

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

ЦЗЮЙ ЯНЯН

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

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Лисицын Виктор Михайлович

Томск - 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ПРОБЛЕМЕ.....	13
1.1 Светодиоды. Принципы работы	13
1.2 Белый светодиод	17
1.2.1 Люминофоры для белого светодиода	21
1.3 Зависимость излучения СД от температуры.....	27
1.3.1 Зависимость излучательных характеристик чипа от режимов питания.....	28
1.3.2 Отвод тепла от СД.....	30
1.3.3 Теплоотвод.....	33
1.3.4 Методы измерения температуры люминофора в СД.....	34
1.4 Влияние температуры на люминесценцию ИАГ:Се люминофоров...	37
1.4.1 Энергетическая структура иона Ce^{3+} в решётке иттрий алюминиевого граната.....	40
1.4.2 Механизм температурного тушения люминесценции YAG люминофора.....	43
1.5 Выводы по главе 1.....	44
2 МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ ЛЮМИНОФОРОВ.....	46
2.1 Люминофоры для исследований.....	47
2.2 Морфология исследованных люминофоров.....	48
2.3 Элементный анализ люминофоров.....	52
2.3.1 Энергодисперсионный анализ при электронном возбуждении.....	52
2.4 Рентгеноструктурный анализ (XRD).....	54
2.5 Выводы по главе 2.....	56
3 ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИАГ ЛЮМИНОФОРОВ.....	57
3.1 Спектры возбуждения и люминесценции.....	58
3.2 Спектры катодолюминесценции.....	66

3.3	Энергетический выход излучения люминофоров.....	67
3.4	Цветовые характеристики исследованных люминофоров.....	73
3.5	Кинетика релаксации люминесценции.....	74
3.6	Выводы по главе 3.....	81
4	ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛЮМИНОФОРЕ СД.....	83
4.1	Модель расчёта потерь энергии возбуждения.....	84
4.2	Расчёт минимальных потерь энергии при преобразовании.....	90
4.3	Экспериментальная проверка нагрева люминофора при возбуждении.....	95
4.4	Выводы по главе 4.....	101
5	ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИАГ:Ce ЛЮМИНОФОРОВ.....	103
5.1	Зависимость спектров люминесценции от температуры.....	103
5.2	Результаты исследования температурной зависимости тушения люминесценции.....	110
5.3	Зависимость цветности излучения от температуры.....	113
5.4	Модель температурного тушения люминесценции в ИАГГ:Ce ³⁺	116
5.5	Выводы по главе 5.....	119
6	ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЛЮМИНОФОРА ЗА СЧЁТ ЭНЕРГИИ, ВЫДЕЛЯЮЩЕЙСЯ ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ.....	121
6.1	Методика измерения температуры нагрева.....	124
6.2	Кинетика тушения люминесценции при воздействии лазерного излучения.....	128
6.3	Обсуждение результатов исследования влияния воздействия лазерного излучения на тушение люминесценции.....	132
6.4	Выводы по главе 6.....	136
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	138
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	144

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	145
---------------------------------------	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Белые светодиоды (светодиоды, излучающие свет во всём видимом диапазоне, БСД) впервые появились в 1996 году, имели световую отдачу 5 Лм/Вт. За последние 20 лет был достигнут большой прогресс в их совершенствовании. Световая отдача современных БСД приближается к 150 Лм/Вт. Современные БСД значительно превосходят по своим характеристикам другие источники света: лампы накаливания, люминесцентные, газоразрядные. Основными функциональными элементами БСД являются чип и люминофор, преобразующий УФ или синее излучение чипа в люминесценцию. Эффективность преобразования подводимой светодиодом электроэнергии в световую определяется чипом и люминофором, цветовые характеристики – люминофором, старение – в основном люминофором. Этим обусловлен большой интерес к изучению люминофоров, разработке новых люминофоров и технологий синтеза люминофоров. В настоящее время, с точки зрения эффективности и стабильности самыми распространёнными и перспективными для БСД являются люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ, YAG), активированного ионами Ce^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$).

Люминофоры на основе YAG:Ce возбуждаются свечением чипов на основе InGaN/GaN, излучающих в синем спектральном диапазоне; излучают в широкой видимой области спектра с максимумом около 550 нм; отличаются высокой химической и оптической стабильностью, коротким временем жизни центров свечения в возбуждённом состоянии. С введением активаторов, соактиваторов, модификаторов возможно смещение полосы излучения в диапазоне от 525 до 585 нм, изменение формы полосы и, соответственно, цветовой температуры в диапазоне от 5000 до 6500 К.

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

гетероструктур. Современные чипы обеспечивают высокие излучательные характеристики.

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

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

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

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

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Выбрать группу люминофоров на основе ИАГ: Ce^{3+} , синтезированных в различных условиях, в организациях, выпускающих люминофоры для реального сектора экономики.

2. Исследовать структурные и люминесцентные характеристики выбранных люминофоров.

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

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

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

6. Провести анализ полученных результатов исследований.

Научная новизна исследования

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

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

3. Разработан алгоритм расчёта минимальных предельных значений потерь энергии излучения чипа при преобразовании люминофором этой энергии в люминесценцию. Тепловые потери определяются взаимным положением спектров излучения чипа и люминофора. Установлено, что для всех исследованных ИАГ:Се люминофоров при возбуждении излучением чипа с $\lambda=454, 344, 240$ нм, предельные потери на нагрев люминофора равны 24...31 %, 39 ...44 %, 49...56 %, соответственно.

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

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

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

Научная значимость работы

1. Установлено, что предельная остаточная интенсивность люминесценции $J_{\text{пре}}$ зависит от состава ИАГ люминофора, и в частности, от содержания гадолиния. В люминофорах, содержащих большие концентрации Gd (СДЛ 2700, YAG 06) $J_{\text{пре}}$ достигает величины 0,05...0,10 от исходной при температурах около 200°C. В люминофорах, не содержащих Gd, $J_{\text{пре}}$ достигает величины 0.90...0.95 от исходной.

2. Предложена модель, описывающая зависимость температурного тушения люминесценции люминофоров, содержащих ионы гадолиния, входящие в

структуру ИАГ при синтезе замещением ионов иттрия в решётке. Очевидно, изменение формы конфигурационных кривых больше в возбуждённом состоянии. Смещается при замещении ионов и положение минимума кривой в возбуждённом состоянии. Конфигурационные кривые для центра свечения, в ближайшем окружении которого есть или нет ион замещения, различаются формой и положением кривых в возбуждённом состоянии.

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

Практическая значимость работы

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

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

соответствующей полосе возбуждения люминофора. Зондирующим излучателем для изучения динамики изменения люминесценции являлся чип с $\lambda=460$ нм.

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

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

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

Апробация результатов исследования

Основные результаты исследования были доложены устно и обсуждены на следующих конференциях: European Materials Research Society (E-MRS) (France, 2016); XIII Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием (Саранск, 15–16 марта 2017 г.); International Symposium on Advances in Materials Science (IAMS 2016), Shanghai; Международная научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (BTCNT) (Томск, 2016, 2017, 2018); International Congress on energy Fluxes and Radiation Effects – EFRE (Томск, 2016, 2018); XV Всероссийская конференция студенческих научно-исследовательских инкубаторов (СНИИ – 2018) (Томск, 2018); XVI Международная молодежная конференция «Люминесценция и лазерная физика» (Аршан, 2018); The 5th International Conference on Physics of Optical Materials and Devices (ICom), (Montenegro, 2018)

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

Исследование выполнялось в рамках проектов: 1) НИР 17.11-387/2017 «Мощные светодиодные светильники для эффективного освещения крупных промышленных и сельскохозяйственных объектов»; 2) Грант РНФ №17-13-01233

«Разработка люминесцентных наноструктурированных керамик на основе алюмомагниево-шпинели и кубического диоксида циркония с регулируемым оптическими характеристиками».

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

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПО ПРОБЛЕМЕ

1.1 Светодиоды. Принципы работы

Светодиод или светоизлучающий диод (СД, СИД, LED – light-emitting diode) – это полупроводниковый источник света, содержащий один или несколько светоиспускающих кристаллов, которые формируют световой поток, расположенных в одном корпусе с линзой.

В начале XX века Лосев О.В. заметил, что при пропускании тока некоторые кристаллические детекторы испускают свет [1]. Открытие этого явления привлекло внимание многих учёных. Однако, только через 40 лет удалось получить стабильный источник света, хотя и с малой эффективностью. В 60-х годах светодиоды на основе GaAsP, излучающие в красной области спектра, стали использоваться в устройствах индикации. В 70-х появились высокоэффективные источники красного света на основе GaP, затем на основе GaAlAs. Становление и развитие полупроводниковых источников оптического излучения описано одним из основателей этого направления лауреатом Нобелевской премии Алфёровым Ж.И. [2]. Резкое повышение излучательной эффективности светодиодов произошло после синтеза Накамуры С.П. эффективных структур на основе GaN/N-InGaN/N-GaN, InGaN, излучающих в синей области спектра [3]. Синее излучение гетероструктур (чипов) можно было с высокой эффективностью преобразовывать в свет нужного спектрального состава. Были созданы светодиоды белого света, обеспечивающие высокую световую отдачу, которая росла и достигает в настоящее время уже 150 Лм/Вт [4-7].

Принцип работы светодиода подробно описан в [8,9] и заключается в следующем: при прохождении электрического тока через р-п переход происходит рекомбинация носителей заряда. Рекомбинация может быть излучательной, сопровождаться излучением. Длина волны и цвет испускаемого излучения зависят от ширины запрещённой зоны материалов, образующих р-п-переход. На рисунке

1.1 приведена схема генерации излучения. Электрическое поле обеспечивает преодоление барьера и прохождение электронов и дырок через переход.

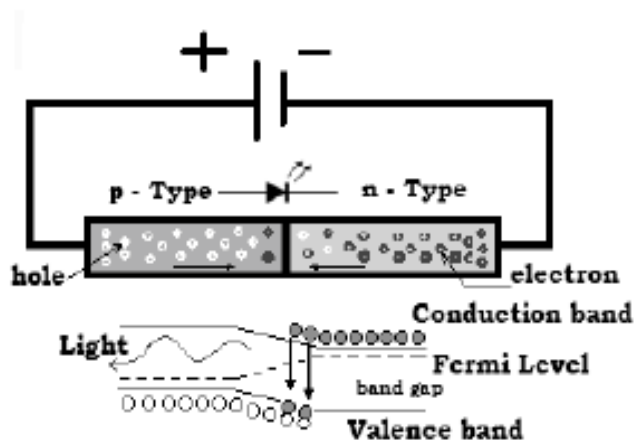


Рисунок 1.1 – Схема n-p перехода [10]

Для достижения высокой эффективности излучения при рекомбинации нужно подобрать подходящие материалы для того, чтобы излучение было не только эффективным, но и было в видимой области спектра. Опыт показывает, что наиболее эффективно получается излучение на p-n переходе в сложных полупроводниковых материалах типа GaN/N-InGaN/N-GaN, InGaN и других, близких по составу. В таблице 1.1 показаны диапазоны длин волн и цвет излучения светодиода с различными материалами матрицы.

В современных светодиодах для получения излучения используется слоистая структура последовательности p-n переходов. Такую излучающую структуру часто называют излучающим кристаллом, гетероструктурой или чипом. Синтез этих полупроводниковых структур является одним из важнейших достижений в материаловедении, обеспечивших бурное развитие светодиодной светотехники [11]. За разработку технологий таких структур Накамура С.П. удостоен Нобелевской премии.

Таблица 1.1 – Тип материала СД, длина волны и цвет излучения

Цвет	Длина волны, нм	Материал
УФ	< 400	AlN/AlGaInN/AlGaInN)
Фиолетовый	400-500	GaInN
Синий	450-500	SiC/ InGaInN/ GaN
Зелёный	500-570	GaP/AlGaInP/AlGaP
Жёлтый	570-590	GaAsP
Оранжевый	590-610	AlGaInP
Красный	610-760	AlGaAs/GaAsP/AlGaInP

Наиболее эффективное излучение было получено в синей области спектра с чипами на основе SiC/ InGaInN/GaN. Для получения света нужного спектрального состава с таким чипом, Накамура С.П. предложил преобразовывать излучение чипа люминофором. Процесс преобразования может быть достаточно эффективным, современные люминофоры обеспечивают квантовый выход преобразования до 80%. Более того, с использованием люминофора может быть получен свет практически любого спектрального состава при одном и том же источнике возбуждения. Светодиоды находят широкое применение в таких приложениях, как осветительные системы, уличные светильники, автомобильные фары, индикаторы в электронных приборах, светофорах, обеззараживании воды (УФ-СД), рекламные системы, досветка растений и многих других [12].

Для световых устройств на основе СД необходимо обеспечить заданную кривую силу света. Для этого конструкцией светодиода должна быть предусмотрена возможность пространственного светосбора излучения. В конструкции светодиода должны быть отражающие перераспределяющие элементы, линзы. Конструкция светодиода представлена на рисунке 1.2 [10].

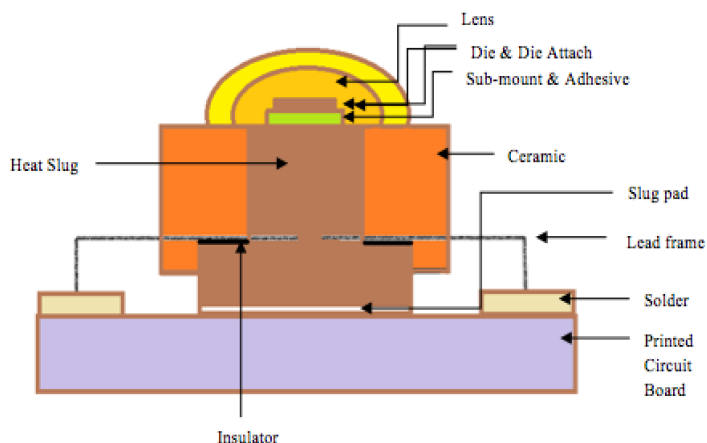


Рисунок 1.2 – Конструкция светодиода

КПД чипа определяется следующим выражением [13]

$$\eta_{\text{п}} = \eta_{\text{f}} \cdot \eta_{\text{inj}} \cdot \eta_{\text{in}} \cdot \eta_{\text{opt}}; \quad (1.1)$$

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{inj}} \cdot \eta_{\text{in}} \cdot \eta_{\text{opt}}, \quad (1.2)$$

где $\eta_{\text{п}}$ – полный КПД; η_{ext} – внешний квантовый выход; η_{f} – коэффициент использования питания; η_{inj} – коэффициент инжекции; η_{in} – внутренний квантовый выход; η_{opt} – коэффициент вывода излучения.

Алфёровым Ж.И. показано, что в двойных гетероструктурах AlGaAs значение внутреннего квантового выхода излучательной рекомбинации может быть близким к 100%.

Отметим, что полный КПД чипов может достигать 90%. Уровень технологий эпитаксиального роста излучающих гетероструктур и конструкций, которые определяют значения η_{in} и η_{opt} , КПД синего AlInGaN чипа, производимые фирмами Cree и Osram, в настоящее время достигают 70%. Увеличение КПД чипа является задачей всех фирм-производителей. Проблемы, связанные с повышением КПД чипа, деградация чипа детально изучены в работе [14].

По сравнению с лампой накаливания и люминесцентной лампой, СД характеризуются высокой механической прочностью, они не содержат вакуумных элементов, и обладают высокой надёжностью [15]. СД отличаются высокой световой эффективностью, стабильностью параметров, длительным сроком

службы, отсутствием ИК и УФ-излучений. Использование в освещении СД позволяет эффективно управлять яркостными и цветовыми (спектральными) излучающими характеристиками [16,17], внедрять системы интеллектуального освещения (smart light).

1.2 Белый светодиод

В СД, излучающих белый свет (часто их называют белыми светодиодами), существует наибольшая потребность. Они предназначены и используются для освещения в быту, в производственных помещениях, в уличном освещении и т.д. В настоящее время существует три способа получения белого света от СД. Первый – по системе RGB, за счёт смешивания множества вариантов монохромных излучений СД, которые генерируют свет в красной, зеленой и синей областях спектра. Второй – нанесение синего, зелёного и красного люминофора на чипы, излучающие в ультрафиолетовой области спектра. Третий - преобразование части излучения синего чипа в излучение видимого диапазона люминофором. Чтобы излучение соответствовало спектрам возбуждения люминофоров, подбирается чип на основе излучающего в синей области спектра InGaN/GaN. Часть синего излучения проходит через люминофор, а часть поглощается [18]. Интегральное излучение чипа и люминофора обеспечивают генерацию света во всем видимом диапазоне, такой свет называется белым. Основные способы получения белого света представлены на рисунке 1.3.

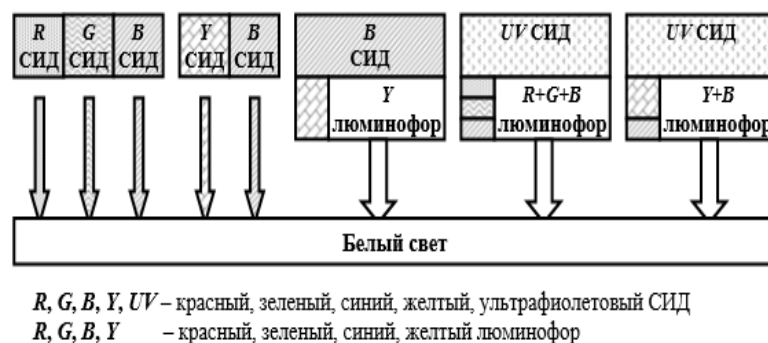


Рисунок 1.3 – Основные способы получения белого света

У каждого способа создания белого света есть свои достоинства и недостатки. СД с люминофорами (в пересчёте на единицу светового потока) существенно дешевле, чем БСД с *RGB*-матрицами. Для применения на практике светодиодные *RGB*-матрицы неудобны, так как в них много контактных вводов, необходимы устройства для смещения и фокусирования света от нескольких СД. Существуют сложности с выбором значения тока каждого СД для обеспечения высокого оптимального значения его квантового выхода и необходимой пропорции потоков для получения белого света. На рисунке 1.4 представлен *RGB*-принцип белого СД. Такие СД могут обеспечить высокое качество света, высокий индекс цветопередачи.

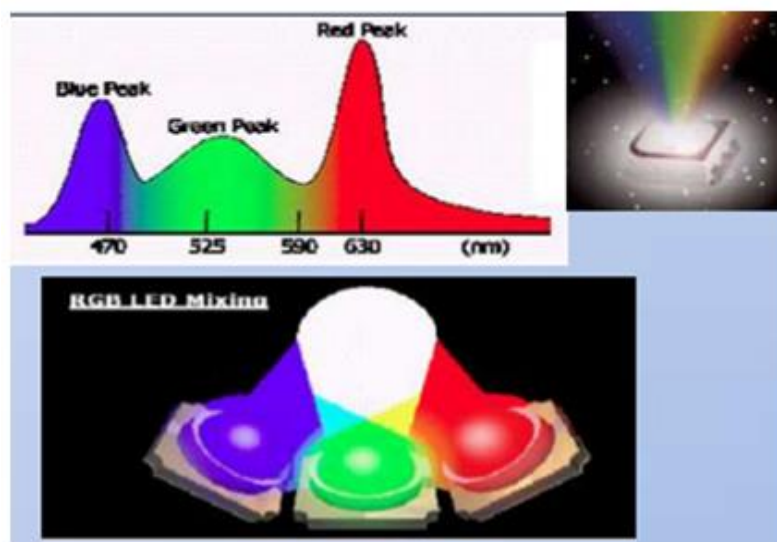


Рисунок 1.4 – Подход к созданию белых светодиодов на основе смешения цветов (*RGB*-принцип)

Наибольшее распространение получили источники белого света с синими чипами, которые преобразуют часть излучения в жёлто-зелёное длинноволновое излучение, нанесённым на чип неорганическим люминофором. Такие СД наиболее технологичны в изготовлении, их световая отдача выше, они могут быть изготовлены для получения света нужной цветности. На рисунке 1.5 показан принцип работы белого СД с преобразованием излучения люминофором.

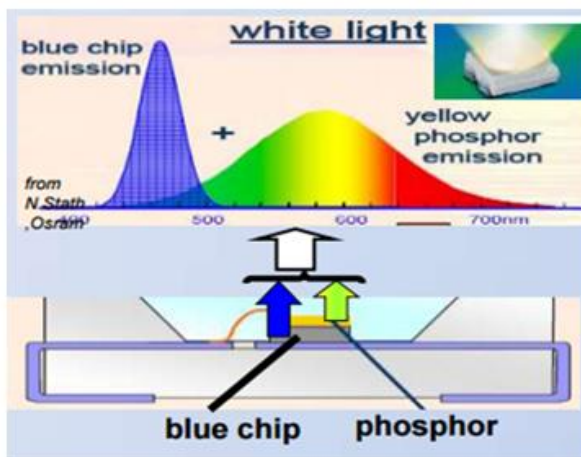


Рисунок 1.5 – Принцип работы белого СД с преобразованием излучения люминофором.

