 0 до 19,13 ат.%.

Был проведен также элементный анализ люминофоров с использованием в качестве источника возбуждения рентгеновского излучения (спектрометр «Спектроскан Макс») с энергией 40 кэВ.

Обнаружено различие в составах люминофоров, измеренных при различных способах возбуждения эмиссии. Различие очевидно объясняется разницей в глубине возбуждения частиц люминофора. Глубина пробега электронов в СЭМ не превышает 10 нм. Рентгеновским возбуждением с энергией 40 кэВ инициируется эмиссия из всего объема частиц люминофора, размеры которых имеют обычно величину от 0.1 до 50 мкм. Следовательно, элементный состав исследованных образцов люминофоров различается у поверхности и в объеме. Неоднородность

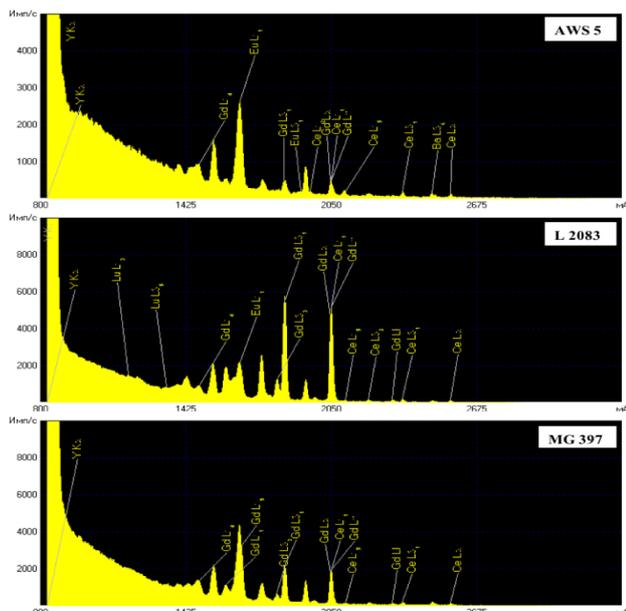


Рисунок 1 – Спектры элементного анализа указанных на рисунке люминофоров

распределения элементов состава по глубине должна сказываться на поглощении энергии возбуждения по глубине и совокупности процессов, обеспечивающих эффективность люминесценции. Пример результатов исследования элементного состава при рентгеновском возбуждении представлен на рисунке 1.

Таблица 1 – Элементный состав исследованных люминофоров

№ люминофора	Люминофор	Y	Al	Ga	O	Gd	Ce
1	СДЛ 5000	17.36	24.75	9.14	48.75		
2	СДЛ 5100	7.39	25.86		57.61	6.99	1.51
3	СДЛ 2345	11.73	5.47		54.26		
4	СДЛ 4100	13.74	31.53		54.73		
5	СДЛ 3000	15.91	21.27	11.78	51.04		
6	СДЛ 3300	8.87	27.60		53.31	10.22	
7	СДЛ 2466	14.36	28.35		53.27	4.02	
8	СДЛ 3400	9.10	27.72		57.57	5.06	0.56
9	СДЛ 2700-2015	2.46	27.79		51.97	17.78	
10	СДЛ 2700-2016	3.49	24.56		52.81	19.13	
11	СДЛ 3500-2015	10.83	27.45		57.28	3.42	1.01
12	СДЛ 3500-2016	11.71	29.94		51.30	6.80	0.25
13	СДЛ 4000-2015	14.71	30.97		49.43	3.02	1.86
14	СДЛ 4000-2016	13.79	26.00		57.32	2.45	0.44
15	MG 633	12.98	27.76		56.69		1.90
16	MG 397	12.46	26.77		60.77		
17	MG 558	12.76	27.78		58.70	0.77	
18	MG 571	12.50	28.27		59.27		
19	MG 562	13.35	27.10		59.55		
20	L 2083	10.46	4.40		45.72		0.27
21	L 2082	10.04	25.25		62.98	1.73	
22	L 2086	11.37	27.97		56.19	4.46	
23	GD 273	9.83	25.54		59.79	4.16	0.68
24	AWS 5	12.32	25.04		61.09		
25	AWB3	6.42	28.18		56.72	7.98	0.70
26	FL 5049	4.61	26.09		54.73	11.66	2.90
27	LEUD 560	10.55	23.73		60.99	3.53	1.20