Белые СД предназначены для освещения. Поэтому их эффективность характеризуется световой отдачей [19,20]. Световая отдача СД η_v есть отношение светового потока Φ , производимого СД, к потребляемой им электрической мощности P :

$$\eta_v = \Phi / P, \text{ Лм/Вт.} \quad (1.3)$$

Световая отдача учитывает энергетическую эффективность самого СД и световую эффективность излучения данного СД.

Энергетическая эффективность СД η_e определяется отношением мощности излучения P_e к потребляемой электрической мощности P :

$$\eta_e = P_e / P. \quad (1.4)$$

Распределение интенсивности излучения характеризуется его спектром – $\varphi(\lambda)$. $\varphi(\lambda)$ – относительная спектральная плотность или зависимость интенсивности от длины волны в относительных единицах. $\varphi(\lambda)$ определяется из отношения:

$$\varphi(\lambda) = \varphi_\lambda / \varphi_{\lambda_{\max}}, \quad (1.5)$$

где φ_λ – величина спектральной плотности излучения СД при длине волны λ , $\varphi_{\lambda_{\max}}$ – значение спектральной плотности излучения при длине волны $\lambda_{\max}$, которая соответствует максимальному значению спектральной плотности излучения источника света.

Структурные составляющие эффективности СД представлены на рисунке 1.6 [21].

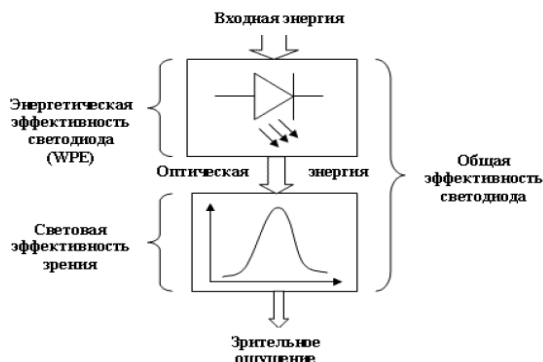


Рисунок 1.6 – Структурные составляющие эффективности СД

Оптическое излучение воспринимается глазом только в области от 380 до 760 нм. Чувствительность глаза различна по спектру и характеризуется спектральной световой эффективностью v_λ . Спектральная световая эффективность v_λ определяется отношением величины светового потока, измеряемого в люменах, к энергетической мощности излучения при длине волны λ в единичном интервале длин волн. Обычно спектральную эффективность излучения оценивают в относительных единицах $v(\lambda)$:

$$v(\lambda) = v_\lambda / v_{\lambda\max}, \quad (1.6)$$

где $v_{\lambda\max}$ – максимальное значение спектральной световой эффективности излучения, которое при длине волны 555 нм составляет 683 Лм/Вт.

Полный световой поток излучения определяется следующим образом:

$$\Phi = \int_{380}^{760} \varphi_\lambda v_\lambda d\lambda = 683 \varphi_{\max} \int_{380}^{760} \varphi(\lambda) v(\lambda) d\lambda. \quad (1.7)$$

Соответственно, полный энергетический поток излучения определяется выражением:

$$P_e = \int_{380}^{760} \varphi_\lambda d\lambda = \varphi_{\max} \int_{380}^{760} \varphi(\lambda) d\lambda, \quad (1.8)$$

где $\varphi_{\max}$ – спектральная плотность потока в максимуме полосы излучения.

1.2.1 Люминофоры для белого светодиода

Люминофоры, как преобразователи УФ излучения в видимое, обеспечивают в настоящее время до 60% света для освещения в мире [22]. Результатом преобразования УФ излучения в люминофоре является люминесценция.

К люминофорам для белых СД предъявляются следующие основные требования:

1. спектр возбуждения люминофора должен быть согласован с излучением чипа;
2. люминофор должен обеспечить высокую эффективность преобразования излучения чипа в видимое;
3. люминофор должен обеспечить генерацию излучения СД с заданными цветовыми характеристиками и обладать незначительными концентрационным и температурным тушением;
4. люминофор должен быть устойчивым к УФ излучению.

ФЛ происходит в результате переходов из возбуждённого состояния в основное в центрах свечения. В возбуждённое состояние центры свечения переходят при поглощении энергии возбуждения. Источником возбуждения в СД является излучение чипа. Существует множество типов центров свечения, излучение которых различается спектральными и временными характеристиками, эффективностью преобразования УФ излучения.

Известно, что эффективными центрами свечения (ЦС) являются ионы редкоземельных и переходных металлов. ЦС могут быть вакансии, захватившие электроны в кристаллах. Высокую эффективность преобразования ЦС обеспечивают в том случае, когда они не взаимодействуют друг с другом. Поэтому ЦС вводятся в матрицы (кристаллы, аморфные среды, жидкие среды), где они распределяются дисперсно, равномерно по объёму. Выбором ЦС можно обеспечивать нужные характеристики. Общая схема подходов для создания люминофора для СД представлена на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Стратегия выбора люминофора для светодиодов

Во-первых, должна быть выбрана подходящая кристаллическая матрица. Энергетическая структура кристаллической решётки определяет эффективность возбуждения и излучения. Ион церия Ce^{3+} , введённый в кристалл типа граната, является эффективным ЦС, излучающим в области 500...700 нм [23]. Во-вторых, возможны различные способы модификации химического состава люминофора, что позволяет оптимизировать характеристики ФЛ [24]. Например, характеристики f-d-переходов в Ce^{3+} могут варьироваться изменением кристаллического поля путём замещения катионов / анионов ионами – модификаторами. Замещение Y^{3+} ионами Tb^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} в люминофоре ИАГ приводит к красному смещению [25,26]. В работе [27,28] показано, что замещение Al^{3+} - Gd^{3+} на Si^{4+} - Ca^{2+} нарушает геометрическое окружение Eu в CaGdAlO_4 . Это производит к изменению спектров излучения в широком диапазоне. Кроме того, выбор процесса передачи энергии также является эффективным способом изменения характеристик ФЛ. Например, разные пары активаторов, такие как Eu^{2+} - Mn^{2+} , Ce^{3+} - Tb^{3+} , Ce^{3+} - Gd^{3+} , могут быть были использованы для изменения спектров излучения [29].

На сегодняшний день разработано много новых и перспективных люминофоров для БСД. Наиболее распространёнными и перспективными являются следующие типы люминофоров:

а) силикатные соединения;

Силикаты кристаллизуются в ромбической решётке. Комплексный анион $[\text{SiO}_4]^{4-}$ является основной структурой единицей силикатов. Силикаты представляют собой сложные кристаллические структуры, которые часто содержат сложные анионные группы, соединённые в островки, кольца, цепочки, слоистые структуры [30]. Соединения $(\text{A}, \text{B})_2\text{SiO}_4$ ($\text{A}, \text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}$ и Ba), A_3SiO_5 , Li_2ASiO_4 и $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ являются потенциальными светодиодными люминофорами. На рисунке 1.8 представлен типичный спектр люминесценции и возбуждения люминофора одного из силикатных соединений [31].

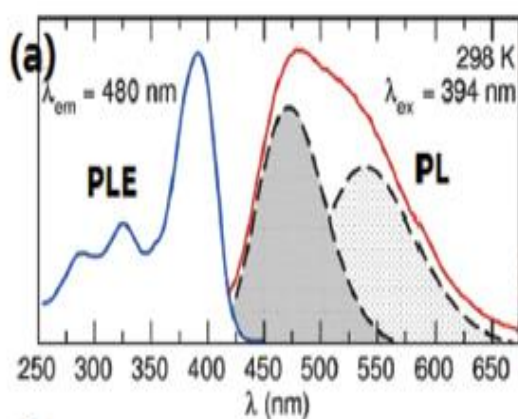


Рисунок 1.8 – Спектр люминесценции и возбуждения люминофора



б) фосфатные соединения;

Фосфатные люминофоры (типа $(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$) часто используются в дисплеях. Свечение фосфатного люминофора, активированного Eu^{2+} , проявляется в широкой синей области при УФ возбуждении $\lambda = 360$ нм. В работах [32-35] удалось получить люминофоры на основе $[\text{PO}_4]^{3-}$ с излучением в широкой жёлто-красной области при возбуждении с $\lambda = 460$ нм, такие как $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$. На рисунке 1.9 представлены спектры люминесценции и возбуждения типичных фосфатных люминофоров.

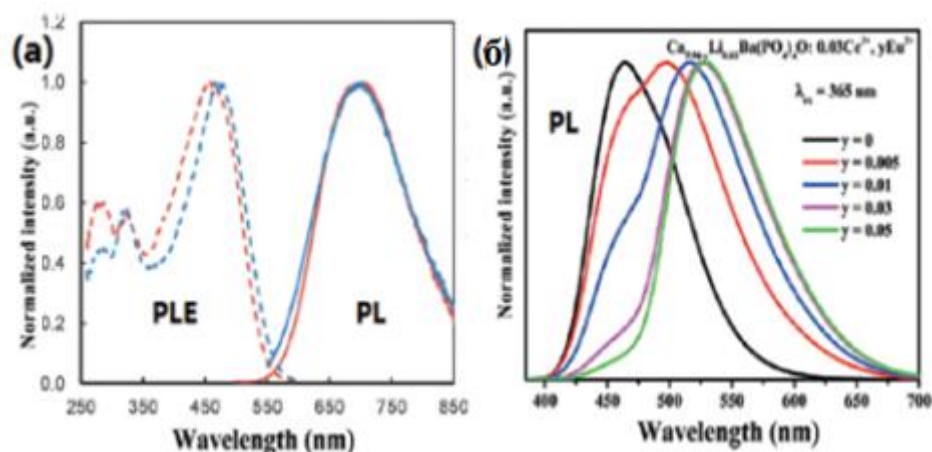


Рисунок 1.9 – Спектр люминесценции и возбуждения типичных люминофоров ($[\text{PO}_4]^{3-}$) [32-35]

в) сульфидные соединения;

В последнее время внимание привлекли люминофоры на основе сульфидных соединений. Люминофоры имеют излучение в широкой видимой области, спектр возбуждения приходится на диапазон от 400 до 450 нм. Люминофоры отличаются низкой температурой синтеза, хорошими оптическими характеристиками.

В работах [36-38] приведена информация о легированных редкоземельными ионами Ce^{3+} люминофорах на основе сульфидов: $\beta\text{-YFS}:\text{Ce}^{3+}$, $\alpha\text{-(Y,Gd)FS}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Y}_2(\text{Ca,Sr})\text{F}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$. На рисунке 1.10 представлены спектры люминесценции и возбуждения люминофора $\beta\text{-YFS}:\text{Ce}^{3+}$.

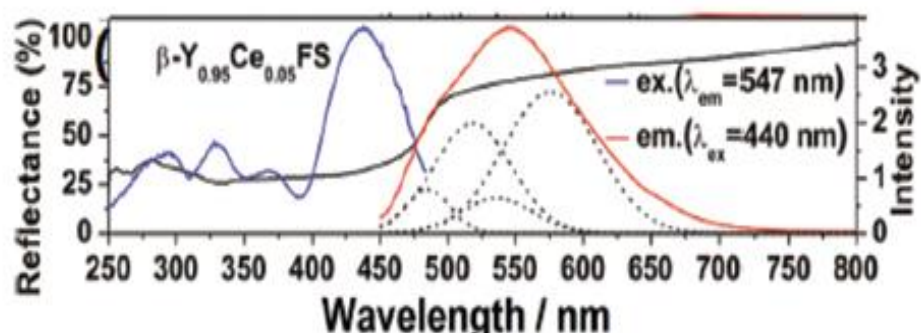


Рисунок 1.10 – Спектр люминесценции и возбуждения люминофора $\beta\text{-YFS}:\text{Ce}^{3+}$ [38]

Однако, люминофоры на основе сульфидов имеют относительно низкую температурную и химическую стабильность.

г) нитридные / окси-нитридные соединения;

Перспективными люминесцентными материалами с высокой оптической стабильностью, хорошими спектральными свойствами считаются нитридные и окси-нитридные люминофоры [39]. Были разработаны люминофоры на основе нитридов и окси-нитридов с активаторами Eu^{2+} и Ce^{3+} .

Высокая степень ковалентности в нитридах приводит к уменьшению разности энергий между 4f и 5d состояниями. Поэтому возбуждение и излучение, возникающие при переходе между состояниями 4f и 5d в (окси) нитридных люминофорах, активированных Eu^{2+} и Ce^{3+} , например в $\beta\text{-SiAlON:Eu}$, $(\text{Ca,Sr})\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$, $(\text{Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$, происходит в более длинноволновом диапазоне. На рисунке 1.11 (а) представлен пример спектров возбуждения и люминесценции люминофора $\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.993-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}_{0.007}$ и (b) его термической стойкости.

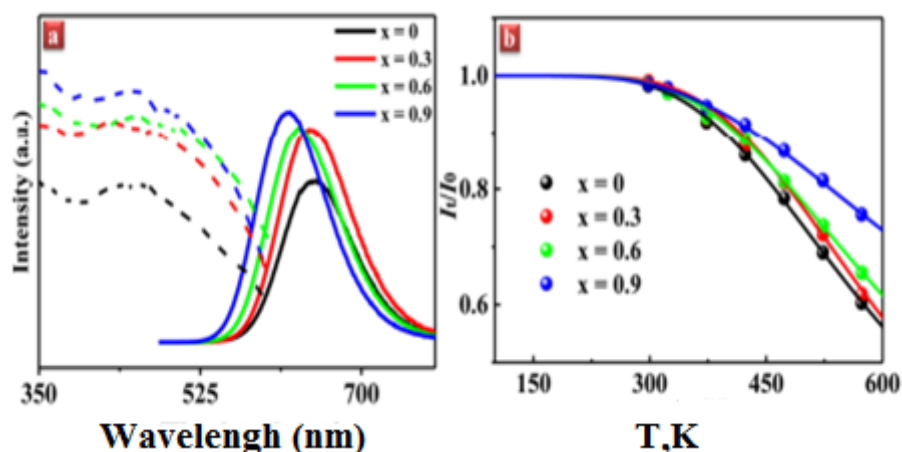


Рисунок 1.11 – а – Спектры возбуждения и люминесценции люминофора $\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.993-x}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}_{0.007}$; б – Зависимость интенсивности люминесценции от температуры [40]

д) алюминатные соединения.

В настоящее время, самым распространённым люминофором для БСД является люминофор на основе ИАГ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$). На рисунке 1.12 представлен типичный спектр возбуждения и люминесценции ИАГ люминофора [41].

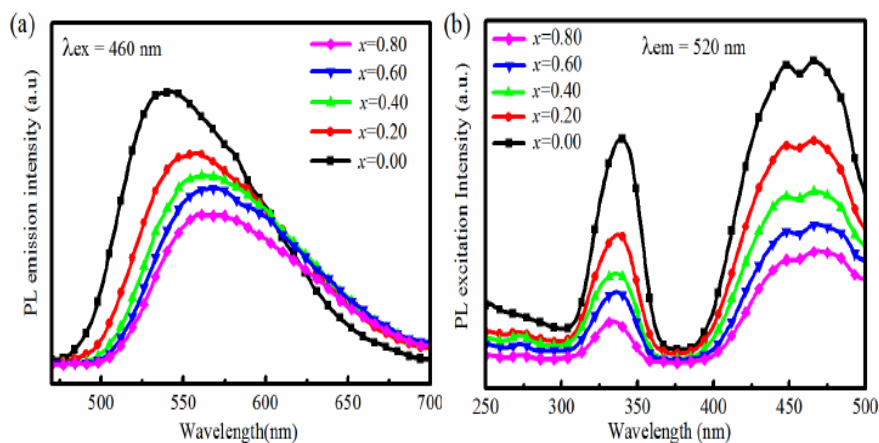


Рисунок 1.12 – Спектр люминесценции и возбуждения ИАГ люминофора

Видно, что спектр люминесценции ИАГ люминофора проявляется в широкой жёлто-красной области. Сильное и широкое поглощение синего света ИАГ:Се предполагает хорошее сочетание излучения с чипом синего светодиода. Следовательно, ИАГ люминофор может обеспечить высокую квантовую эффективность. Обобщённая информация о ИАГ люминофорах для создания БСД с возбуждением УФ в синей области приведена в [42].

Нами для исследования были выбраны ИАГ:Се люминофоры, имеющие отличные люминесцентные свойства, отработанные технологии синтеза. Эти люминофоры получили наибольшее распространение при создании БСД. Люминофоры на основе ИАГ:Се выпускаются многими предприятиями в РФ, КНР, Германии и т.д. с использованием различных технологий. Сопоставление результатов исследований ИАГ:Се люминофоров разной предыстории позволит установить влияние особенностей технологических режимов на их структурные, оптико - люминесцентные, светотехнические характеристики.

1.3 Зависимость излучения СД от температуры

Как было указано выше, СД представляет собою сложную систему, состоящую из нескольких слоёв полупроводниковых материалов, нанесённых на диэлектрическую подложку и покрытых слоем люминофора. В процессе функционирования устройства каждый из компонентов системы может изменять свои свойства под действием различных факторов. Результатом этого является снижение световой отдачи, ухудшение хроматических свойств, сокращение срока службы.

Основным фактором, приводящим к изменению свойств СД является температура. При работе СД нагревается, меняются свойства как элементов чипа, так и люминофора. Это проявляется в существовании двух эффектов.

1) Наблюдается обратимый спад яркости СД после его включения. После охлаждения при повторном включении излучательные характеристики СД повторяют первоначальные.

2) Наблюдаются при длительной эксплуатации необратимые преобразования в СД: деградация или “старение”. После длительной эксплуатации свойства СД ухудшаются по сравнению с первоначальными. В основном это касается светового выхода. Доказано, что процессы деградации связаны с жёстким тепловым режимом работы СД.

Значительная часть тепла выделяется в чипе за счёт омических потерь при прохождении тока. Кроме того, непосредственно в люминофоре тепло выделяется при безызлучательных переходах и за счёт стоксовых потерь. В СД чип и люминофор сопряжены, поэтому имеет место теплообмен между ними, взаимное влияние на результирующий нагрев. Процессы, приводящие к изменению излучательных характеристик, могут быть связаны как с деградацией чипа, так и со старением люминофора. Поэтому процессы и закономерности изменения свойств при нагревании для чипа и люминофора должны рассматриваться отдельно.

1.3.1 Зависимость излучательных характеристик чипа от режимов питания

Установлено, что нагревание чипа за счёт внутренних процессов, протекающих в нём при пропускании тока, приводит преимущественно к его деградации при длительной эксплуатации [43-46]

Деградация чипа изучается либо при его нагревании внешним тепловым полем, либо при нагревании за счёт тепла, выделяющегося при пропускании тока. Деградация наступает при достаточно длительном воздействии тепла на чип. Поэтому для исследований используются методы ускоренных испытаний, проводимых в условиях, превышающих предельно допустимые при эксплуатации.

В работах [47-49] приведены результаты исследования процессов деградации диода (чипа) на основе InGaN при длительном пропускании постоянного тока. Показано, что воздействие постоянного тока вызывает уменьшение потока излучения диода (рисунок 1.13) [50]. Измерялась зависимость потока излучения чипа от плотности тока в пределах $0,01...5 \text{ А/см}^2$, проходящего через диод. После этого через диод длительное время пропускался ток с плотностью 36 А/см^2 с последующим измерением зависимости потока излучения от плотности потока. Установлено, что кривая зависимости плотности потока с ростом времени пропускания тока 36 А/см^2 значительно снижается. После пропускания тока с плотностью 36 А/см^2 в течение 750 часов, величина потока излучения при рабочем токе через диод около $0,015 \text{ А/см}^2$ уменьшалась в 3 раза. При рабочем токе 3 А/см^2 величина потока после такой же предварительной обработки практически не изменялась. Этот эффект подтверждается работой [51], где показано, что предварительная длительная обработка диода путём пропускания большого тока приводит к деградации чипа при малых токах (рисунок 1.14). Изменения при работе при больших токах малы.

В работе [52] представлены результаты исследования зависимости деградации (спада потока излучения) с ростом времени предварительной

обработки диода пропусканием больших токов. Показано, что при проведении таких исследований при разных температурах окружающей среды величина деградации почти не зависит от внешней температуры (рисунок 1.15).