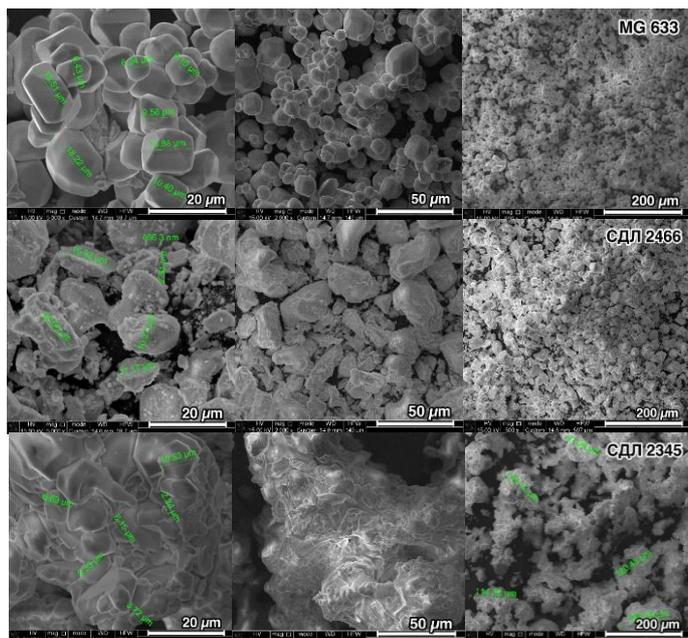


Рисунок 2 – Морфология (СЭМ снимки) некоторых характерных исследуемых люминофоров разных серии

Примеры результатов исследований морфологии люминофоров приведены на рисунке 2.

Морфология различных люминофоров существенно различается. Морфология порошков люминофоров может существенно различаться не только для изготовленных различными фирмами, но и изготовленных по одной технологии в одной фирме (рисунок 2).

Кроме различия в элементном составе, морфологии исследованных люминофоров имеется разница и в структуре микроструктур. Были проведены исследования структуры люминофоров методами рентгеновской дифракции.

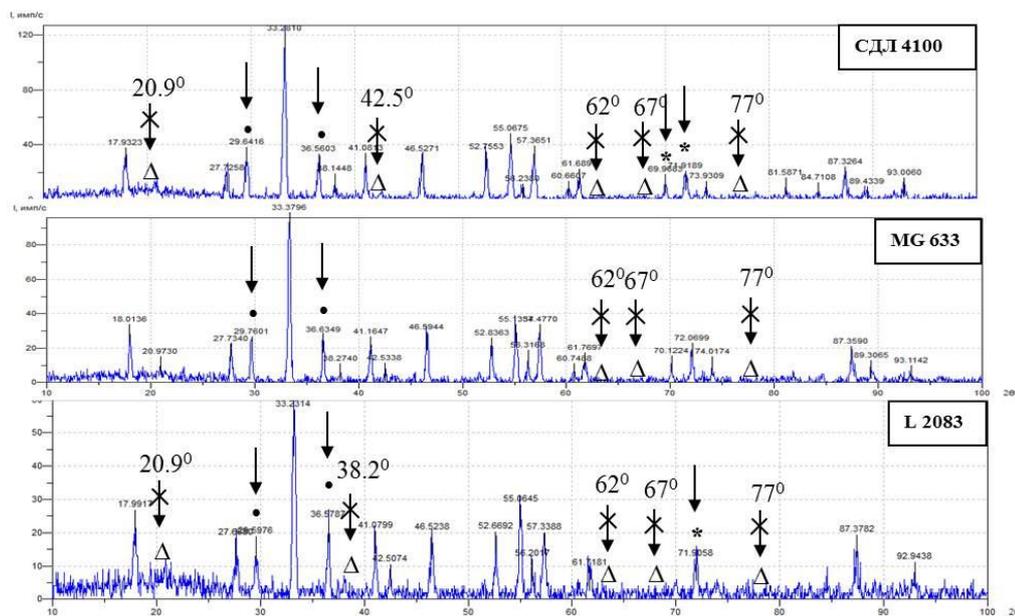


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов люминофоров с разными фазами • – YAM; * – Al_2O_3 ; Δ – YAG (стрелками указаны дополнительные фазы, зачеркнутыми стрелками указаны отсутствующие пики ИАГ кристаллов)

Примеры полученных результатов исследований приведены на рисунке 3. В представленных дифракционных спектрах ИАГ:Се люминофорах (рисунок 3) можно увидеть несколько отличающихся дифракционных пиков, которые не наблюдаются в кристаллической ИАГ фазе. Анализ дифрактограмм показывает наличие фаз $YAlO_3$ (YAP) - перовскитной, Al_2O_3 - корунда и $Y_4Al_2O_9$. Известно, что до температуры 900-1000 °С формируется $Y_4Al_2O_9$ фаза, 1100-1200 °С формируется $YAlO_3$ (YAP) фаза, затем выше 1400 С - 1600 °С фаза - $Y_3Al_5O_{12}$. Наличие дополнительных фаз, соотношения разных фаз в различных люминофорах очевидно обусловлено различием в технологии синтеза исследованных люминофоров. Это заключение представляется разумным. Трудно обеспечить формирование одной основной ИАГ фазы при синтезе многокомпонентных систем с высокой температурой плавления, более 1800 С. Поэтому формирующиеся при синтезе микрокристаллы имеют высокий уровень дефектности.

В четвертой главе «Излучательные свойства люминофоров» представлены экспериментальные результаты исследования спектров ФЛ и возбуждения, кинетики релаксации люминесценции, энергетической эффективности преобразования энергии люминофором, цветовых характеристик, описание возможной модели энергетической структуры ИАГ люминофоров.