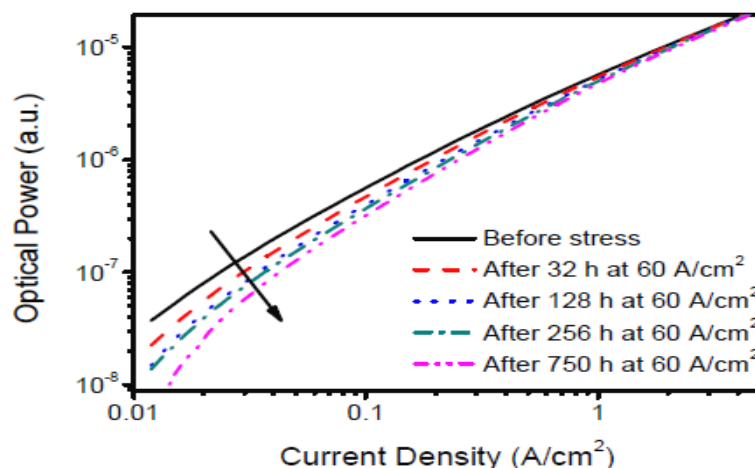


Рисунок 1.13 – Зависимость величины потока излучения чипа на основе InGaN от плотности постоянного тока [50]

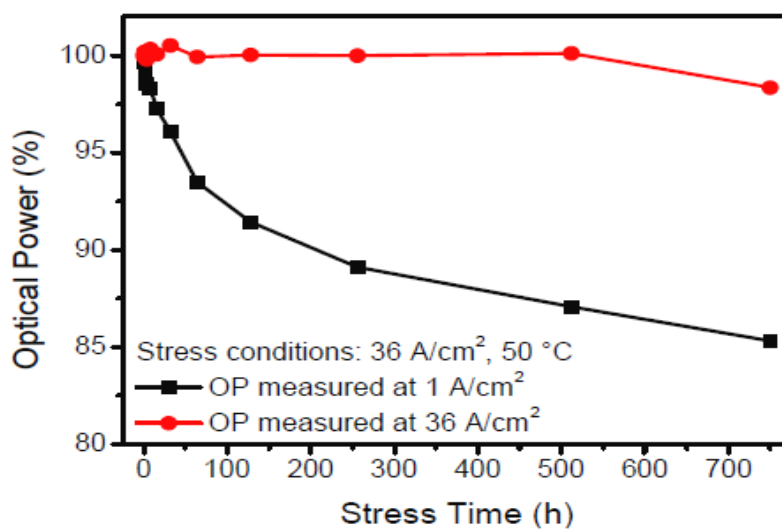


Рисунок 1.14 – Зависимость величины потока излучения чипа на основе InGaN от времени предварительной обработки током 36 A/cm² [51]

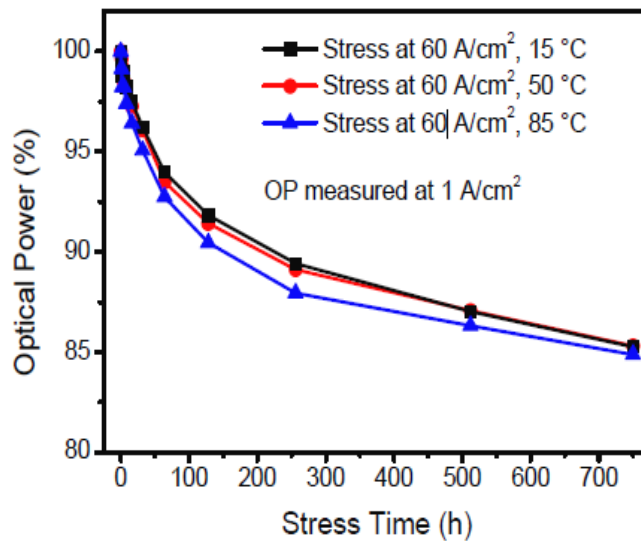


Рисунок 1.15 – Зависимость величины потока излучения чипа на основе InGaN от времени предварительной обработки током 60 A/cm^2 [52]

Деградация СД объясняется тем, что инжекция заряженных носителей через переход приводит к генерации или перераспределению дефектов (таких как вакансии или примеси). Это может увеличивать скорость безызлучательной рекомбинации в активном слое чипа, и результатом является снижение эффективности электролюминесценции.

1.3.2 Отвод тепла от СД

Получение больших значений светового потока СД достигается повышением тока питания. Но это приводит к росту рабочей температуры чипа вследствие увеличения эффективности безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации. Наблюдается уменьшение светового потока, и, следовательно, спад световой отдачи СД. Таким образом, для улучшения работы СД в условиях повышенных температур требуется использовать систему теплоотвода для рассеивания тепла. Отвод теплового потока от диода к алюминиевой основе осуществляется по схеме, приведённой на рисунке 1.16.

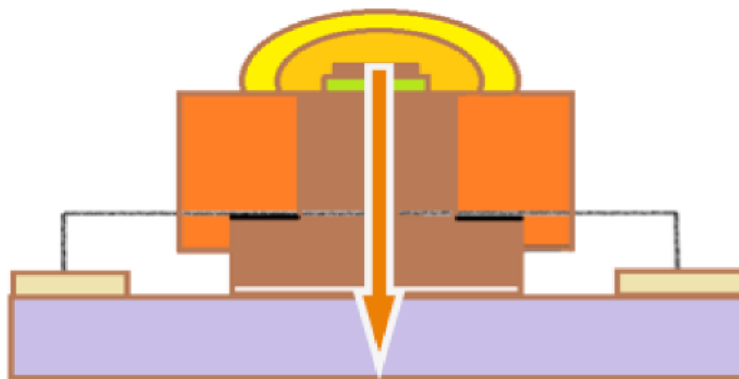


Рисунок 1.16 – Схема отвода тепла в чипе [53]

На рисунке 1.17 представлены связи основных факторов и их влияние на выход излучения. Световой поток или яркость напрямую зависят от температуры, прямого напряжения и тока. Основные характеристики ввода энергии и выхода излучения взаимосвязаны.

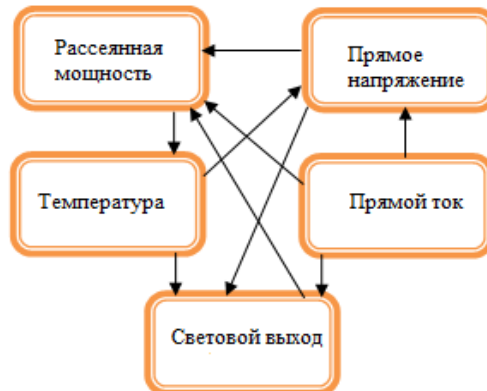


Рисунок 1.17 – Связь световой отдачи с режимами питания диода [54]

Установившаяся температура чипа определяется его теплосоппротивлением и теплоёмкостью. Оно определяется соотношением разности температур материала и окружающей среды, а также скоростью теплоотвода. Теплоёмкость, обратно пропорциональная этому параметру, характеризуется способностью хранения тепловой энергии материала [55]. Соотношение между теплоёмкостью и теплосоппротивлением приведено в уравнении 1.9.

$$C = Q \times t / \Delta T, \quad (1.9)$$

где C – теплоёмкость материала; ΔT – разность температур; Q – скорость теплоотвода; t – время.

Высокое теплосоппротивление приводит к росту температуры перехода в диоде и снижению его квантовой эффективности. Оно определяется совокупностью слоёв диода, подложки, металлической основы. Схема отвода тепла представлена на рисунке 1.18.

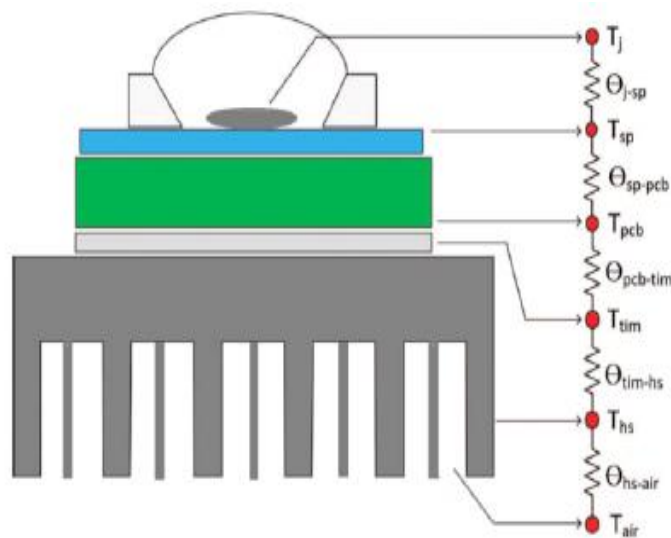


Рисунок 1.18 – Термические сопротивления в СД [55]

(T_j – температура перехода; θ_{j-sp} – теплосоппротивление в диоде; T_{sp} – температура в точке припоя; θ_{sp-PCB} – теплосоппротивление между точкой припоя и РСВ; T_{pcb} – температура на печатной плате; T_{tim} – температура при термическом интерфейсном материале (TIM); θ_{tim-hs} – термическое сопротивление между тепловым интерфейсным материалом (TIM) и радиатором; T_{hs} – температура на радиаторе; θ_{hs-air} – тепловое сопротивление между радиатором и воздухом; T_{air} – температура воздуха за пределами радиатора; $\theta_{pcb-tim}$ – тепло сопротивление между РСВ и термическим материалом интерфейса (TIM))

Температура перехода описывается уравнением 1.10

$$T_j = T_{sp} + \theta_{th} \times P_t, \quad (1.10)$$

где T_j – температура перехода в $^{\circ}\text{C}$; T_{sp} – измеренная температура точки пайки в $^{\circ}\text{C}$; θ_{th} – термическое сопротивление компонента в $^{\circ}\text{C}/\text{Вт}$; P_{th} – общая входная мощность, рассчитанная с использованием уравнения ($P_t = 0,75 \times V_f \times I_f$).

1.3.3 Теплоотвод

Теплоотвод используется в светодиодах для рассеивания тепла в атмосферу через металлическую основу. Теплопередача происходит за счёт трех процессов: теплоотвод через контакты, конвекция и тепловое излучение. Теплоотвод через контакты от одной среды к другой продолжается до тех пор, пока существует разница температур между соседними слоями.

Одномерное уравнение теплопроводности имеет вид:

$$Q_{\text{про}} = -KA \frac{dT}{dx}, \quad (1.11)$$

где $Q_{\text{про}}$ – количество рассеиваемого тепла через контакт, Вт; K – теплопроводность материала, Вт/м К; A – площадь поперечного сечения материала, м²; dT/dx – градиент температуры, °С/м.

Количество тепла, передаваемого через конвекцию, определяется законом охлаждения Ньютона, приведённым ниже.

$$Q_{\text{кон}} = h A \Delta T, \quad (1.12)$$

где $Q_{\text{кон}}$ – количество тепла, рассеиваемого через конвекцию, Вт; h – коэффициент теплопередачи, Вт /м² К; A – площадь поверхности материала, м²; ΔT – разность температур материала и среды, °С.

Теплоотвод от металлической основы чипа обеспечивается как теплопроводностью, так и излучательной способностью. В таблице 1.2 показаны характеристики используемых материалов в качестве теплоотвода.

В большинстве СД алюминий используется в качестве радиатора из-за его высокой теплопроводности, излучательной способности, стоимости, доступности, лёгкого веса и простоты обработки.

Таблица 1.2 – Теплопроводность и излучательная способность материалов, используемых для теплоотвода, при 25°C [56]

Материал	Теплопроводность Вт/м К	Излучательная способность
Акрил	0,2	0,94
Алюминий	204,3	0,02-0,9
Полимер с низкой плотностью	0,04	
Медь	386	0,05-0,8
Алмаз	2200	1,0
Серебро	429	0,02-0,074
Сталь	16,3	0,1-1
Дерево	0,17	0,8-0,9

Для мощных СД теплоотвода за счёт радиатора недостаточно. В этом случае используются активные системы охлаждения для эффективного рассеивания тепла: электрический вентилятор, жидкостное охлаждение, тепловые трубы [57] и т.д.

1.3.4 Методы измерения температуры люминофора в СД

Для оценки температур светодиодных систем наиболее распространёнными методами являются термопары, инфракрасные (ИК) микроскопы, тепловизоры.

Как показано на рисунке 1.19, при измерении термопара размещается в месте, где нужно измерить температуру.



Рисунок 1.19 – Расположение термопары в СД [58]

Спектр излучения нагретого тела определяется законами Планка и Кирхгофа. Законом Планка описывается спектр излучения нагретого абсолютно чёрного тела. Законом Кирхгофа вводится коррекция спектра излучения реально используемого нагретого тела путём учёта его спектральной излучательной способности. Сопоставление экспериментально измеренной спектральной яркости с расчётной позволяет определить температуру нагретого тела с высокой точностью. Однако измерения температуры сложных по конструкции устройств, таких как СД, состоящих из множества элементов с разной излучательной способностью, представляют большую сложность. Учёт этих характеристик значительно осложняет теоретическую и экспериментальную оценку температуры.

Для измерений температуры нагретого тела путём измерения яркости используются тепловизоры. При измерении температур тел, нагретых до невысоких температур – до ~ 200 °С, которые есть в светодиоде, измерения производятся в ИК области спектра, т.к. при таких температурах максимум спектров излучения приходится на область больших длин волн. Тепловизор позволяет получить изображение изучаемого объекта и распределение температуры в плоскости изображения. Такой бесконтактный метод достаточно точен и не приводит к повреждению светодиодной структуры [59]. С использованием тепловизионных методов выполнено много работ, направленных на исследование разных термических факторов в СД, метод хорошо апробирован [60-64].

В работе [65] показано ИК-изображение СД, полученное с четырьмя различными заданными значениями излучательной способности, все в пределах нормального диапазона для типичных материалов, используемых в СД. Результаты представлены на рисунке 1.20. Верхнее левое изображение получено при использовании для расчёта коэффициента излучения 0,95, верхнее правое – 0,8, нижнее левое – 0,7, а нижнее правое – 0,5. Температура на СД имеет значения 86,0, 95,7, 104 и 129 °С, соответственно. Таким образом, без знания излучательной способности невозможно определение температуры. Тем не менее, возможна

оценка различия температур деталей прибора, изменение температуры при изменении, например, режимов питания, теплоотвода.

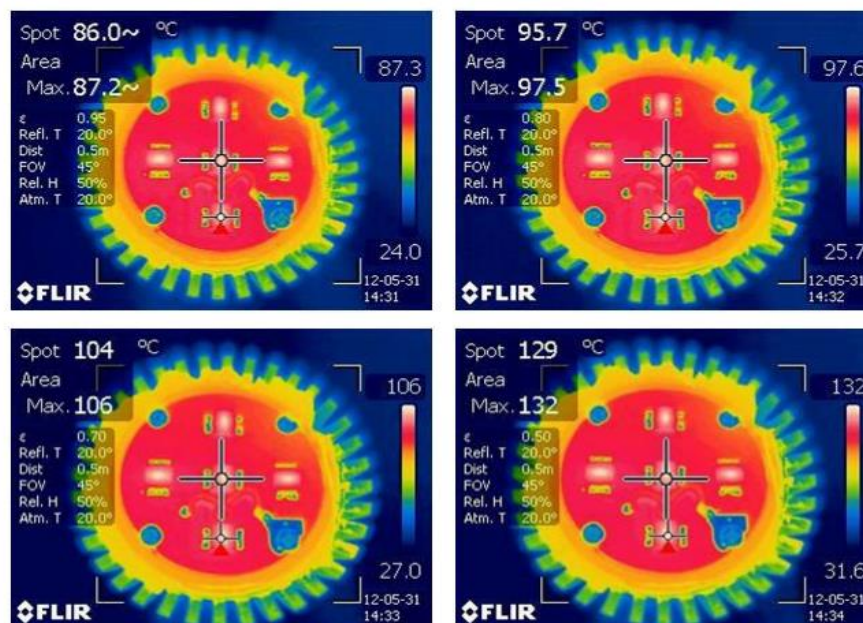


Рисунок 1.20 – ИК-изображение СД с разными коэффициентами излучения (Верхний левый: 0,95, верхний правый: 0,8, нижний левый: 0,7, нижний правый: 0,5)

На рисунке 1.21 представлен результат моделирования распределения температуры в СД [66].

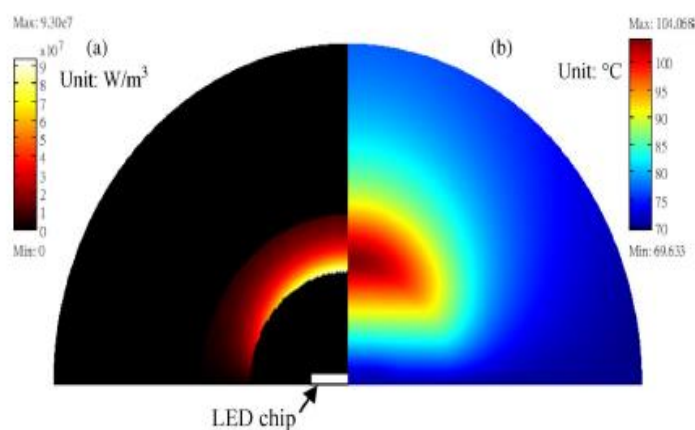


Рисунок 1.21 – (а) Распределение плотности тепловой мощности в единицах Вт/м³ (б) распределение температуры в СД

Параметры были приняты для PC-WLED с цветовой температурой 6500 К, люминофором на основе ИАГ:Се. Чип, как источник тепла считался однородным

по объёму. Задняя поверхность подложки имела постоянную температуру 70 °С. Остальные поверхности охлаждались путём конвекции с коэффициентом передачи тепла 10 Вт/м²·К. Способом получения распределения поглощённой и тепловой плотности является использование трассировки лучей с программой ASAP.

Из представленных результатов моделирования видно, что самая высокая температура в целом PC-WLED находится в области люминофора над микросхемой. Отметим, что при моделировании нагревание люминофора за счёт процессов преобразования энергии в нём не учитывалось.

1.4. Влияние температуры на люминесценцию ИАГ:Се люминофоров

Как было показано выше, для получения СД белого света (белых СД) наиболее эффективным является СД на основе излучающего в синей области спектра чипа и люминофора, преобразующего это излучение в видимое. Современные люминофоры могут обеспечивать высокую эффективность преобразования, хорошую цветопередачу, имеют низкую стоимость. [67-70]

Основной проблемой люминофоров является зависимость их излучательных характеристик от температуры. На рисунке 1.22 показан пример распределения температуры в сечении СД [71].

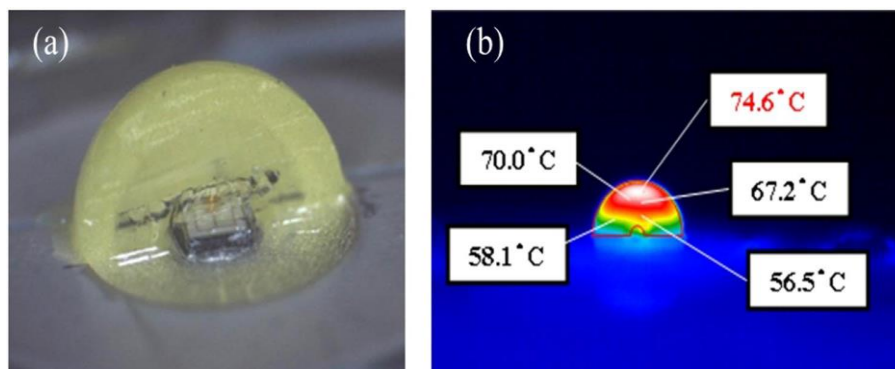


Рисунок 1.22 – (а) Вид СД; (б) Распределение температуры в сечении СД [71]

Как видно из представленного рисунка, в этом конкретном случае, температура в разных областях сечения различна и находится в работающем СД в

пределах 56,5...74,6 °С. Наивысшая температура находится в области размещения люминофора. Согласно [72], при длительной работе белых СД их температура может достигать более 150 °С.

Для УФ чипа с максимумом излучения в области 365 нм на нагревание люминофора расходуется до 40% поглощённой энергии [73]. В работе [74] для оценки нагрева люминофора предложена одномерная модель, показанная на рисунке 1.23.