Все исследованные люминофоры на основе ИАГ:Се³⁺ при возбуждении в области 340 или 460 нм инициируют интенсивную люминесценцию в области 500–700 нм. Каждому люминофору характерно своё положение и форма полосы люминесценции. Максимумы полос люминесценции во всех исследованных люминофорах приходятся на ~515-560 нм. Полуширины полос люминесценции всех исследованных люминофоров близки, находятся в пределах от 0.400 до 0.471 эВ. На рисунке 4 приведены для примера спектры люминесценции при возбуждении в указанных областях спектра и спектры возбуждения люминесценции некоторых люминофоров.

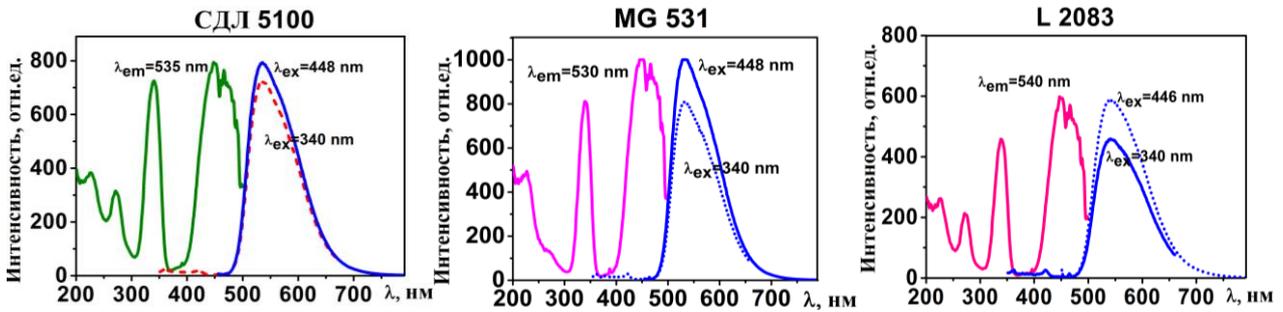


Рисунок 4 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции люминофоров СДЛ 5100, MG 531, L 2083

Люминесценция возбуждается излучением в широкой области спектра от 200 нм до 500 нм (рисунок 4). Во всех исследованных люминофорах в спектре возбуждения наблюдаются две основные полосы возбуждения люминесценции с максимумами в области 340 и 460 нм. Полоса возбуждения с максимумом на 340 нм уже и менее эффективная для возбуждения по сравнению с полосой в области

Таблица 2 – Характеристики спектров люминесценции

№	Люминофор	λ_{max} , нм	ΔE , эВ
1	СДЛ5000	515	0.409
2	СДЛ4100	532	0.403
3	СДЛ 3000	545	0.419
4	СДЛ 1000	532	0.409
5	СД 3300	548	0.471
6	СДЛ3400	546	0.402
7	MG 531	534	0.406
8	MG 633	533	0.416
9	MG-397	540	0.400
10	MG-558	535	0.420
11	MG-571	534	0.397
12	MG-562	534	0.400
13	L 2083	541	0.415
14	L 2082	545	0.400
15	L 2086	545	0.415
16	AWS 5	535	0.415
17	AWB3	565	0.400
18	FL-5049	563	0.398
19	LEUD 560	538	0.416
20	ЕДЛ-5100	515	0.435

460 нм. Пик возбуждения при 460 нм хорошо совпадает с полосой поглощения ИАГ люминофоров и полосой излучения синего на основе InGaN. Полуширины полос возбуждения в области 460 нм почти в 1,3 раза больше, чем полосы в области 340 нм. Результаты экспериментальных исследований позволяют предположить, что возбуждение центров свечения осуществляется в одинаковых условиях. Центры поглощения энергии, необходимой для инициирования люминесценции, для всех люминофоров одинаковы. Различие в полуширинах полос объясняется тем, что с изменением состава люминофора происходит деформация в области центра

поглощения люминесценции.

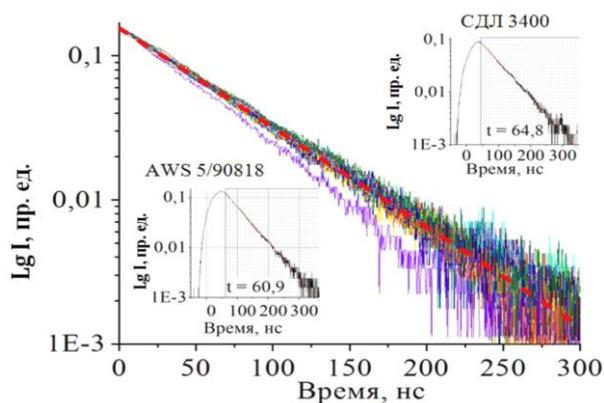


Рисунок 5 – Кинетические кривые затухания фотолюминесценции люминофоров разных серии

Затухает люминесценция в исследованных люминофорах в диапазоне времен до 250 нс в 100 раз по экспоненциальному закону.