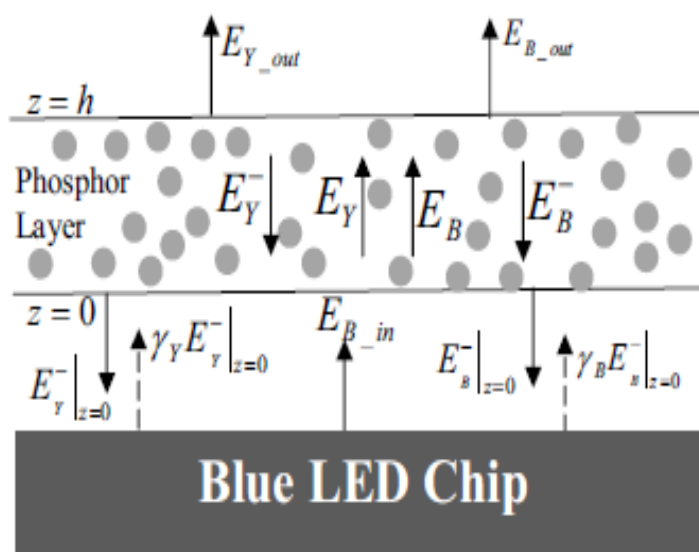


Рисунок 1.23 – Одномерная модель для расчёта нагревания люминофора при преобразовании синего излучения чипа [74]

В соответствии со схемой поток излучения от чипа E_B падает на удалённый люминофор. В люминофоре происходит преобразование этих потоков в люминесценцию E_Y . Часть потоков E_Y и E_B выходит за пределы СД. Часть потоков отражается на границах раздела люминофора: люминофор - воздух и воздух - чип. Показано, что в зависимости от цветовой температуры, от 25 до 45% излучаемой мощности чипа используется на нагрев люминофора. Плотность мощности излучения чипа на поверхности слоя люминофора, ближайшей от чипа может быть в 5 – 15 раз выше, чем у слоя люминофора, удалённого от чипа.

Таким образом, нагревание люминофора происходит за счёт передачи ему тепла из трёх источников.

1. Нагревание (охлаждение) из окружающей среды.
2. Нагревание за счёт тепловой энергии чипа, выделяющейся при преобразовании электрической энергии в УФ или синее излучение.
3. Нагревание за счёт энергии, выделяющейся при преобразовании УФ или синего излучения в самом люминофоре, за счёт стоксовых и безызлучательных потерь.

Последний процесс является наименее изученным из-за сложности его выделения на фоне более эффективных источников тепла. Однако потери в люминофоре, например, стоксовы потери, не могут быть снижены в принципе. Поэтому предельно возможные потери энергии в СД будут определяться потерями в люминофоре.

Все перечисленные выше эффекты способствуют локальному повышению температуры в люминофоре и могут приводить к таким эффектам, как сдвиг спектров, уменьшение интенсивности люминесценции, падение светоотдачи, снижение эффективности преобразования, ухудшение хроматических свойств, сокращение срока службы СД [75-77].

Для уменьшения передачи тепла люминофору от чипа, используют способ удалённого размещения люминофора. При таком размещении тепло передаётся люминофору неэффективными путями: конвекцией и излучением, что обеспечивает более щадящий температурный режим функционирования СД.

В 1979 году Роббинс Д.Ж. и др. [78] впервые описали и предложили объяснения температурной зависимости люминесценции люминофоров на основе ИАГ, активированных редкоземельными элементами. Затем появились многочисленные работы, посвящённые исследованиям термического тушения YAG:Ce люминофоров [79-81].

В работе [82] показали, что температурное тушение люминесценции ионов Ce^{3+} происходит при температуре выше 700 К. Было установлено, что более низкая температура тушения люминофора YAG:Ce может быть обусловлена термически активированной закалкой (для высоких концентраций Ce^{3+}) и температурной

зависимостью стабильности осциллятора (для низких концентраций Ce^{3+}). Температурное тушение люминесценции люминофора связывается со структурой центра свечения. Чтобы понять механизм температурного тушения люминесценции люминофора, необходимо знать энергетическую и пространственную структуру центра свечения YAG:Ce люминофора.

1.4.1 Энергетическая структура иона Ce^{3+} в решётке иттрий алюминиевого граната

Как известно, трёхвалентный церий (Ce^{3+}) имеет только один электрон в состоянии 4f. Основное состояние Ce^{3+} разделяется на $^2\text{F}_{5/2}$ и $^2\text{F}_{7/2}$ с разностью энергий около 2300 см^{-1} [83]. Первое возбуждённое состояние Ce^{3+} рассматривается как 5d-состояние, возможны переходы 4f-5d. В работе [84] описано полное расщепление 5d-состояний в кристаллическом поле. В решётке ячейки YAG 5d-полоса Ce^{3+} расщепляется на пять отдельных полос. Две полосы возбуждения при $\lambda_{\text{мак}}=460$ и 340 нм обусловлены переходами $4\text{F}_{5/2} \rightarrow 5\text{D}_0$, 5D_1 , широкая полоса люминесценции при $\lambda_{\text{мак}}=520$ и 580 нм обусловлена переходами $5\text{D}_0 \rightarrow 4\text{F}_{5/2}$, $4\text{F}_{7/2}$, соответственно. На рисунке 1.24 представлена схема энергетического уровня Ce^{3+} в люминофоре ИАГ. В работе [85] показано, что процесс свечения люминофора YAG:Ce хорошо описывается в приближении зонной теории при 75 К .

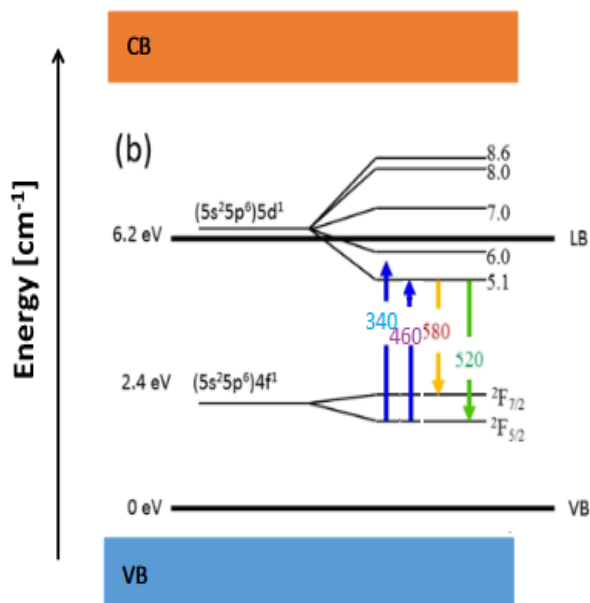
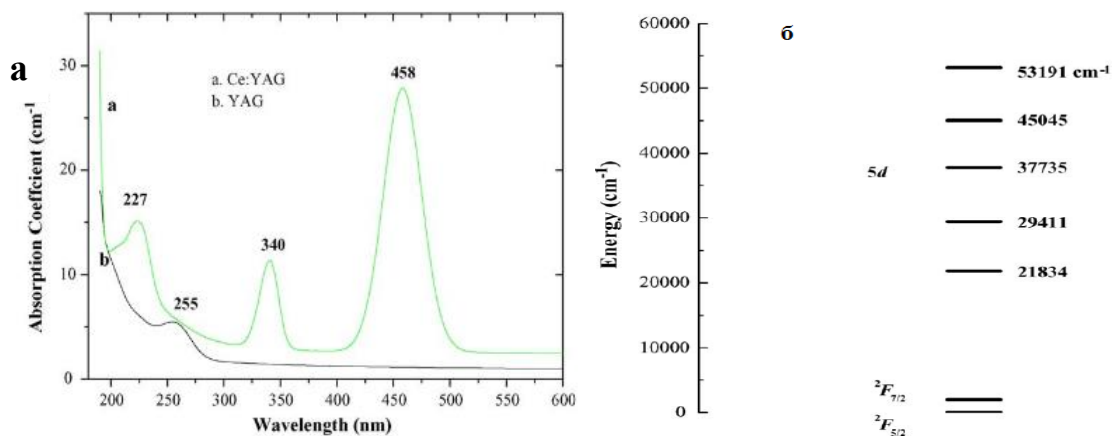


Рисунок 1.24 – Схема энергетического уровня Ce^{3+} в люминофоре ИАГ [84]

Положения уровня 5d состояния Ce^{3+} было детально исследовано в работе [86]. На рисунке 1.25 представлен спектр поглощения кристалла ИАГ и ИАГ: Ce^{3+} (а) и схема энергетических уровней Ce^{3+} в YAG при 300 K(б).



Рисунке 1.25 – Спектр поглощения кристалла ИАГ и ИАГ: Ce^{3+} (а); Схема энергетических уровней Ce^{3+} в YAG при 300 K(б) [86]

Известно, что энергетическая структура Ce^{3+} чувствительна к виду локального кристаллического поля [87]. Положение максимумов полос излучения может быть смещено путём изменения размеров ионов в решётке. Было доказано,

что замещение ионов Al^{3+} ионами Ga^{3+} или In^{3+} приводит к расщеплению 5d-состояния Ce^{3+} . Разность энергий между нижайшими подуровнями 5d и основным состоянием 4f-конфигурации Ce^{3+} становится больше, следовательно, положение максимума полосы излучения сдвигается в область с меньшими длинами волн [88]. Когда имеет место замещение ионов Y^{3+} ионами Lu^{3+} , La^{3+} или Gd^{3+} с большими размерами, элементарная ячейка становится больше и нижний подуровень 5d-состояния Ce^{3+} становится ниже по энергии из-за более сильного кристаллического поля. Как следствие, положение максимума полосы излучения сдвигается в длинноволновую область [89-91]. Отметим, что замещение ионов Y^{3+} более крупными ионами является важным способом улучшения хроматических свойств СД. Другой способ представляет собой совместное допирование ионами-активаторами (например, Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) в люминофорах $\text{YAG}:\text{Ce}$ [92-94].

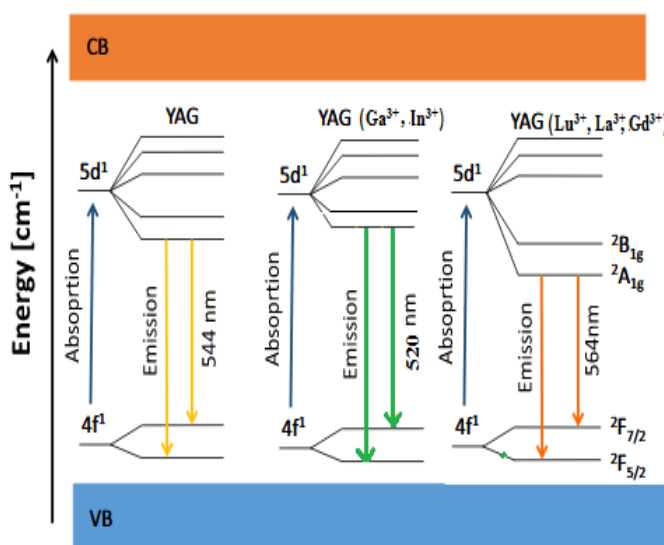


Рисунок 1.26 – Схема энергетических уровней для люминофоров на основе YAG, YAG (Ga^{3+} , In^{3+}) и YAG (Lu^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+})

Можно сделать вывод, что замещение ионов в решётке другими ионами той же группы может привести к изменению расстояния между 5d и 4f уровнями Ce^{3+} , как показано на рисунке 1.26.

1.4.2 Механизм температурного тушения люминесценции YAG люминофора

Установление механизма теплового тушения люминесценции люминофора на основе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ является одной из важнейших проблем совершенствования люминофора. В исследованиях [95-97] показано, что температурное тушение люминесценции люминофоров с редкоземельными металлами обусловлено окислением активаторов. В работе [98] предложена модель механизма тушения, в которой предполагается, что тушение связано с изменением микроструктуры после термообработки люминофора. Возможные изменения микроструктуры при термообработке показаны на рисунке 1.27.

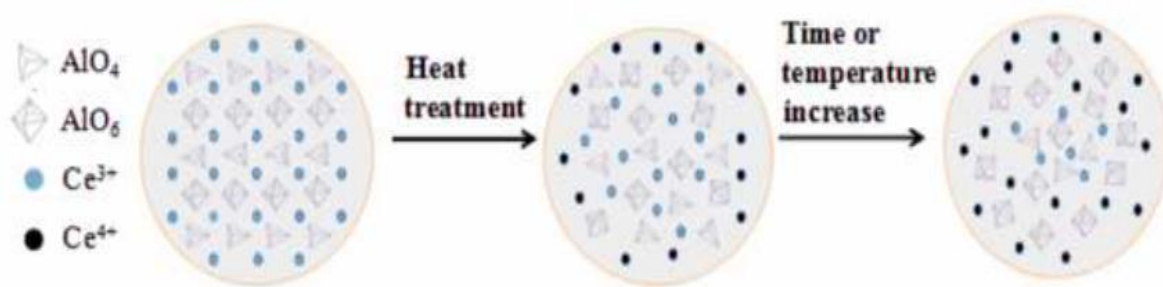


Рисунок 1.27 – Модели микроструктурных искажений после термической обработки [98]

В работах [99] было показано, что процесс тушения свечения люминофора, возможно, обусловлен процессами в центрах свечения и их связью с атомарным кислородом. В работах [100,101] предложено для улучшения термической стабильности YAG:Ce³⁺ люминофоров вводить Gd³⁺/La³⁺, Ga³⁺ и Tb³⁺. СД с люминофорами YAG:Ce³⁺, Gd³⁺ создают белый свет с улучшенной цветопередачей. Однако, в таких люминофорах ниже термическая стабильность люминофоров. Механизм термического тушения люминофоров YAG:Ce³⁺, легированных Gd³⁺, по-прежнему недостаточно ясен, необходимо проведение углублённых исследований природы тушения.

1.5 Выводы по главе 1

Проведённый краткий анализ состояния разработки СД для освещения показал, что в настоящее время наиболее перспективными являются СД с чипом, излучающим в области 450-460 нм и люминофором в качестве преобразователя спектра. Синтезировано большое количество люминофоров различного химического состава для СД. Получение новых люминофоров и поиск путей совершенствования их свойств активно развиваются, о чём свидетельствует большое число публикаций по данной тематике. Исследования направлены на поиск путей повышения эффективности преобразования излучения и получения спектров излучения с заданными характеристиками. Существенным при разработке люминофоров является необходимость достижения нужных физико-химических свойств люминофоров: стойкости, стабильности. Важным фактором является возможность создания технологий синтеза, обеспечивающих высокий уровень его воспроизводимости при минимальных затратах. В настоящее время наиболее перспективными являются люминофоры на основе ИАГ:Се.

Термические процессы, складывающиеся в совокупности из нагрева чипа за счёт джоулева тепла, безызлучательной рекомбинации носителей заряда в чипе, безызлучательной рекомбинации при преобразовании энергии возбуждения в люминофоре, стоксовых потерь, в конечном итоге определяют функциональные характеристики светодиода, его световую отдачу, цветовую температуру. Не менее изученным является вопрос вклада в нагрев люминофора процессов безызлучательной рекомбинации, который сложно выделить на фоне других процессов.

На первом плане стоит проблема термической стабильности светодиодного чипа и люминофора. Для совершенствования СД необходимо знание каналов потерь энергии на нагрев, разработка способов снижения этих потерь. Изучению эффектов, связанных с нагреванием СД при их эксплуатации посвящено много работ, однако многие проблемы на сегодняшний день не решены. Более того,

люминофор представляет собою порошок из микрокристаллов, различающихся размерами, физико-химическими свойствами. Он наносится на чип в СД в виде композита на основе органического связующего, который тоже участвует в процессах перераспределения тепла. Поэтому измерить нагревание люминофора прямыми методами невозможно. Для оценки возможных потерь энергии излучения чипа в люминесценцию нужны новые методы.

Настоящая работа посвящена изучению процессов выделения тепла в люминофоре при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию, оценке скорости и величины нагрева люминофора.

Для достижения указанной цели работы, проведения теоретических и экспериментальных исследований прежде всего нужно было обоснованно выбрать круг исследуемых объектов. На основании проведённых анализов состояния работ по изучению тепловых эффектов в СД, физико-химических, оптических свойств люминофоров для исследований была выбрана группа люминофоров на основе ИАГ:Се. Эти люминофоры являются наиболее распространёнными, обладают лучшей по сравнению с другими совокупностью люминесцентных свойств. Для исследований выбраны люминофоры, производимые в РФ НПО «Платан» и в Китае фирмой “Grand Lux”, как одни из наиболее эффективных.

Для оценки характеристик нагревания люминофора за счёт выделяющейся в нем энергии при преобразовании излучения чипа в люминесценцию необходимо выполнить комплекс теоретических и экспериментальных исследований спектральных, кинетических свойств затухания, их температурных зависимостей, способов передачи энергии люминофору.

2 МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ ЛЮМИНОФОРОВ

Большинство материалов, используемых в качестве люминофоров представляют собой сложные многокомпонентные соединения, синтез их сложен. Процессы преобразования энергии возбуждения в видимое излучение в люминофорах изучены явно недостаточно из-за сложности состава и структуры используемых соединений, большого многообразия перспективных для использования материалов. Предполагается, что эффективность преобразования синего излучения в видимое этими люминофорами ещё далека от возможной предельной. Поэтому в настоящее время много внимания уделяется совершенствованию технологий их синтеза. Синтез люминофоров, в том числе и в промышленных масштабах, осуществляется многими фирмами, такими как Denka, Nichia, Everlight и т.д. [102]. Синтез проводится с использованием разных технологий: метод твёрдотельных реакций при температуре выше 1600 °C [103,104], химические методы, такие как соосаждение [105,106], золь-гель [107,108], сгорание [109,110], распыление [111,112].

Элементный состав, морфология, структура кристаллов, концентрация и состав дефектов решётки используемых люминофоров, даже при примерно равных соотношениях элементного состава в исходном сырье, очень сильно различаются. Поэтому для исследований с целью выявления наиболее общих закономерностей процессов преобразования энергии возбуждения в излучение представляется целесообразным изучение серий однотипных люминофоров, синтезированных в хорошо отработанных технологических режимах, но разными производителями. Серии люминофоров должны быть высокоэффективными, востребованными (проверенными) на рынке. Технологии синтеза выбранных серий должны быть одинаковыми по методу, обеспечивать хорошую воспроизводимость результатов синтеза, но очевидно различаться режимами синтеза.

2.1 Люминофоры для исследований

В настоящей работе исследовались люминофоры двух серий. Все они были синтезированы на основе ИАГ, активированного церием. Одна серия люминофоров была предоставлена НПО «Платан». Образцы трёх типов: СДЛ 4000 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), СДЛ 3500 ($\text{Y}_{2.6}\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.15}$), СДЛ 2700 ($\text{Y}_{1.24}\text{Gd}_{1.56}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.2}$), были синтезированы методом твёрдофазного спекания, отличались исходным по шихте элементарным составом, с разной концентрацией Gd. Исследовались также люминофоры этих трёх типов, но синтезированные по одним и тем же технологиям в разное время: в 2015, 2016 и 2018 годах. Другая серия выбранных для исследований люминофоров типов YAG 01 - 06 была синтезирована в Китае фирмой GrandLux. Эти люминофоры считаются в настоящее время одними из наиболее эффективных материалов. Люминофоры также были синтезированы методом твёрдофазного спекания, отличались исходным по шихте элементарным составом, с разной концентрацией Gd.

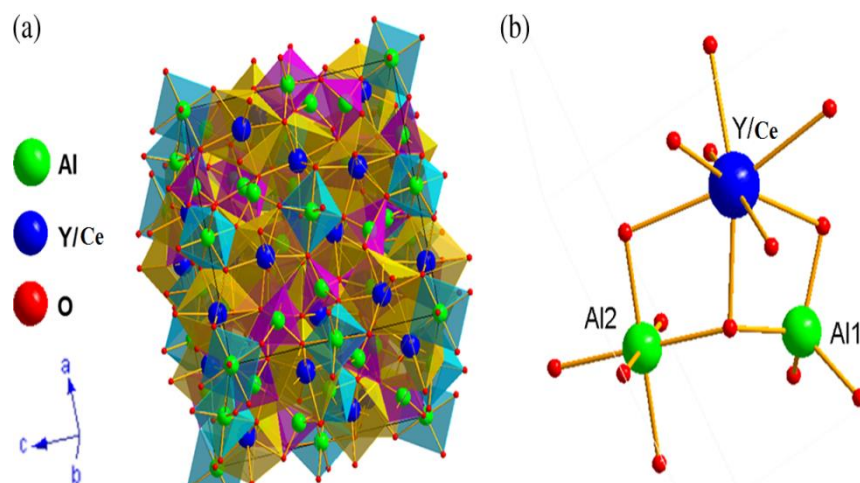


Рисунок 2.1 – (а) Кристаллическая структура $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$. (b) Относительное расположение ионов Y/Ce в решётке YAG

Кристалл YAG имеет кубическую структуру с пространственной группой $Ia-3d$. Как показано на рисунке 2.1 (а), кристаллическая структура $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ состоит из структурных единиц с равным угловым размещением элементов AlO_6 и

AlO_4 , YO_8 или CeO_8 . Каждый ион Y^{3+} додекаэдрически связан с восемью атомами кислорода, двумя тетраэдрами AlO_4 и четырьмя октаэдрами AlO_6 . Додекаэдры YO_8 являются тетрагональными искажёнными.