Характеристические времена затухания τ всех исследованных люминофоров находятся в пределах 60 - 66 нс (рисунок 5). Люминесценция при фотовозбуждении имеет выраженный

короткоживущий компонент. Во всех люминофорах центры свечения одинаковы, излучение происходит при переходе из одного и того же возбужденного состояния.

В кинетике ИКЛ наблюдается по крайней мере два явно выраженных компонента затухания с $\tau_1 \sim 40 \dots 120$ нс и $\tau_2 \sim 0.5 \dots 1.5$ мкс (рисунок 6). Кинетика удовлетворительно описывается выражением:

$$I = A_1 * e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 * e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (5)$$

Высвеченные светосуммы в коротко- и долговременном компонентах сопоставимы по величине и дают близкие значения вкладов в общую светосумму люминесценции (таблица 3).

Различие кинетики затухания люминесценции при разных способах возбуждения обусловлено тем, что оптическое воздействие приводит к непосредственному возбуждению центров свечения. При воздействии потоков высокоэнергетических электронов энергия радиации передается в основном матрице и затем передается центру свечения.

В сильнодефектных кристаллах, которыми являются ИАГ: Ce^{3+} , имеется много дефектов, которые являются центрами захвата электронных возбуждений. Локализация электронных возбуждений на дефектах завершается их рекомбинацией.

Таблица 3- Характеристики кинетики затухания катодолуминесценции в максимумах полос люминесценции исследованных люминофоров (в скобках после названия люминофора указаны положения полос ИКЛ в спектре люминесценции люминофоров)

Наименование люминофора (положение максимума полосы люминесценции, нм)	A_1	τ_1 , нс	$A_1 \times \tau_1$	A_2	τ_2 , нс	$A_2 \times \tau_2$
СДЛ 5000 (534 nm)	0,926	61,39	56,85	0,031	502,22	15,57
СДЛ 2345	(416 nm)	0,777	32,96	-	-	-
	(585 nm)	0,6318	67,98	-	-	-
СДЛ 4100 (535 nm)	1,886	78	147,11	1,2	1240	1490
СДЛ 3000 (575 nm)	3,47	103,98	360,81	0,630	687,8	433,31
СДЛ 1000 (633 nm)	3,2	75	240	0,2	1092	218
СДЛ 3300 (572 nm)	2,35	105,6	248,16	0,405	1014	410,67
СДЛ 5100 (532 nm)	3,902	70,02	273,22	0,5	1528,8	764,4
СДЛ 2466	(416 nm)	2,59	50,615	-	-	-
	(571 nm)	2,44	72,66	0,072	1445	104,04
СДЛ 2700 (580 nm)	2,28	43,68	99,59	0,288	405,4	116,75
СДЛ 3400 (582 nm)	3,208	128,2	411,26	0,438	1568,1	686,78
СДЛ 4000 (535nm)	2,955	90	270	0,092	1070	980
MG 531(540 nm)	2,71	82,35	223,17	0,206	957,2	197,18
MG 633 (545 nm)	3,71	80,5	298,65	0,39	868,4	338,67
MG 397 (585 nm)	2,67	81,1	216,54	0,26	937,4	243,72
MG 558 (567 nm)	2,49	84	209,16	0,27	1010	272,7
MG 571 (545 nm)	3,273	82	268,38	0,29	925,7	268,45
MG 562 (545 nm)	3,1	82,5	255,75	0,28	941,3	263,56

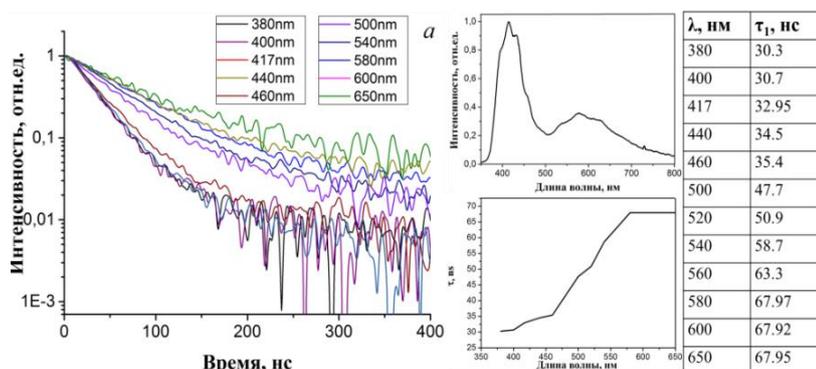


Рисунок 6 – Кинетические кривые затухания люминесценции, интегральный спектр и дисперсия характеристических времен затухания характерного люминофора

Была измерена дисперсия характеристического времени затухания коротковременного компонента для некоторых люминофоров (рисунок 6) С ростом длины волны от 380 до 600 нм в люминофорах может наблюдаться увеличение характеристического времени

затухания люминесценции от 30 до 70 нс. Это означает, что люминесценция в пределах изученного спектра может быть обусловлена либо разными центрами свечения, либо различными переходами в центре свечения.

Энергетическая эффективность преобразования излучения чипа в люминесценцию является основной светотехнической характеристикой люминофоров для светодиодов.

Результаты измерения энергетической эффективности наиболее характерных из исследованных люминофоров разных фирм и люминофоров серии СДЛ 2700, 3500, 4000 – 2015/2016 гг. разных лет изготовления приведены в таблице 4. В таблице представлены также основные характеристики люминофора: элементный состав, морфология.

Таблица 4 – Результаты измерения энергетической эффективности люминофоров

Люминофор	η	Содержание				Морфология
		Y	Al	Gd	Ce	
СДЛ 2700-2015	0.331	2.46	27.79	17.78	+	Состоят из кристаллов размерами 20мкм, покрыты мелкими похожи на осколки частицами
СДЛ 2700-2016	0.393	3.49	24.56	19.13	+	Имеют пористую неоднородную поверхность
СДЛ 3500-2015	0.359	10.83	27.45	3.42	1.01	Имеют вид слипшихся частиц, размерами около 25мкм и 4 мкм
СДЛ 3500-2016	0.345	11.71	29.94	6.80	0.25	Имеют вид мелких не кристаллических частиц размерами более 30 мкм
СДЛ 4000-2015	0.373	14.71	30.97	3.02	1.86	Имеют вид слипшихся гранул, с характерными для кристаллов огранками
СДЛ 4000-2016	0.394	13.79	26.00	2.45	0.44	Имеют скругленную форму и покрыты слоем наноразмерных частиц
AWS 5	0.346	12.32	25.04			Имеют более скругленную форму и покрыты мелкими частицами
MG 397	0.345	12.46	26.77			Имеют вид гранул ограниченных плоскостями.
L 2083	0.339	10.46	4.40		0.27	Имеют вид слипшихся частиц, с тенденцией к формированию огранки

Энергетическая эффективность преобразования энергии возбуждения в люминесценцию в наиболее эффективных исследованных образцов люминофоров находится в пределах 0.35-0.45.

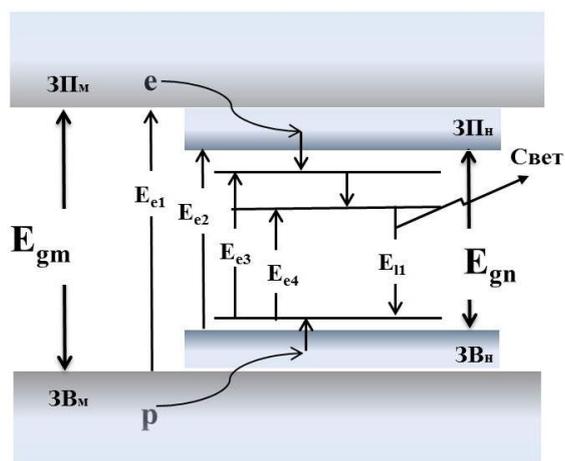


Рисунок 7 – Энергетическая структура кристалла ИАГ:Ce³⁺ с нанодфектами

Все исследованные люминофоры имеют различное соотношение элементного состава в довольно больших пределах, сильно различающуюся морфологию и достаточно близкие значения η . Но может быть большая разница, почти в 20% значений η , при малых изменениях в составах (см. люминофоры СДЛ разных лет синтеза). Нет очевидной корреляции между значениями η и морфологией. Следовательно, можно сделать

заключение о том, что существуют другие факторы, которыми определяется эффективность преобразования. Наиболее вероятным представляется следующее предположение. Вне зависимости от элементного состава в кристаллах люминофора формируются комплексы, включающие в свой состав центры свечения, дефекты решетки примесные и собственные (вакансии, междоузлия, антидефекты). Такие комплексы называются нанодфектами. Изменения состава, технологических режимов может влиять на формирование комплексов, на энергетическую структуру центров свечения. Вероятно формирующиеся при синтезе комплексные дефекты, нанодфекты, имеют размеры много меньше размеров частиц люминофора. Формирование нанодфектов, новой фазы в значительной степени определяется технологическими режимами синтеза.

Совокупность нанодфектов можно рассматривать как распределенную в кристалле фазу со своими энергетическими характеристиками. Основанием для такого заключения является следующее. Ширина запрещенной зоны в ИАГ ~6.4 эВ (194 нм), то есть в широкой области спектра 200...300 нм люминесценция возбуждается без создания собственных электронных возбуждений. Показатель поглощения люминофором в области 230-300 нм и на 460 нм в хорошо люминесцирующих монокристаллах и керамике ИАГ:Ce³⁺ превышает 10^2 см^{-1} . Измеренный показатель поглощения в ИАГ:Ce³⁺ кристалле на 250 нм равен 30-50

см⁻¹. При величине показателя поглощения более 10² см⁻¹ концентрация центров поглощения должна быть не менее 10⁻³ см⁻³. Если же поглощение происходит центром поглощения в нанодфекте, то результирующий объем формирующей нанодфекты фазы должен составлять не менее 0.01 всего объема кристалла. При таких соотношениях эта фаза должна проявляться в энергетическом спектре кристалла люминофора (рисунок 7). Тогда релаксация электронных возбуждений в обусловленной нанодфектами фазе естественным образом завершается передачей энергии центрам свечения, элементу нанодфекта.