В кристалле YAG ионы Ce^{3+} , как и введенные другие редкоземельные ионы, занимают додекаэдрические позиции кристаллической решётки, замещая при этом ионы Y^{3+} . На рисунке 2.1 (б) схематически представлены восьми-координированные $\text{Y}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$, шести-координированные Al^{3+} и четырёх-координированные Al^{3+} в одной кристаллографической структуре. В работах [113,114] на основе анализа эффективных ионных радиусов катионов с различной координацией показано, что ионы Ce^{3+} могут замещать ионы Y^{3+} . Следовательно, примесная фаза не наблюдается после того как ионы Y^{3+} замещены ионами Ce^{3+} или другими редкоземельными ионами, а решётка расширяется или сжимается в зависимости от соотношения радиусов ионов. Изменение межионного расстояния приводит к изменению кристаллического поля вокруг иона активатора. Результатом этого может быть смещение полосы люминесценции. Этот эффект широко используется для получения люминофоров с нужной цветностью излучения.

2.2 Морфология исследованных люминофоров

Сканирующий электронный микроскоп (SEM) был использован для изучения морфологии и микроструктуры кристаллов YAG:Ce. Для изучения морфологии люминофоров использовали SEM Quanta3D 200 (FEI Company, США) (рисунок 2.2). Исследуемый люминофор размещался на держателе в вакуумной камере электронного микроскопа. Система фокусировки в микроскопе позволяла сфокусировать поток излучения на исследуемом люминофоре.

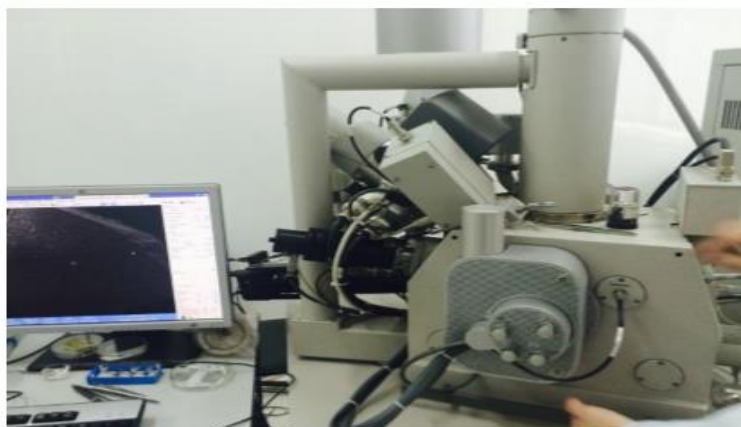


Рисунок 2.2 – Внешний вид прибора SEM Quanta3D 200i

Синтезированные в разные годы образцы люминофоров СДЛ, и YAG, полученные с помощью SEM, показаны на рисунке 2.3.

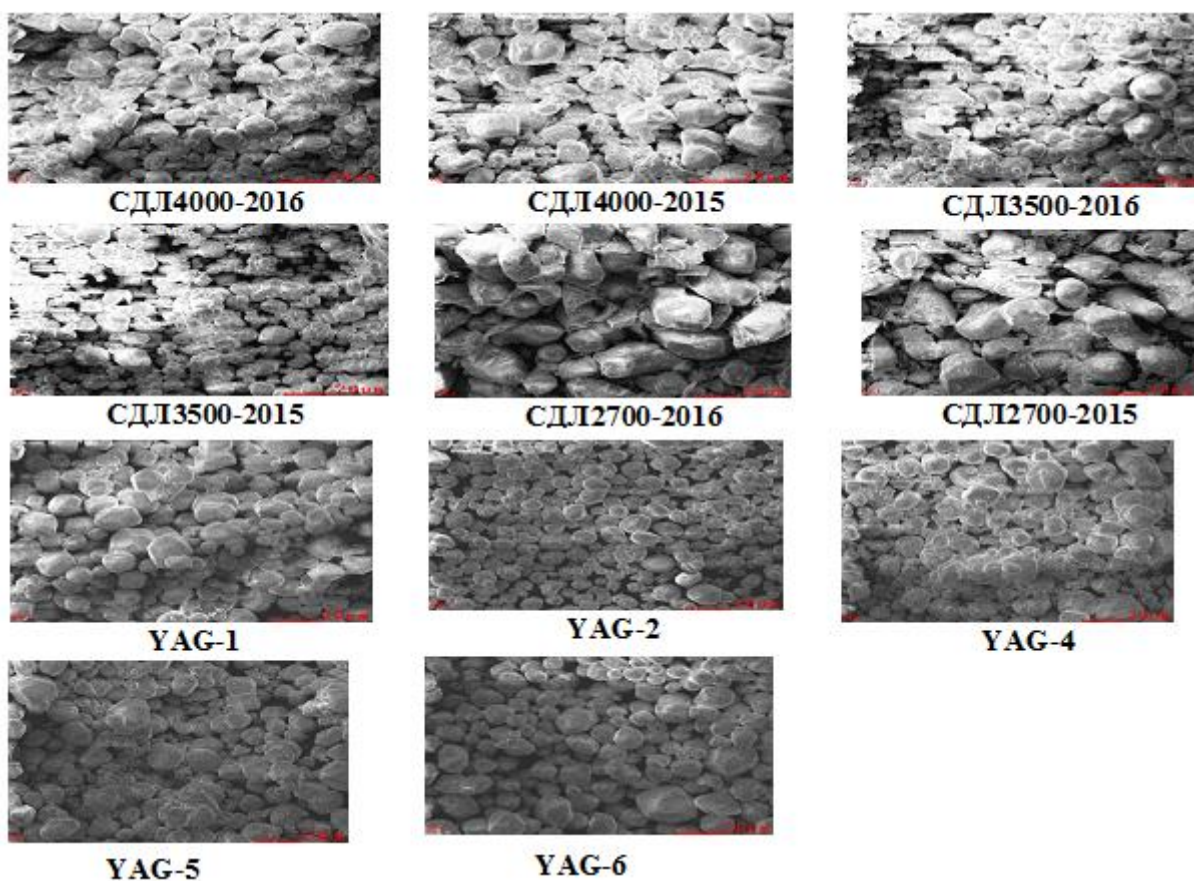


Рисунок 2.3 – Морфология (SEM снимки) исследуемых люминофоров разной предыстории

Выявлены следующие различия в морфологии частиц люминофоров: люминофоры СДЛ 4000, YAG (01-06) состоят из частиц, у которых максимальный размер не превышает 20 мкм, в люминофорах СДЛ 3500 и СДЛ 2700 имеются частицы с размерами более 20 мкм.

Все частицы YAG (01-06) люминофоров имеют относительно небольшой разброс по размерам. Многие частицы имеют достаточно хорошо выраженную огранку. Это свидетельствует о том, что эти частицы имеют высокий уровень кристалличности.

В серии СДЛ люминофоров разброс частиц по размерам больше. Частицы люминофора СДЛ 4000-2015 встречаются в виде чистых гранул, ограниченных плоскостями. Гранулы люминофора СДЛ 4000-2016 имеют округлённую форму.

Множество не сформировавшихся в кристаллах частиц, в том числе субмикронных размеров, наблюдаются в люминофорах СДЛ 3500-2015. В СДЛ 3500-2016 они не имеют определённой формы и огранки, характерной для кристаллов.

Частицы люминофоров СДЛ 2700 имеют вид гранул с тенденцией к формированию огранки. Крупные частицы покрыты мелкими формирующимися частицами, похожими на осколки, размером от 200 нм до единиц микрон. Отметим, что размеры и вид частиц люминофоров подобны описанным в [115]. Мелкие частицы люминофоров имеют микронные и субмикронные размеры. На рисунке 2.4 приведены SEM снимки с большим увеличением люминофоров СДЛ 4000, синтезированных в 2016 и 2015 годах и YAG (01-06).

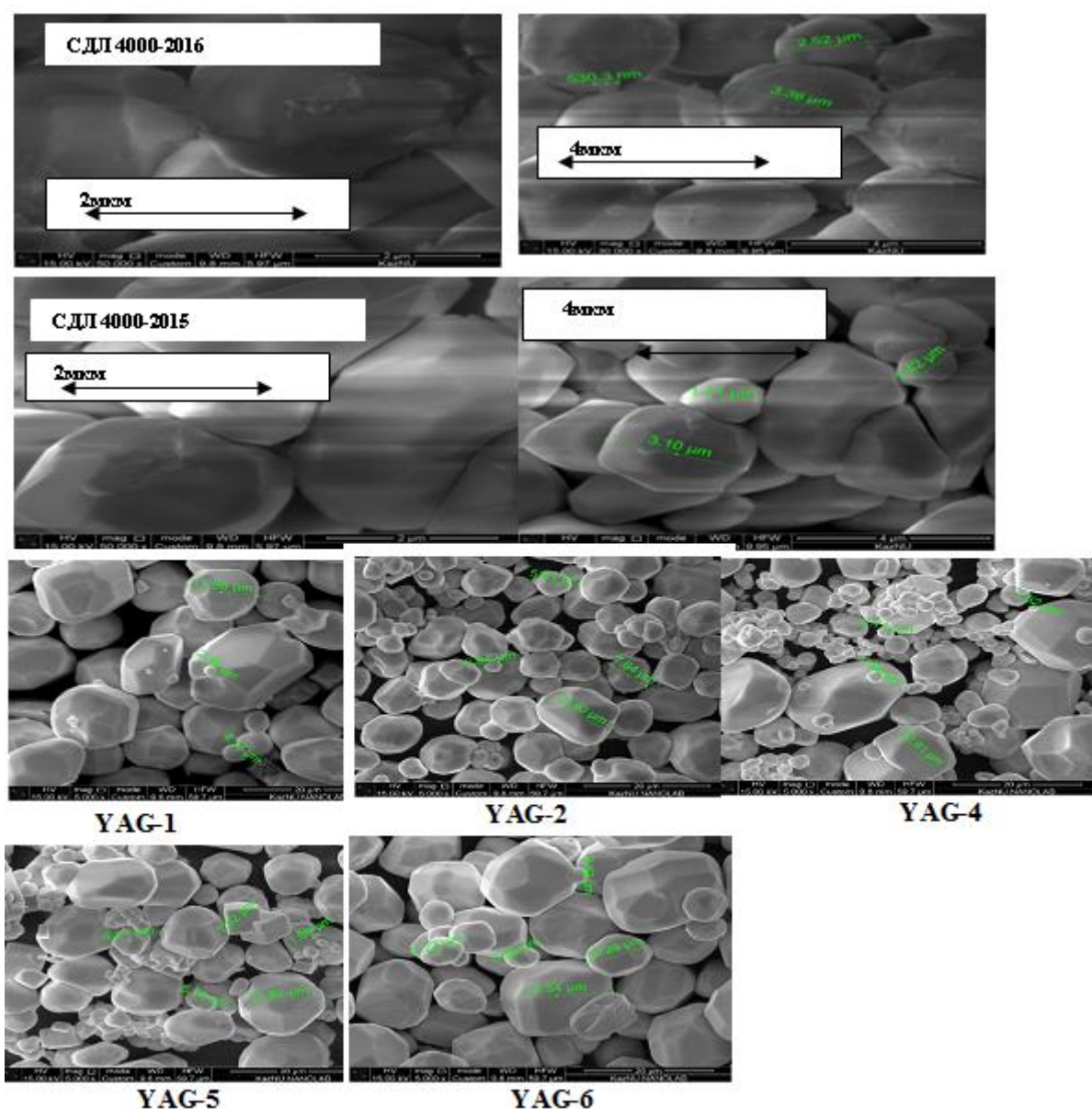


Рисунок 2.4 – SEM снимки образцов СДЛ 4000, синтезированных в 2016 г. и в 2015 г. и YAG (01-06)

Размеры частиц СДЛ 4000 люминофоров, синтезированных в разные годы, примерно одинаковы. Частицы YAG люминофоров имеют размеры, в основном, около 10 мкм. В YAG 01 и 06 частицы крупнее, чем в YAG 02,04,05. В YAG 04 и 05 имеются частицы более мелких размеров, около 2 мкм. Все YAG имеют более выраженную огранку, чем СДЛ люминофоры.

2.3 Элементный анализ люминофоров

2.3.1 Энергодисперсионный анализ при электронном возбуждении

Анализы состава люминофоров на основе YAG:Ce^{3+} были выполнены на SEM Quanta 200i 3D (FEI Company, США) энергодисперсионным методом с применением приставки для элементного анализа.

Результаты исследований элементного состава после компьютерной обработки представлялись в виде энергодисперсионных спектров и таблиц с указанием элементного состава. Результаты исследований показаны на рисунке 2.5 и в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав образцов исследованных люминофоров

Примечание: + элемент присутствует, концентрация не определена.

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

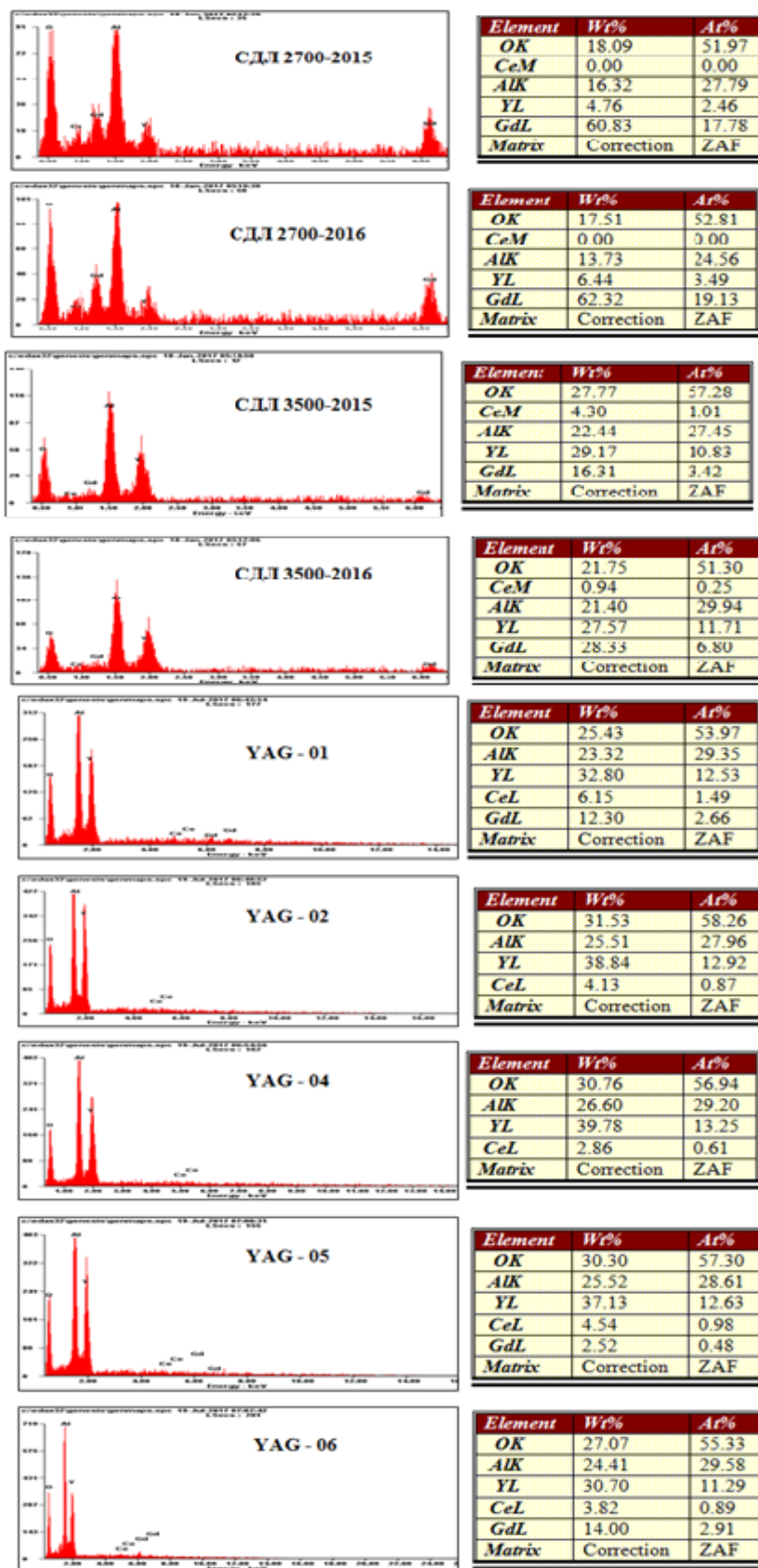


Рисунок 2.5 – Энергодисперсионные спектры люминофоров и их элементный состав

Для энергодисперсионного элементного анализа на SEM в качестве источника возбуждения используются электроны с энергией 14 кэВ. Пробег таких электронов в твёрдом теле не превышает 10 нм.

2.4 Рентгеноструктурный анализ (XRD)

Фазовый состав, степень кристалличности исследуемых люминофоров были изучены методами рентгеноструктурного анализа (XRD).

Структура люминофоров была идентифицирована с помощью дифрактометра Rigaku серии SmartLab (рисунок 2.6) Прибор Rigaku SmartLab представляет собой новейший рентгеновский дифрактометр высокого разрешения. Рентгеновская дифракционная система оснащена мощным источником рентгеновского излучения с высоким потоком энергии мощностью 9 кВт, оборудованным двумерным и многомерным полупроводниковым детектором NuPix-3000 высокого разрешения [116].



Рисунок 2.6 – Внешний вид дифрактометра Rigaku SmartLab

На рисунке 2.7 представлены рентгенограммы исследованных люминофоров. Для сравнения приведена стандартная рентгенограмма кристалла ИАГ. Из результатов видно, что все дифракционные пики соответствуют фазе YAG,

показывая структуру кубического граната с основным пиком при $2\theta=33,41$, что можно отнести к плоскости (420) индексам Миллера.

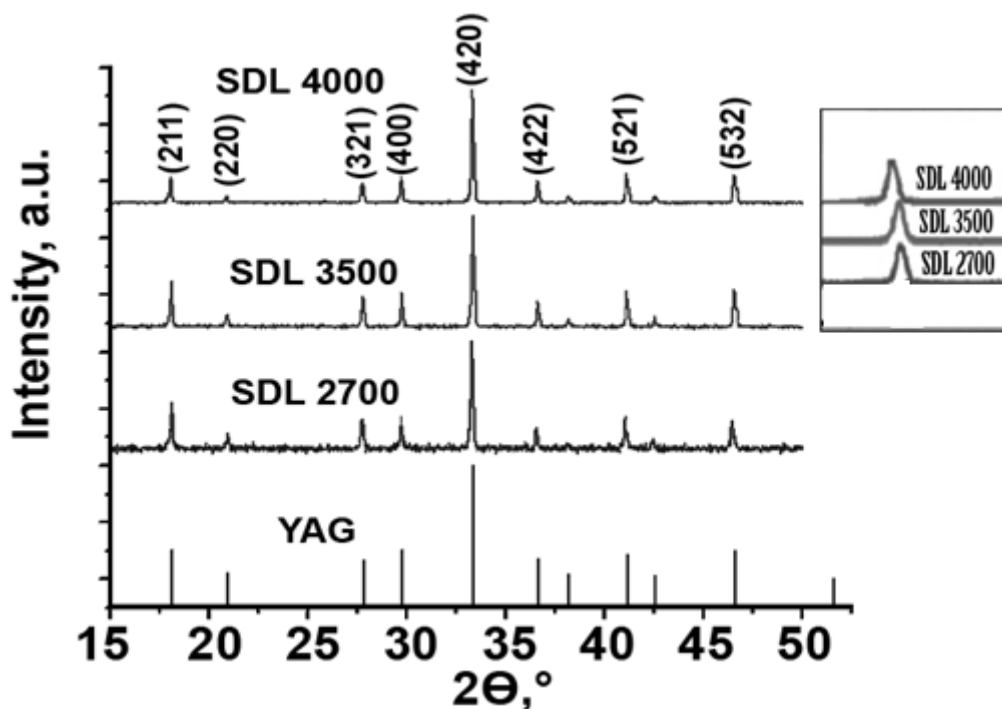


Рисунок 2.7 – Рентгенограммы СДЛ 4000, СДЛ 3500, СДЛ 2700, кристалла $Y_3Al_5O_{12}$. На вставке приведены положения пика (420) для исследованных образцов

Обнаружено изменение соотношения интенсивностей пиков, которое возможно из-за введения ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} . В люминофорах обнаружено смещение положения дифракционного пика (420) в область низких углов относительно его положения в кристалле. Предполагается, что смещение пика (420) обусловлено искажением решётки, обусловленным замещением ионов Y^{3+} ($0,920 \text{ \AA}$) ионами Gd^{3+} ($0,938 \text{ \AA}$). Полученные рентгенограммы подобны измеренным в работах [117,118].

2.5 Выводы по главе 2

1. Исследуемые люминофоры имеют фазу ИАГ в качестве основной в своей структуре. Изменение соотношения интенсивности пиков, возможно, связано с введением активатора Ce^{3+} и соактиватора Gd^{3+} , смещение положения дифракционного пика (420) происходит вследствие замещения ионов Y^{3+} более крупными ионами Gd^{3+} .

2. Все исследуемые люминофоры имеют одинаковый элементный состав, но соотношения компонентов различно. В широких пределах колеблются относительные количества основных элементов. Например, Y – от 2,46 до 14,71 ат%, Al – от 24,56 до 30,97 ат%, Gd – от 0 до 19,1 ат%, Ce – от 0,1 до 1,4 ат%. Имеет место существенное различие в содержании кислорода от 49,43 до 58,26 ат%, что свидетельствует о существовании нестехиометрии в микрокристаллах

3. Существенно отличается морфология исследованных люминофоров. Частицы люминофоров разных типов различаются формой и размерами. Кристаллиты в серии YAG (01-06) люминофоров имеет более выраженную огранку, размеры микрокристаллов имеют относительно небольшой разброс. Для серии СДЛ люминофоров характерен относительно большой разброс по размерам и форме частиц.

Морфология порошков люминофоров разных партий различается. Это свидетельствует о зависимости формирования микрокристаллов от технологических режимов синтеза, от особенностей структуры исходных элементов синтеза (неконтролируемой дефектности и т.д.).

3 ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИАГ ЛЮМИНОФОРОВ

В настоящем разделе изложены результаты исследования излучательных свойств выбранных для исследований люминофоров. Как уже отмечалось выше, для исследований были использованы образцы ИАГ:Се разной предыстории. Кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$, активированные церием, перспективны для исследования в светодиодах для генерации света в широкой спектральной области видимого диапазона (“белых” СД). Такие люминофоры обеспечивают высокую эффективность преобразования излучения чипа в люминесценцию в диапазоне 500–800 нм.

Выбранные серии люминофоров, производимые в НПО “Платан”, Москва РФ: СДЛ 2700, 3500, 4000 и “Grand Lux Optoelectronics Co.Ltd”, Китай: YAG (01-06), являются эффективными, характеристики их стабильные. В каждой серии люминофоры различаются по составу, но наборы составов обеих серий подобны. По светотехническим свойствам эти люминофоры различаются цветностью излучения. Исследовались люминофоры НПО “Платан”, синтезированные в разные годы выпуска, что позволяло выявлять влияние технологии на свойства. Такой набор люминофоров выбран для того, чтобы обеспечить достоверность получаемых результатов исследований и анализов.

Церий в качестве активатора играет важную роль в люминесценции YAG люминофоров. Предполагается, что электронный переход в ионе Se^{3+} из нижнего 5d-возбужденного состояния в основное состояние $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$ [119,120] при возбуждении синими светодиодами люминофора YAG:Ce обеспечивает эффективное преобразование синего света в жёлтый.

Исследованы основные излучательные свойства выбранных люминофоров: спектры возбуждения и фотолюминесценции, катодолюминесценции, энергетический выход преобразования излучения чипа в люминесценции, кинетика затухания люминесценции, цветовые характеристики излучения люминофоров.

3.1 Спектры возбуждения и люминесценции

Спектры фотолюминесценции образцов измерялись с помощью спектрометра FLS980, источником возбуждения служила ксеноновая лампа (250 – 1000 нм). Вид спектрометра FLS980 представлен на рисунке 3.1. FLS980 имеет высокую чувствительность и высокое спектральное разрешение в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах спектра. Монохроматор с компьютерным контролем имеет широкий спектральный диапазон благодаря трём используемым решёткам на одном держателе. Прибор имеет два детектора с независимыми входными щелевыми апертурами. Счётчик фотонов позволяет измерять спектры в диапазоне от 200 до 1700 нм, аналоговый детектор расширяет диапазон до 5000 нм.

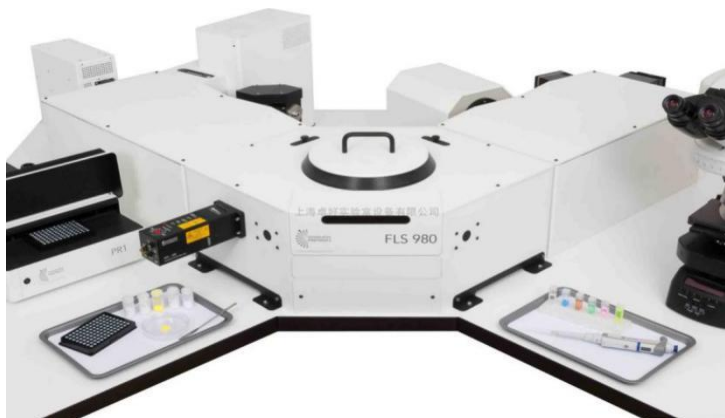


Рисунок 3.1 – Изображение спектрометра FLS980

Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 560$ нм) образцов были измерены в диапазоне длин волн 300–550 нм, результаты измерения представлены на рисунке 3.2. В спектрах возбуждения выделяются два пика в области 344 и 455 нм. Как следует из представленных на рисунке 3.2 спектров возбуждения, имеет место небольшое смещение положений полос возбуждения в разных люминофорах. Например, в СДЛ люминофорах разных типов положения полос приходятся на 336, 338, 340 нм и 458, 460, 456 нм. Положения полос возбуждения люминофоров одного типа, но разных лет выпуска, неизменны.

Полуширина полосы возбуждения на 460 нм существенно выше, чем полосы на 340 нм. Следовательно, для возбуждения в области 460 нм к спектру свечения чипа по положению требования ниже.

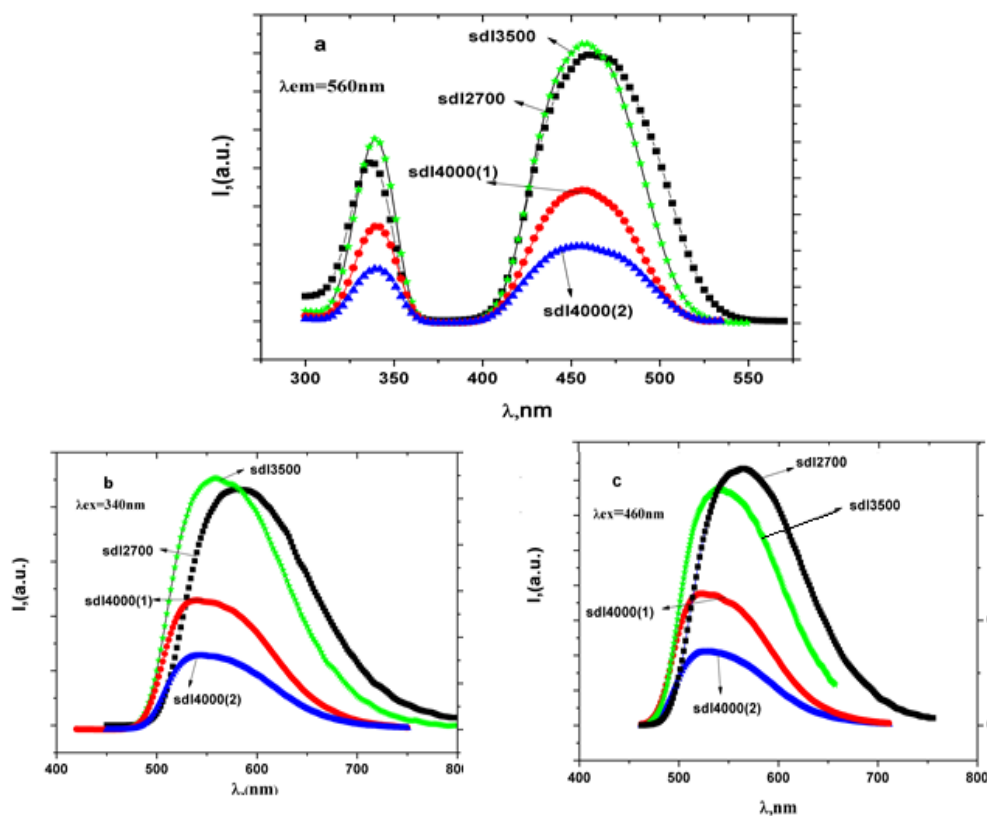


Рисунок 3.2 – Спектры возбуждения и люминесценции люминофоров СДЛ 2700 ($\text{Y}_{1.24}\text{Gd}_{1.56}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.2}$), СДЛ 3500 ($\text{Y}_{2.6}\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.15}$), СДЛ 4000 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)

На рисунке 3.2 b и c приведены результаты измерений спектров люминесценции люминофоров СДЛ типов при возбуждении на 340 и 460 нм. Положения полос люминесценции не зависят от того, в какой полосе возбуждается люминесценция, 340 или 460 нм, слабо зависит и форма полосы.

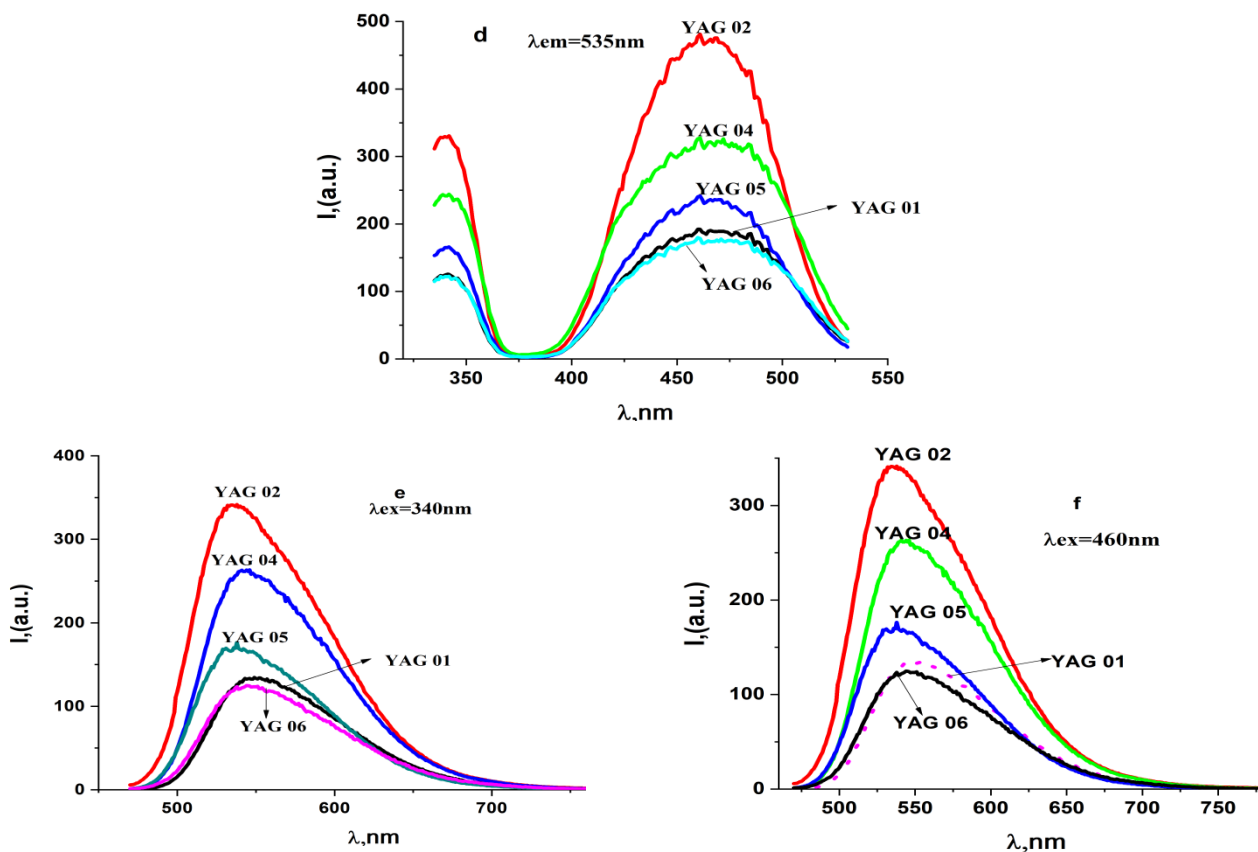


Рисунок 3.3 – Спектры возбуждения и люминесценции люминофоров серии YAG (1-6)

На рисунке 3.3 приведены результаты исследования спектров люминесценции и возбуждения люминофоров серии YAG (1-6).

Обобщенная информация о спектрах люминесценции и возбуждения представлена в таблице 3.1. Из представленных в таблице 3.1. результатов следует, что характеристики спектров люминесценции люминофоров одного типа, но разных лет выпуска, почти неизменны. Характеристики спектров возбуждения для однотипных люминофоров разных лет выпуска отличаются, хотя и незначительно. Это означает, что структура центров свечения и их ближайшего окружения мало зависит от отклонений в технологии синтеза, тогда как на характеристики спектров возбуждения технологические режимы влияют сильнее.

Таблица 3.1 – Спектральные характеристики излучения и возбуждения люминофоров: положение максимума и полуширина полосы.

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

В основном спектры люминесценции YAG:Ce серии люминофоров подобны измеренным в люминофорах СДЛ серии. Обнаружено два небольших различия в спектрах люминесценции возбуждении люминофоров серий СДЛ и YAG. Полуширина полос люминесценции YAG люминофоров несколько меньше, чем у СДЛ. Это означает, что качество света СД с люминофорами СДЛ выше, индекс цветопередачи больше. У YAG люминофоров полоса спектра возбуждения в области 460 нм шире, чем у СДЛ. Следовательно, при использовании люминофора YAG должны быть ниже требования к чипу, его спектру излучения.

Интерес представляет сопоставление результатов исследования спектральных характеристик люминесценции люминофоров двух серий, СДЛ и YAG. Положения максимумов полос в люминофорах СДЛ серии приходятся на 545–585 нм, в YAG серии – на 537–561 нм. Это область люминесценции всех ИАГ:Ce люминофоров, обусловленной переходами в центрах свечения, которыми являются ионы церия. На эту область, от 520 до 590 нм приходятся максимумы полос люминесценции ИАГ:Ce люминофоров, измеренной во множестве работ. Но

очень заметным является различие в ширине полос. В люминофорах СДЛ серии полуширины полос имеют величину 0,48–0,49 эВ, в люминофорах YAG серии – 0,37–0,40 эВ.

Различие в форме полос наблюдается и в спектрах возбуждения люминесценции люминофоров двух серий. Положения максимумов полос возбуждения различаются незначительно, все они приходятся на диапазон от 456 до 465 нм. Но существенно различаются полуширины полос: от 0,35 до 0,45 в серии СДЛ и от 0,46 до 0,49 в серии YAG.

Принято считать, что две полосы возбуждения при $\lambda_{\max} = 460$ и 340 нм обусловлены переходами $4F_{5/2} \rightarrow 5D_0$, $5D_1$, широкая полоса люминесценции при $\lambda_{\max} = 520$ и 580 нм обусловлена переходами $5D_0 \rightarrow 4F_{5/2}$, $4F_{7/2}$ в ионах церия, соответственно.

Различие в формах полос люминесценции люминофоров двух серий, очевидно, обусловлено разницей в кристаллических полях, в которых находятся центры свечения. Но обе серии люминофоров имеют в целом близкие наборы основных элементов, в том числе и концентраций центров свечения. Следовательно, не элементным составом определяется различие спектральных характеристик люминесценции. Различие в люминофорах двух серий состоит в том, что синтез их проводился в разных условиях: технологические регламенты и технологические режимы синтеза, степень чистоты исходных веществ были, очевидно, разными. Поэтому можно утверждать, что наблюдаемое различие в формах спектров люминесценции и возбуждения связано с разницей в собственной дефектности микрокристаллов люминофоров двух серий. Введение собственных дефектов, вакансий, ионов в междоузлиях, антидефектов, полностью определяется режимами синтеза. Тогда наблюдаемые эффекты различия спектральных характеристик люминесценции люминофоров двух серий можно представить следующим образом.

При синтезе в кристаллах люминофоров формируются нанодефекты. Нанодефекты представляют собою сложные комплексные дефекты, которые содержат в себе элементы матрицы, центры свечения, точечные дефекты,

вводимые вместе с активатором для компенсации разницы зарядов, упругих напряжений. Такие комплексы имеют отличную от точечных дефектов размерность – наноразмеры. Поэтому их можно называть нанодефектами по аналогии с принятыми для сцинтилляционных материалов на основе LiF, ZnWO_4 [121,122]. Представление о структуре нанодефекта ещё только формируется. Однако в состав нанодефекта должны входить как собственные, так и примесные точечные дефекты. Предполагается, что в составе нанодефекта есть элементы матрицы: Y, Al, O, точечные дефекты: центр свечения – Ce, антидефекты, вакансии, ионы в междоузлиях.

Различие в технологии синтеза приводит к тому, что формирующиеся нанодефекты имеют одинаковые структурные компоненты, но разное их соотношение. Малое различие в характеристиках люминесценции люминофоров одной серии и большое между разными сериями подтверждает, что наблюдаемая разница спектральных характеристик люминесценции двух серий обусловлена различием в соотношении компонентов нанодефектов. Это различие проявляется в том, что кристаллические поля в области расположения центра свечения в нанодефекте в люминофорах двух серий различаются.

В ИАГГ:Ce смещение полосы относительно ИАГ:Ce всегда происходит с ~ 540 до ~ 580 нм в люминофорах СДЛ серии и с 540 до 560 нм в люминофорах YAG серии вне зависимости от содержания Gd^{3+} в решётке. Полоса люминесценции при этом почти не меняет форму, полуширина почти не меняется. Это означает, что центры свечения в ИАГГ:Ce всегда находятся в области, где Y^{3+} полностью или почти полностью замещены ионами Gd^{3+} . Вероятно, в ИАГ:Ce формируются нанодефекты с фазой, в составе которой центры свечения, ионы Ce^{3+} находятся в окружении ионов Y^{3+} . В ИАГГ:Ce в окружении центров свечения, ионов Ce^{3+} , ионы Y^{3+} полностью или почти полностью замещены ионами Gd^{3+} .

Для составления общего представления о связи спектров люминесценции со спектрами возбуждения были проведены исследования с использованием возможности их представления в 3D виде. 3D спектры люминесценции были

измерены с использованием прибора FluoroMax-4, имеющего способность разрешения на 0,2 нм, с высокой чувствительностью ($>6000: 1$) и высокой точностью (длина волны: $\pm 0,5$ нм). Внешний вид прибора представлен на рисунке 3.4.

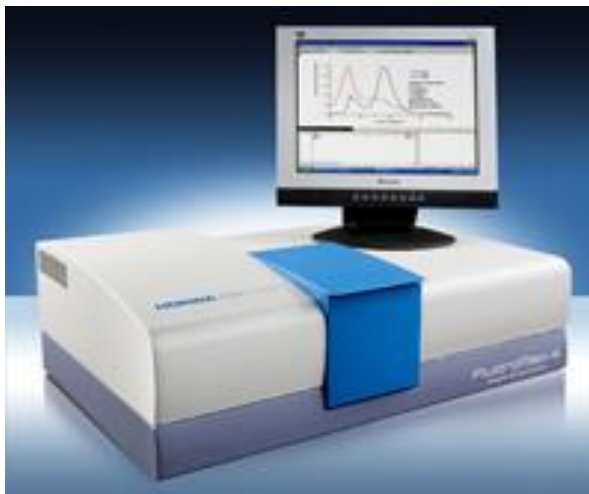
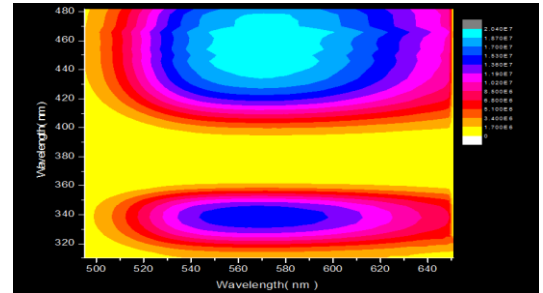
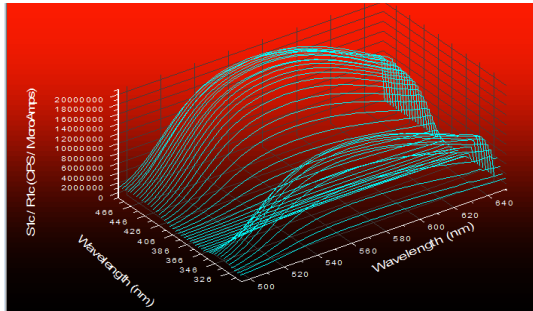


Рисунок 3.4 – Вид спектрометра FluoroMax-4

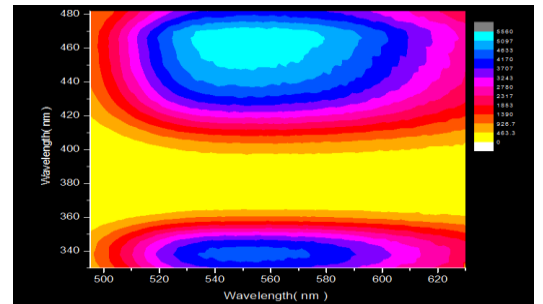
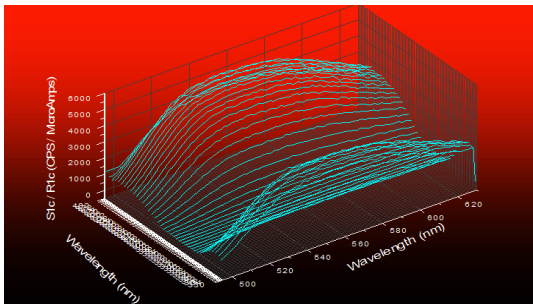
Спектры люминесценции и возбуждения люминофоров серии СДЛ в 3D представлении приведены на рисунке 3.5.