В пятой главе «УФ люминесценция люминофоров на основе ИАГ при возбуждении УФ и электронными потоками излучения» представлены результаты исследования люминесценции и возбуждения в УФ области спектра и предложена модель энергетической структуры кристалла ИАГ с центрами УФ люминесценции. Во всех исследованных люминофорах УФ люминесценция наблюдается в диапазоне от 250-450 нм. При возбуждении в области 200-300 нм наблюдается дополнительно к основной полосе две перекрывающиеся УФ полосы люминесценции, с максимумами в области на 320-370 нм (рисунок 8).

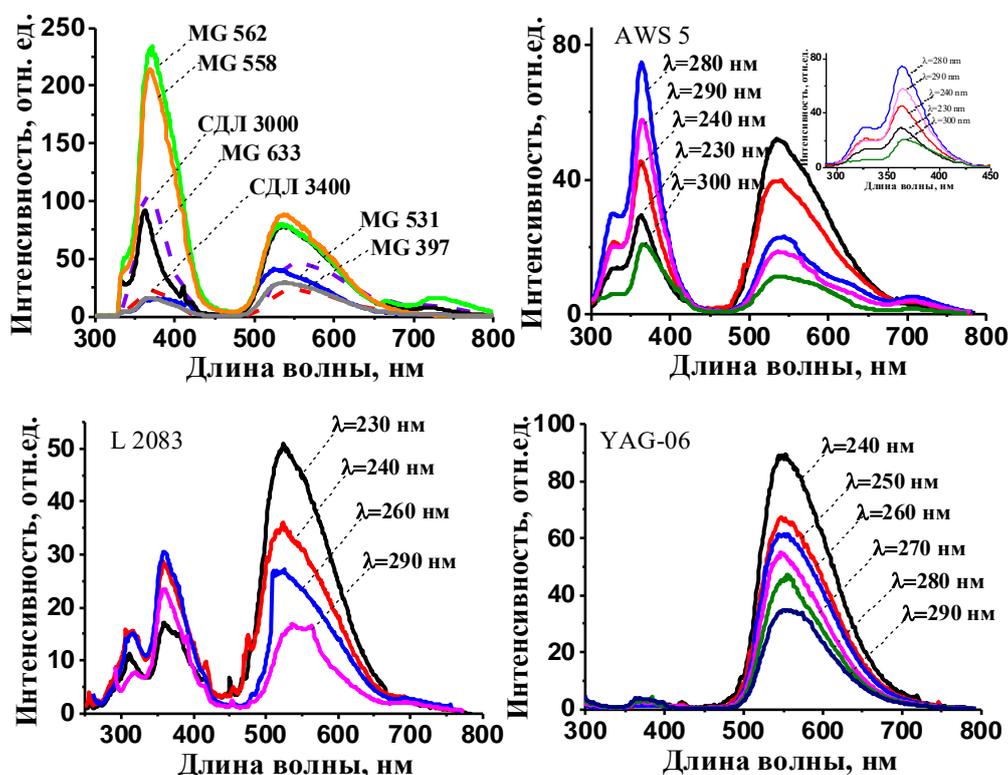


Рисунок 8 –Спектры люминесценции в УФ и видимой области люминофоров серии МG, СДЛ и AWS 5, L 2083, YAG-06 при УФ возбуждении излучением разных длин волн

Соотношения между интенсивностями люминесценции УФ полос в области 315 и 370 нм в разных люминофорах значительно отличаются. Существует сильная зависимость излучательных свойств люминофоров от незначительных отклонений технологических режимов синтеза. Люминофоры не только разных серии, но и в пределах одной серии разных годов выпуска, синтезированные по одной технологии отличаются излучательными характеристиками. Соотношение УФ и ВИ полос люминесценции может быть использовано для идентификации люминофоров.

В спектрах возбуждения (рисунок 9) наблюдаются полосы с максимумами на 230, 250, 280 - 290 нм. Спектр возбуждения люминесценции на 540 нм отличается от спектров возбуждения люминесценции на 320, 380 нм.