Результаты исследования спектров возбуждения и люминесценции при 3D измерениях полностью соответствуют представленным на рисунке 3.2. Возбуждение в области $\lambda_{ex}=400 - 480$ нм приводит к люминесценции в области 500–640 нм с максимумами на 540 – 580 нм для разных люминофоров. В этой же области возбуждается люминесценция излучением в области 320–350 нм. Общий вид спектров люминесценции и возбуждения в 3D представлении позволяет выявить некоторые дополнительные закономерности. Можно видеть, что спектры люминесценции и возбуждения при разных сечениях несколько различаются. Особенно это хорошо заметно при градиентном представлении результатов. Спектры люминесценции изменяются при изменении длины волны потока возбуждения. Например, для люминофора СДЛ2700 возможно выделение спектра возбуждения с двумя максимумами. Эти эффекты не сказываются существенно на основных закономерностях спектральных характеристик люминофоров, являются

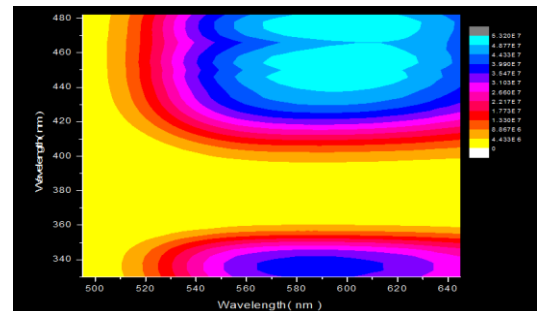
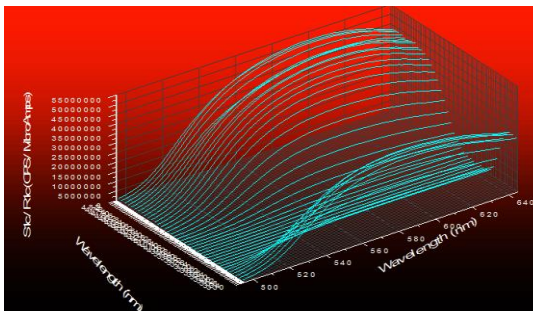
эффектами второго порядка. Тем не менее, из полученных результатов можно сделать следующее важное заключение: наблюдаемые при разных способах возбуждения и измерения спектров люминесценции подобных люминофоров в разных работах, в разных измерениях имеют различающиеся положения и форму полос. Это объясняется, как следует из представленных результатов, взаимной сложной связью спектров возбуждения и люминесценции.



СДЛ3500



СДЛ4000



СДЛ2700

Рисунок 3.5 – 3D спектры люминесценции в диапазоне 500-640 нм и возбуждения в области 320–480 нм

Как следует из представленных результатов исследований, интенсивность возбуждения люминесценции ИАГ:Се люминофоров с излучением в области 340 нм в 1,33 раз слабее, чем при возбуждении излучением в области 450 нм.

Поэтому для возбуждения ИАГ:Се люминофоров оптимальным является излучение InGaN/GaN p-n гетероструктуры, которое приходится на область около 450 нм и имеет малую ширину линии.

3.2 Спектры катодолюминесценции

Метод возбуждения люминесценции потоками высокоэнергетической радиации весьма информативен для изучения процессов передачи энергии возбуждения центрам свечения в люминофорах [123]. При таком возбуждении энергия передаётся матрице кристалла и затем центрам свечения. Интегральные спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) группы близких по составу люминофоров ИАГ:Се³⁺ серии СДЛ измерялись при возбуждении импульсом потока электронов со средней энергией 250 кэВ, длительность импульса составляла 10 нс. В спектральном диапазоне 200–1100 нм оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048 осуществлялась регистрация интегральных спектров излучения ИКЛ. Время интегрирования составляло 100 мс.

Интегральные спектры ИКЛ люминофоров СДЛ 2700, СДЛ 3500, СДЛ 4000 и YAG (01-06) при возбуждении импульсом потока электронов приведены на рисунке 3.6.

В спектрах ИКЛ выделяются полосы излучения в видимой области, подобные известным для ФЛ. Спектры свечения люминофоров YAG (1,2,4,5) и СДЛ 4000, СДЛ 3500 в основном подобны по положению и форме полос. В люминофорах YAG 06 и СДЛ 2700 положение пиков люминесценции смещено в красную область, что обусловлено наличием в люминофоре Gd.

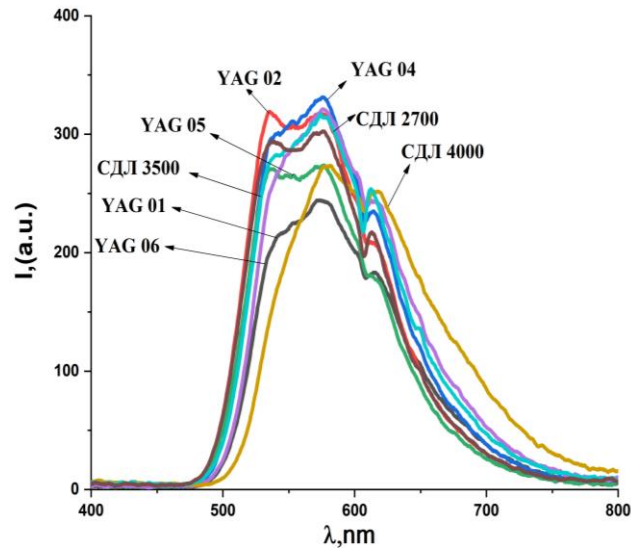


Рисунок 3.6 – Интегральные спектры ИКЛ люминофоров СДЛ 2700, СДЛ 3500, СДЛ 4000 и YAG (01-06)

Сопоставление спектров ИКЛ и ФЛ позволяет сделать выводы: спектры люминесценции в области 500–800 нм в основном подобны, но имеют небольшие отличия по положению и форме полос.

3.3 Энергетический выход излучения люминофоров

Энергетический выход люминесценции люминофора СД является одним из важнейших показателей оценки характеристик люминофора. Измерение энергетического выхода излучения осуществлялось с использованием калиброванного спектрофотометра AvaSpec-ULS3648 и интегрирующей сферы. Для возбуждения использовались два типа чипов, генерирующих излучение с потоком 173 мкВт/см^2 в полосе с максимумом на 460 нм и 16730 мкВт/см^2 на 447 нм. Мощности излучения источников возбуждения различались почти в 100 раз.

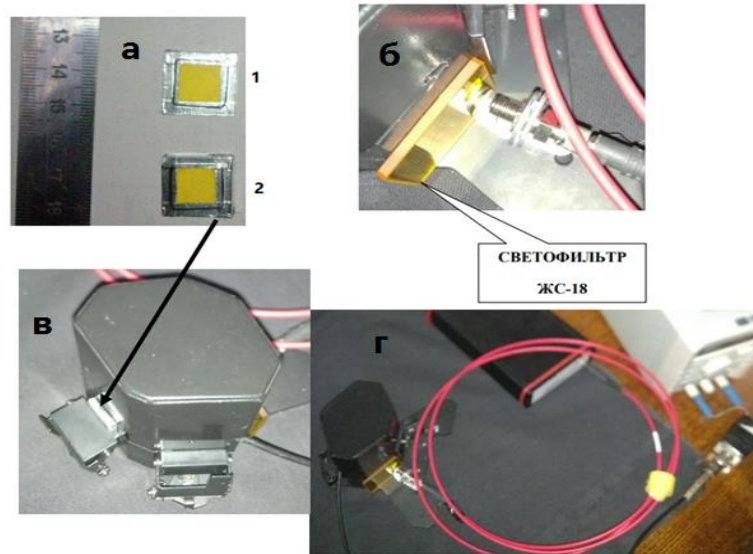


Рисунок 3.7 – Установка для измерения энергетического выхода излучения люминофора. а – вид образцов люминофоров, б – выходное окно со светофильтром ЖС-18, в – интегрирующая сфера, г – спектрофотометр AvaSpec-ULS3648

Под энергетическим выходом излучения η понимается отношение величины потока люминесценции $\Phi_{\text{л}}$ к поглощённому потоку возбуждения $\Phi_{\text{ч}}$.

$$\eta_{\text{л}} = \frac{\Phi_{\text{л}}}{\Phi_{\text{ч}}} \quad (3.1)$$

Поток излучения измеряется с использованием фотометрического интегрирующего шара. В фотометрическом шаре энергетическая освещённость прямо связана с величиной введённого в шар потока соотношением:

$$E_{\text{ш}} = E_0 + \frac{1}{4\pi^2} \Phi \frac{\rho}{1-\rho}, \quad (3.2)$$

где $E_{\text{ш}}$ – полная энергетическая освещённость внутренней поверхности шара, E_0 – энергетическая освещённость внутренней поверхности шара за счёт прямого попадания от источника излучения на приёмник, r – радиус шара, ρ – коэффициент отражения поверхности шара. $\frac{\rho}{1-\rho}$ – коэффициент усиления шара.

При размещении окон для ввода излучения возбуждения и измерения освещённости в шаре вблизи друг друга первичная освещённость равна нулю и выражение 3.2 принимает вид:

$$E_{ш} = \frac{1}{4\pi^2} \Phi \frac{\rho}{1-\rho}. \quad (3.3)$$

Выражение 3.3 действительно только в том случае, когда коэффициент отражения в области измерений потоков не зависит от длины волны. В случае использования шара для измерений потоков возбуждения и люминесценции в СД коэффициент отражения должен быть постоянным в области спектра от 400 до 800 нм. Это условие легко выполняется при покрытии внутренней поверхности шара стандартными композитными красками на основе, например, окиси магния. При определении величины потока излучения измеряется энергетическая освещённость, при измерении светового потока – освещённость.

Необходимо наличие трёх отверстий: для ввода потока излучения, вывода для регистрации и размещения образца люминофора. Введение отверстий приводит к уменьшению средней величины коэффициента отражения. Можно показать при наличии отверстий, коэффициент отражения в которых равен нулю, что при многократных отражениях средняя величина коэффициента отражения оказывается равной:

$$\rho_{ср} = \rho (s_{ш} - \Sigma s_{отв}) / s_{ш}, \quad (3.4)$$

где $\Sigma s_{отв}$ – сумма площадей отверстий, $s_{ш}$ – общая площадь внутренней поверхности шара. Следовательно, при суммарной площади отверстий, равной 10% от площади шара, средняя величина коэффициента отражения снижается на 10%. Поэтому этот эффект нужно учитывать. Из 3.4 нетрудно видеть, что с ростом радиуса шара при тех же отверстиях влияние отверстий на результат измерений уменьшается.

Отметим, что люминофор для потока возбуждения является поглощающей поверхностью, для потока люминесценции – рассеивающей.

В установке, использованной нами для измерений энергетического выхода, использовался интегрирующий фотометрический шар с отверстиями для

установки образца, чипа для возбуждения люминесценции. Образец люминофора в шаре размещается в виде тонкой шайбы с постоянно одинаковыми размерами. Спектрофотометр регистрирует спектр излучения в виде зависимости спектральной плотности излучения от длины волны в мкВт/нм и интегральное значение потока во всей измеряемой области спектра. Выполнялись два измерения: полного спектра энергетической освещённости в плоскости поверхности шара и её интегральное по спектру значение $E_{шп}$, затем то же, но через светофильтр ЖС18. В первом случае измерялась энергетическая освещённость поверхности шара излучением чипа и люминофора:

$$E_{шп} = \frac{1}{4\pi^2} \Phi_{л} \frac{\rho}{1-\rho}. \quad (3.5)$$

Во втором измерялась только энергетическая освещённость излучением люминофора, так как светофильтром полностью вырезалось излучение чипа в области 400 – 480 нм.

$$E_{шл} = \frac{1}{4\pi^2} \Phi_{л} \frac{\rho}{1-\rho}. \quad (3.6)$$

Поскольку ни геометрия измерений, ни свойства всех активных элементов всей измерительной системы не изменялись, соотношение энергетических освещённостей, полученных в результате двух измерений, можно записать следующим образом:

$$E_{шл} = E_{шп} - E_{шч} \quad \text{или} \quad E_{шч} = E_{шп} - E_{шл}, \quad (3.7)$$

где $E_{шч}$ – энергетическая освещённость, созданная излучением чипа.

Из 3.5–3.7 следует:

$$\frac{E_{шл}}{E_{шч}} = \frac{E_{шл}}{E_{шп} - E_{шл}} = \frac{\Phi_{л}}{\Phi_{ч}} = \frac{\Phi_{л}}{\Phi_{п} - \Phi_{л}} = \eta. \quad (3.8)$$

Как следует из 3.8, энергетический выход преобразования излучения η в рассмотренной методике измерения равен отношению энергетической освещённости, обусловленной излучением люминофора, к энергетической освещённости, обусловленной излучением чипа.

Схема стенда для измерения энергетического выхода люминофора представлена на рисунке 3.8.

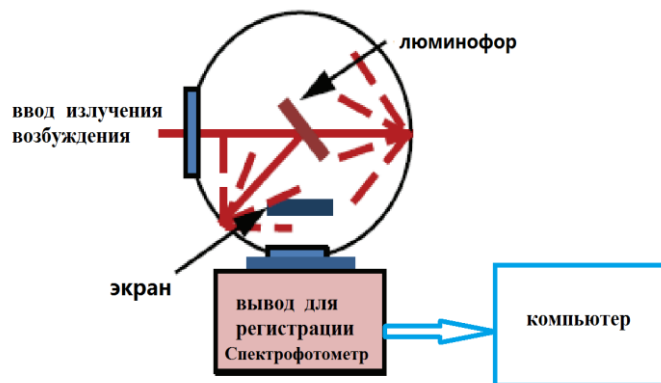


Рисунок 3.8 – Схема стенда для измерения энергетического выхода люминесценции люминофора

Результаты измерения энергетического выхода преобразования каждого люминофора проводилось 5 раз. Усреднённые значения приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Энергетическая эффективность преобразования излучения на 460 и 447 нм

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

Как следует из представленных результатов измерений, энергетический выход исследуемых люминофоров находится в пределах 0,331–0,438. Это достаточно высокие значения для используемых в СД современных люминофоров. Этот параметр зависит от типа излучения, которым возбуждается люминесценция.

При возбуждении люминофоров чипом с $\lambda_{\max} = 447$ нм η в среднем ниже. Эта разница не может быть объяснена смещением полосы излучения чипа относительно полосы возбуждения люминофора. Полоса возбуждения много шире полос излучения чипа. Положение полос излучения очень близки к максимуму полосы возбуждения. Наблюдаемое различие, вероятно, обусловлено разницей в мощности возбуждения, которая различается в 100 раз. Однако, причина такого различия неясна.

Интересны результаты сопоставления энергетических выходов СДЛ люминофоров одного типа, но разных лет выпуска. Выходы могут измениться на 10–15%. Отметим, что энергетический выход люминофора СДЛ 2700 сопоставим или выше, чем у люминофоров СДЛ 3500 и СДЛ 4000. Спектр излучения люминофора СДЛ 2700 сдвинут по отношению к спектрам СДЛ 3500 и СДЛ 4000 в красную область, т.е. ожидаемый выход должен быть меньше. Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод. Величина энергетического выхода люминофора в значительной степени зависит от технологических режимов синтеза люминофоров, отклонений от режимов синтеза, даже если они находятся в пределах неконтролируемых, по объективным причинам, диапазонах. Энергетические выходы люминофоров серии YAG (01-06) различаются на 2–10%. Энергетический выход люминофора YAG-4 выше, чем у люминофоров YAG (01,02,05,06).

Как следует из представленных результатов, энергетический выход излучения η почти не зависит от мощности возбуждающего излучения при преобразовании люминофором СДЛ-4000. Изменение не превышает 2,5%. Но энергетический выход с увеличением мощности в 100 раз уменьшается на 22% в СДЛ-2700 люминофоре и 18% – в СДЛ-3500. Такая разница в энергетическом выходе, возможно, объясняется чувствительностью люминофоров к изменению температуры.

3.4 Цветовые характеристики исследованных люминофоров

Цветность CIE характеризует цвет излучения по двум цветовым координатам x и y . Координаты цветности исследуемых ИАГ люминофоров серии СДЛ были нами рассчитаны по измеренным спектрам люминесценции и представлены на рисунке 3.9.

На рисунке 3.9 представлена цветовая диаграмма Международного комитета по освещению 1931 г. На диаграмме показаны точки, соответствующие координатам цветности (x , y) исследуемых люминофоров при возбуждении с длиной волны 460 нм. Значения координат цветности дают количественное определение восприятия данного спектра системой человеческого зрения.

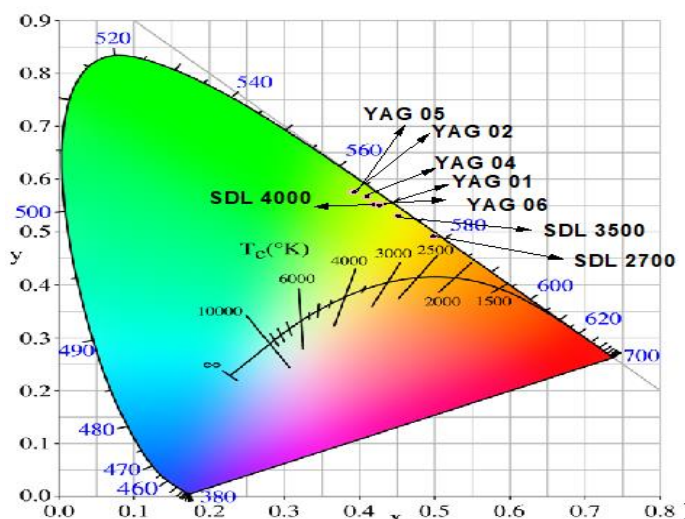


Рисунок 3.9 – Цветность CIE люминесценции люминофоров СДЛ 4000, СДЛ 3500, СДЛ 2700 и серии YAG (01-06) при возбуждении с длиной волны 460 нм.

Координаты цветности люминесценции и положения пика люминесценции люминофоров представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Координаты цветности люминесценции люминофоров серии СДЛ 2016Г и ИАГ (01-06).

Образец (2016Г.)	Координаты цветности люминесценции люминофоров		
	х	у	Положения пика
СДЛ 4000($Y_3Al_5O_{12}$)	0,419	0,552	534
СДЛ 3500($Y_{2.6}Gd_{0.25}Al_5O_{12}: Ce_{0.15}$)	0,452	0,531	553
СДЛ 2700($Y_{1.24}Gd_{1.56}Al_5O_{12}: Ce_{0.2}$)	0,499	0,493	580
YAG-1	0,428	0,553	546
YAG-2	0,391	0,575	532
YAG-4	0,410	0,566	538
YAG-5	0,393	0,576	535
YAG-6	0,427	0,551	549

Из рисунка 3.8 и таблицы 3.3 видно, что с увеличением концентрации Gd, координаты цветности люминесценции смещаются в красную область, положения максимума спектра люминесценции сдвигается в длинноволновую область. Координаты цветности соответствуют данным, опубликованным в паспортах люминофоров изготовителями.

3.5 Кинетика релаксации люминесценции

Исследование закона затухания люминесценции после внешнего воздействия на люминофор является важным способом для установления процессов переноса энергии в кристалле. В [124] высказано предположение о том, что центр свечения в ИАГ:Се имеет сложную структуру. Из исследований кинетических характеристик затухания люминесценции можно получить дополнительную информацию о передаче энергии центрам свечения, об энергетической структуре центров свечения.

Были исследованы кинетические характеристики затухания люминесценции ИАГ люминофоров серии СДЛ с использованием разных источников возбуждения

и методов измерения. Это позволило получить информацию о закономерностях затухания люминесценции после импульсного возбуждения.