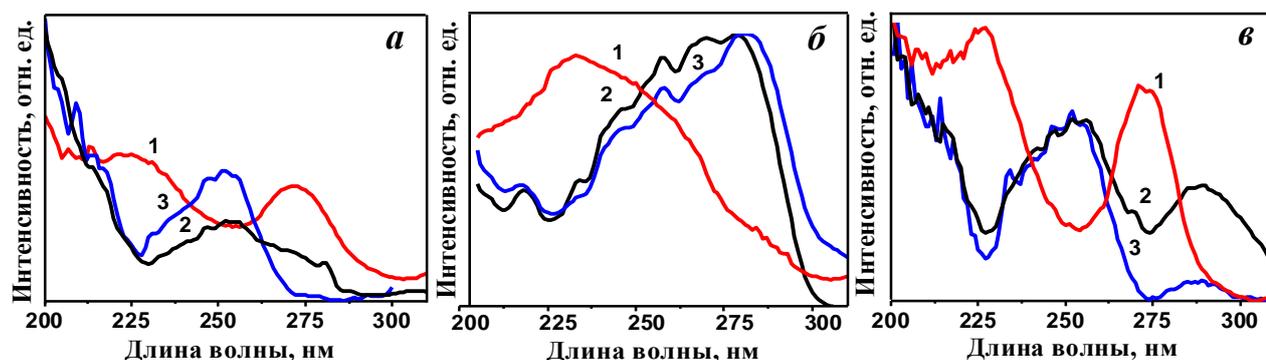


Рисунок 9 – Спектры возбуждения люминесценции люминофоров MG 397 (а), AWS-5 (б), L-2083 (в) (1 - 540 нм, 2 - 380 нм, 3 - 315 нм)

Возбуждаемая в области 320 – 420 нм люминесценция в основном поглощается люминофором и преобразуется в люминесценцию в области 500 – 750 нм. Поэтому регистрируемая люминесценция на 500 – 750 нм при возбуждении в области 320 – 420 нм частично обусловлена преобразованием УФ люминесценции на 320 – 420 нм.

В диапазоне спектра от 350 до 700 нм наблюдаются дополнительно к видимому излучению на ~ 540 нм полосы катодолюминесценции на 382, 416 и 437 нм. УФ полосы катодолюминесценции узкие: во всех люминофорах полуширина полос на 382 нм равна 0,102 эВ, на 416 нм – 0,08 эВ.

Из приведенных результатов исследования видно, что интенсивности полос в видимой области спектра в 20-35 раз выше интенсивности люминесценции

полос в УФ области 360 нм. В рамках представлений о том, что люминесцентные свойства люминофоров на основе ИАГ:Ce³⁺ определяются существованием нанодфектов, энергетическая структура ИАГ:Ce³⁺ люминофора с центрами УФ люминесценции может быть представлена следующей схемой (рисунок 11).

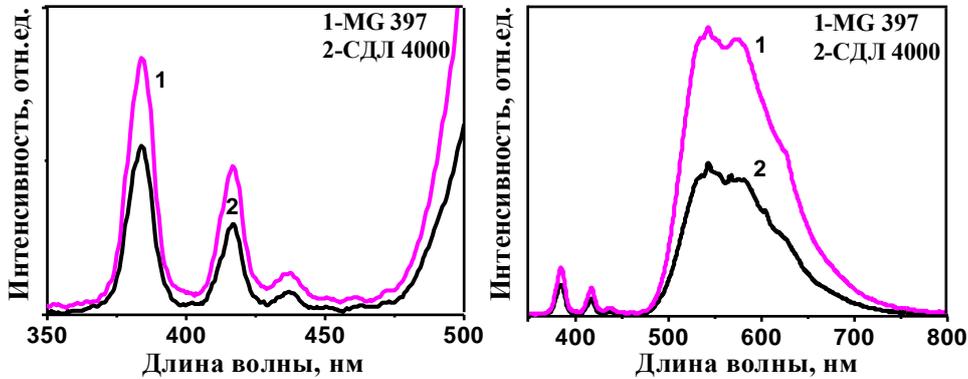


Рисунок 10 – Спектры катодолуминесценции люминофоров MG 397, СДЛ 4000

Центры УФ свечения могут быть элементами нанодфектов. Возбуждаются они при воздействии излучений до 6 эВ, что меньше ширины запрещенной зоны

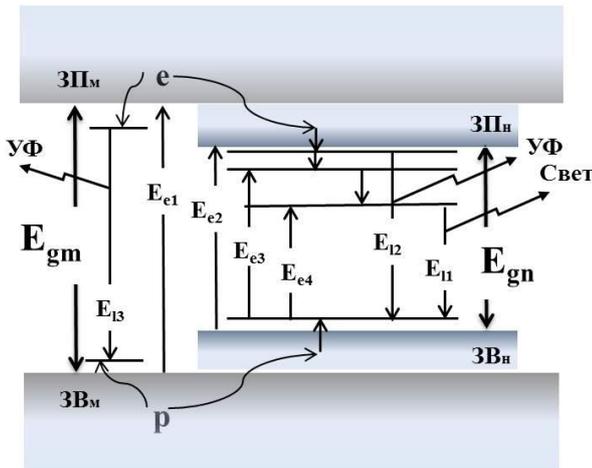


Рисунок 11 - Энергетическая структура кристалла ИАГ с УФ центрами свечения

кристалла. Энергетическую схему кристалла с нанодфектами можно представить как вложенную в зонную матрицы с шириной зоны E_{gm} зонную нанодфектной фазы с E_{gn} и набора уровней для возможных переходов при поглощении и излучении E_{ei} и E_{li} , E_{li2} и E_{li3} – возможные уровни, ответственные за УФ люминесценцию. Вероятно, уровней,

подобных E_{li2} и E_{li3} может быть несколько.

В заключении обобщены результаты проведенных исследований и сделаны следующие выводы

1. Люминесцентные характеристики люминофоров на основе ИАГ:Ce определяются составом и структурой нанодфектов с центрами свечения в них. Нанодфекты представляют собою комплексы, в составе которых

имеются все элементы матрицы с полным набором примесных (в том числе активаторных) и собственных дефектов.

2. Результаты исследований люминесцентных характеристик: спектров возбуждения люминесценции, спектров люминесценции, кинетики затухания, энергетической эффективности и цветовых координат, характеристик люминофоров: элементный состав, морфология, структура 27 типов люминофоров позволили составить базу данных, полезную для дальнейших анализов.
3. Энергетическая структура люминофора представляется как вложенную в зонную структуру матрицы структуры фазы нанодефектов с центрами поглощения, свечения в них.
4. Соотношение между интенсивностями полос люминесценции в УФ и видимой области спектра является хорошим идентификационным признаком конкретных люминофоров.
5. Имеется неоднородность распределения элементов состава по глубине микрокристалла. Соотношение элементов в объеме и вблизи поверхности различаются.

Кинетика люминесценции при фото – и катодолюминесценции различается.

При катодолюминесценции кроме короткого $\tau=60...100$ нс компонента наблюдается и длительные ~ 1 мкс. Отличие объясняется тем, что при фотовозбуждении возбуждается центр свечения непосредственно. При катодовозбуждении происходит последовательная локализация дырки и электрона в нанодефекте.

Появление УФ люминесценции связано с формированием комплексных дефектов структуры при синтезе. Введение активаторов, соактиваторов лишь косвенно сказывается на формировании этих дефектов и центров УФ люминесценции. Мы полагаем, что формирование этих дефектов является результатом всей совокупности процессов синтеза, что собственные дефекты решетки, антидефекты являются структурными элементами формирующихся комплексных дефектов.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

1. **Тулегенова, А.Т.** Спектрально-кинетические характеристики YAG:Gd, Ce люминофора / Д.Т. Валиев, С.А. Степанов, Е.А. Вишнякова, А.А. Мархабаева, **А.Т. Тулегенова**, Д.В. Сарасеко, Х.А. Абдуллин, В.М. Лисицын // Изв. Вуз. Физика. – 2015. – Т.58, №6/2. – С.42-47.
2. **Тулегенова, А.Т.** Импульсная фото- и катодолюминесценция силикатного люминофора с европием / С.А. Степанов, Д.Т. Валиев, Е.А. Вишнякова, А.А. Мархабаева, **А.Т. Тулегенова**, Д.В. Сарасеко, Х.А. Абдуллин, В.М. Лисицын // Изв. Вуз. Физика. – 2015. – Т.58, №6/2. – С.259-264.
3. **Tulegenova, A.T.** Kinetic characteristics of the luminescence decay for industrial yttrium-gadolinium-aluminium garnet based phosphors / V.M. Lisitsyn, S.A. Stepanov, D.T. Valiev, E.A. Vishnyakova, H.A. Abdullin, A.A. Marhabaeva, **A.T. Tulegenova** // IOP Conf. Series Journal of Materials Sci. Eng. – 2016. V.110. – P.1-5.
4. **Tulegenova, A.T.** 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.
5. **Тулегенова, А.Т.** Спектральные характеристики люминесценции промышленных ИАГ люминофоров / В.М. Лисицын, Х.А. Абдуллин, С.А. Степанов, В.А. Ваганов, **А.Т. Тулегенова** // Изв. Вуз. Физика. – 2016. – Т.59, № 9/2. – С.164-169.
6. **Тулегенова, А.Т.** Кинетические характеристики люминесценции промышленных ИАГ люминофоров / В.М. Лисицын, С.А. Степанов, В.А. Ваганов, **А.Т. Тулегенова** // Изв. Вуз. Физика. – Т.59, № 9/2. – С.169-174.
7. **Тулегенова, А.Т.** Характеристика фотолюминесценции люминофоров разной предыстории на основе иттрий-алюминиевого граната с Ce, Gd / В.М. Лисицын, Н.П. Социн, Цзюй Янян, С.А. Степанов, Л.А. Лисицына, **А.Т. Тулегенова**, Х.А. Абдуллин // Изв. Вуз. Физика. – 2017. – Т.60, №5.-С.106-111 / **Tulegenova, A.T.** Photoluminescence Characteristics of YAG:Ce, Gd Based Phosphors with Different Prehistories / V.M. Lisitsyn, N.P. Soshchin, S.A. Stepanov, L.A. Lisitsyna, **A.T. Tulegenova**, Kh.A. Abdullin // Russian Physics Journal. – 2017. – V.60. – P.862-869.