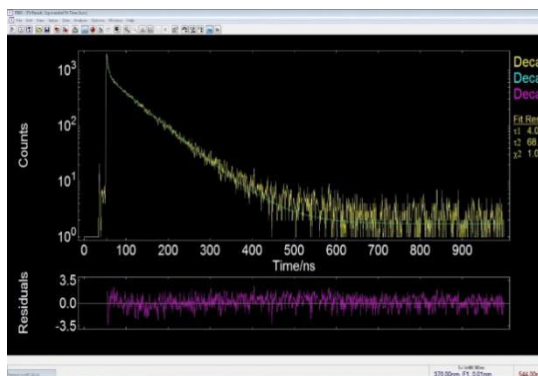
На рисунке 3.10 приведены для примера результаты кинетики затухания люминесценции в люминофорах СДЛ 4000 2015 и 2016 годов синтеза. Измерения были выполнены с использованием спектрометра FLS980. Импульсный светоизлучающий диод EPLED с полосой на 375 нм и шириной около 10 нм, длительностью импульса 750 пс, использовался в качестве источника возбуждения.

Кинетические кривые затухания люминесценции во всех люминофорах в наносекундном диапазоне имеют выраженный двухстадийный характер. Кривые затухания достаточно хорошо описываются функцией:

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

где A_1 и A_2 обозначают начальные интенсивности компонентов, τ_1 и τ_2 — характеристические времена затухания люминесценции.

В таблице 3.4 обобщены результаты исследования кинетических кривых затухания люминесценции. Коротковременный компонент затухания в наносекундном диапазоне для исследуемых люминофоров находится в пределах 1,46–4,30 нс, длинновременный компонент находится в пределах 59,8–68,7 нс. Основная доля всего излучения обеспечивается длинновременным компонентом, 87,3–90,9 %. Среднее время затухания τ имеет величину 53–59 нс, что соответствует данным, полученным в работах [125]. Для примера, на рисунке 3.10 приведены результаты исследования кинетических кривых затухания люминесценции люминофора СДЛ 4000 разных лет выпуска.



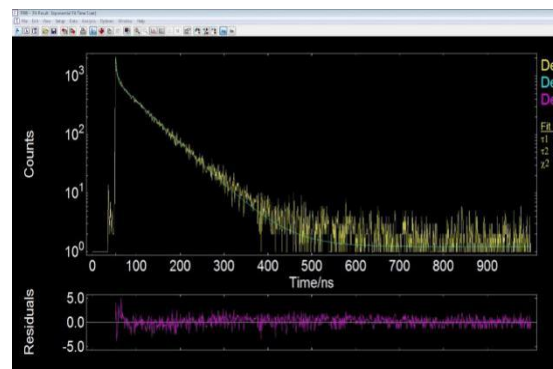
СДЛ 4000(2015)

$$A=A_1e^{-t_1/2} + A_2e^{-t_2/2}$$

$$t_1=2.98, \text{ Rel. \% } =12,69$$

$$t_2= 61.83, \text{ Rel. \% }=87,31$$

$$t = t_1 \times 12.69\% + t_2 \times 87.31\% = 54,36 \text{ нс}$$



СДЛ 4000(2016)

$$A=A_1e^{-t_1/2} + A_2e^{-t_2/2}$$

$$t_1=2.85, \text{ Rel. \% } =9,14$$

$$t_2= 59.84, \text{ Rel. \% }=90,86$$

$$t = t_1 \times 9.14\% + t_2 \times 90.86\% = 54,63 \text{ нс}$$

Рисунок 3.10 – Кинетика затухания люминесценции СДЛ 4000 в максимуме
ПОЛОСЫ

В таблице 3.4 приведены значения характеристических времён затухания двух компонентов затухания в наносекундном диапазоне. Обнаружено существование наносекундного компонента с длительностью 1,5–4,3 нс в СДЛ люминофорах. Длительность короткого компонента зависит от технологии синтеза и может изменяться в 2–3 раза от партии к партии.

Таблица 3.4 – Характеристические времена затухания люминесценции τ_i и амплитудные относительные значения A_i

№	Люминофоры	τ_1 (нс)	A_1 отн. %	τ_2 (нс)	A_2 отн. %	τ (нс)
1	СДЛ 2700-2015	4,2	10,4	66,1	89,6	59,6
2	СДЛ 2700-2016	4,3	14,9	66,0	85,1	56,8
3	СДЛ 3500-2015	1,5	12,3	60,5	87,7	53,4
4	СДЛ 3500-2016	4,0	9,7	68,7	90,3	62,4
5	СДЛ 4000-2015	3,0	12,7	61,8	87,3	54,4
6	СДЛ 4000-2016	2,9	9,1	59,8	90,9	54,6

Характеристические времена затухания для большинства исследованных люминофоров мало меняются от партии к партии (или года выпуска). Однако могут быть заметными различиями самого короткого компонента, что видно на примере СДЛ 2700. Причина таких отклонений требует дополнительных исследований.

Кинетика затухания в наносекундном диапазоне времён не зависит от способа возбуждения. При возбуждении излучением чипа с $\lambda_{\text{ex}} = 452$ нм измерены кинетические характеристики затухания люминесценции люминофоров. Длительность импульса излучения чипа при импульсном питании составляла 70 нс. Регистрация люминесценции осуществлялась через монохроматор МДР-204 ФЭУ «Hamamatsu 10720-20» осциллографом Tetronix DPO-3033. Пример результатов измерения кинетических кривых затухания люминесценции СДЛ 2700 люминофора в полулогарифмическом виде приведён на рисунке 3.11.

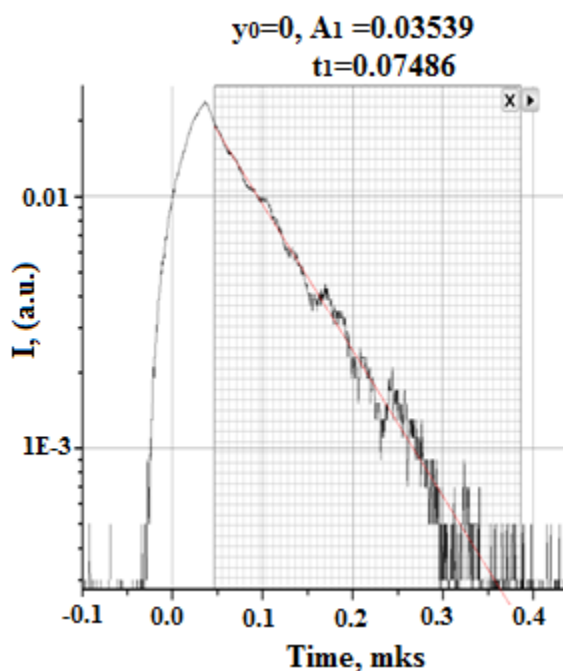


Рисунок 3.11 – Кинетика затухания люминесценции СДЛ- 2700_2015

Значения характеристических времён затухания люминесценции приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения характеристических времён затухания люминесценции

Год синтеза	2015	2016
Люминофор, положение максимума	τ , [нс]	τ , [нс]
СДЛ- 4000 532 нм	63	59
СДЛ- 3500 545 нм	73	65
СДЛ- 2700 565 нм	75	68
YAG-01 546 нм	81	
YAG-02 532 нм	78	
YAG-4 538 нм	62	
YAG-5 535 нм	76	
YAG-6 549 нм	76	

Можно сделать заключение о том, что в кинетике затухания люминесценции в наносекундном диапазоне имеются два компонента с характеристическими временами до 4 нс и до 70 нс. Отметим, что при фотовозбуждении основным компонентом кинетики затухания является составляющая с характеристическим временем 50–70 нс.

Зависимости кинетических кривых от длины волны регистрируемой люминесценции измерены в наносекундном интервале времён для всех исследованных люминофоров. Измеренные кинетические кривые затухания люминесценции приведены на рисунке 3.12.

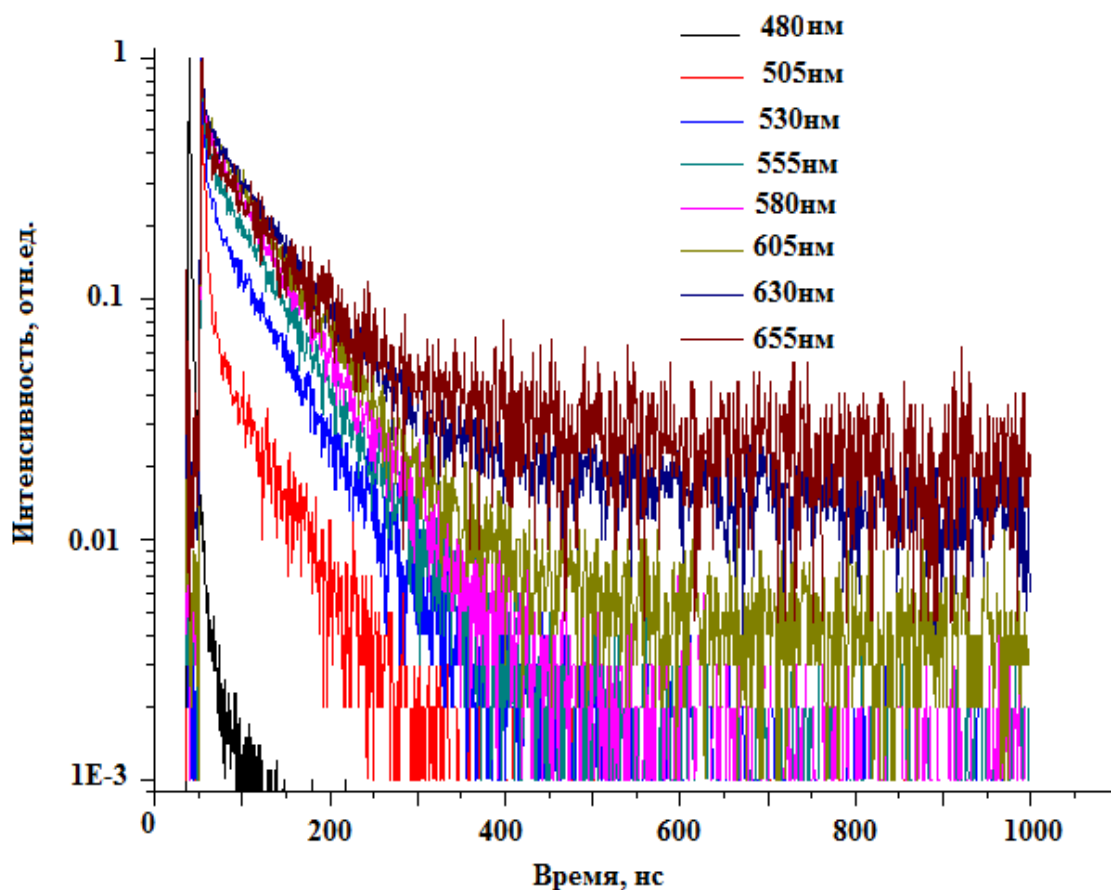


Рисунок 3.12 – Кинетика времени затухания люминесценции СДЛ 4000 в различных спектральных диапазонах

По результатам измерений были рассчитаны характеристические времена затухания, построены зависимости этих времён от длины волны (дисперсия характеристических времен).

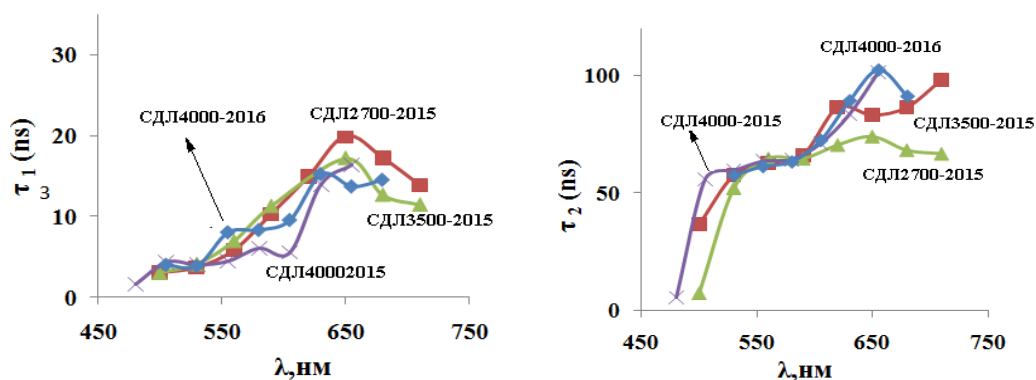


Рисунок 3.13 – Дисперсия времени затухания люминесценции люминофоров серии СДЛ

Для короткого и длинного компонентов затухания результаты измерений представлены на рисунке 3.13. Выделяются два участка на кривых дисперсии до и после 600 нм. В области длин волн от 480 до 610 нм характеристические времена короче, чем в длинноволновой области спектра. Это означает, что в этих диапазонах спектра центры свечения имеют различные характеристики. Это может быть связано как с излучением из различных уровней одного центра, так и наличием центров свечения разного типа. Отметим, что резкий спад времени затухания в области длин волн менее 480 нм объясняется тем, что доминирующим излучением в этой области является излучение чипа, но не люминофора.

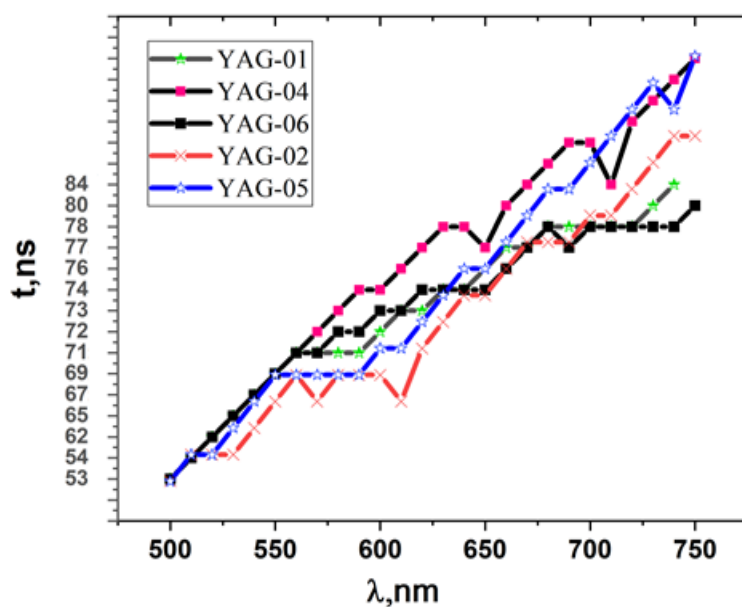


Рисунок 3.14 – Дисперсия времён затухания люминесценции люминофоров серии YAG

На рисунке 3.14 представлены результаты измерений дисперсии времён затухания люминесценции люминофоров серии YAG для длинновременного компонента. Время затухания люминесценции изменяется в области длин волн от 500 до 750 нм. Отметим, что время затухания люминесценции меняется от 53 ± 2 до 84 ± 2 нс. В области длин волн от 500 до 550 нм характеристические времена затухания люминесценции люминофоров серии YAG (01-06) мало отличаются. Это

означает, что в этих диапазонах спектра центры свечения имеют одинаковые характеристики.

3.6 Выводы по главе 3

1. Положения и формы полос люминесценции исследованных люминофоров одинаковы при возбуждении на 340 и 460 нм. Полосы возбуждения на 460 нм всегда шире полосы на 340 нм, интенсивность полосы на 340 нм всегда ниже полосы на 460 нм. Следовательно, требования к спектру излучения чипа в области 460 нм ниже.

2. Обнаружено два различия в спектрах люминесценции возбуждении люминофоров серий СДЛ и YAG. Полуширина полос люминесценции YAG люминофоров меньше, чем у СДЛ. Это означает, что качество света СД с люминофорами СДЛ выше, индекс цветопередачи больше. У YAG люминофоров полоса спектра возбуждения в области 460 нм шире, чем у СДЛ. Следовательно, при использовании люминофора YAG должны быть ниже требования к чипу, его спектру излучения.

3. В ИАГГ:Се смещение полосы относительно ИАГ:Се всегда происходит с ~540 до ~580 нм в люминофорах СДЛ серии и с 540 до 560 нм в люминофорах YAG серии вне зависимости от содержания Gd^{3+} в решётке. Это означает, что центры свечения в ИАГГ:Се всегда находятся в области, где Y^{3+} полностью или почти полностью замещены ионами Gd^{3+} . Вероятно, в ИАГ:Се формируются нанодфекты с фазой, в составе которой центры свечения, ионы Se^{3+} , находятся в окружении ионов Y^{3+} . В ИАГГ:Се в окружении центров свечения, ионов Se^{3+} , ионы Y^{3+} полностью или почти полностью замещены ионами Gd^{3+} . Наблюдаемые при разных способах возбуждения и измерения спектров люминесценции подобных люминофоров в разных работах, в разных измерениях имеют несколько различающиеся положения и форму полос. Это объясняется взаимной сложной связью спектров возбуждения и люминесценции.

4. Величина смещения полосы люминесценции в люминофорах СДЛ типов больше, чем в YAG люминофорах. Обе серии люминофоров различаются полуширинами полос люминесценции и возбуждения. Можно сделать заключение о том, что это различие обусловлено состоянием собственной дефектности в этих люминофорах, то есть дефектами, вводимыми и формирующимися при синтезе. Вероятно, различие в технологических режимах синтеза приводит к формированию различающихся по количественному составу, но имеющих одинаковый качественный состав нанодефектов.

5. Энергетический выход преобразования всех исследованных люминофоров серий СДЛ и YAG находится в пределах 0,330–0,438. Энергетические выходы люминесценции люминофоров зависят от того, излучением какого типа люминесценция возбуждается. Различие, вероятно, может быть обусловлено в том числе и разницей в мощности возбуждения из-за нагрева люминофора при преобразовании энергии.

6. В кинетике затухания люминесценции люминофоров СДЛ серии при оптическом возбуждении имеется два компонента: с $\tau_1 \sim 1,5\text{--}4$ нс и $\tau_2 \sim 60\text{--}68$ нс. Длительность короткого компонента зависит от технологии синтеза и может изменяться в 2–3 раза. Светосумма (вклад) второго компонента является доминирующей. С таким постоянным характеристическим временем интенсивность люминесценции снижается, по крайней мере, в 100 раз.

4 ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЛЮМИНОФОРЕ СД

Нагрев люминофора является одной из причин его старения, снижения световой отдачи СД. Основными источниками тепловыделения в СД являются собственно чип и люминофор. В чипе тепло выделяется за счёт омических потерь, возможности безызлучательной рекомбинации электронов на переходе, поглощения собственного излучения конструктивными элементами. В современных СД около половины подводимой мощности выделяется за счёт этих процессов в чипе [126]. Совершенствование технологии производства и конструкции чипов может уменьшить эту величину до 25% [127].

В люминофоре в тепло превращается часть энергии возбуждения за счёт стоксовых потерь, часть за счёт существования безызлучательной рекомбинации. Возможно в некоторой степени влиять на процесс безызлучательной рекомбинации за счёт введения дополнительных центров, или, напротив, уменьшение количества каких-либо дефектов, изменения окружения излучающего центра. Можно минимизировать безызлучательные потери. Хотя достаточно корректных подходов к решению этой проблемы нет, нет и обоснованных способов прогнозирования потерь энергии возбуждения при безызлучательных процессах.

Но стоксовы потери уменьшить невозможно. Этими потерями определяется физический предел эффективности преобразования энергии возбуждения в люминесценцию и, следовательно, световая отдача СД. В ряде работ были сделаны оценки тепловых потерь энергии возбуждения при преобразовании излучения. Показано, что около 20% энергии возбуждения выделяется в люминофоре в виде тепла. Очевидно, что величина потерь энергии возбуждения на нагрев должна определяться соотношением спектров излучения чипа и люминофора. Поэтому точная оценка величины потерь на нагрев должна оцениваться для системы конкретных чипа и люминофора с определёнными излучательными характеристиками.

В настоящем разделе описаны разработанные подходы к количественному расчёту предельных возможных минимальных потерь энергии возбуждения при преобразовании в люминесценцию люминофором на основе анализа спектров излучений чипа и люминофора. Приведены также качественные экспериментальные и теоретические доказательства нагрева люминофора при возбуждении излучением чипа.

4.1 Модель расчёта потерь энергии возбуждения

В качестве источников возбуждения используются чипы, генерирующие излучения в области полос возбуждения ИАГ:Се люминофоров на 340 и 460 нм.

Рассмотрим пример расчёта потерь энергии при трансформации излучения чипа в видимое для случая, когда излучение чипа приходится на УФ область спектра и не перекрывается с излучением люминофора в видимой области. В качестве люминофоров чаще всего используются ИАГ:Се, люминесцирующие в области 500–760 нм. Схема модели представлена на рисунке 4.1.

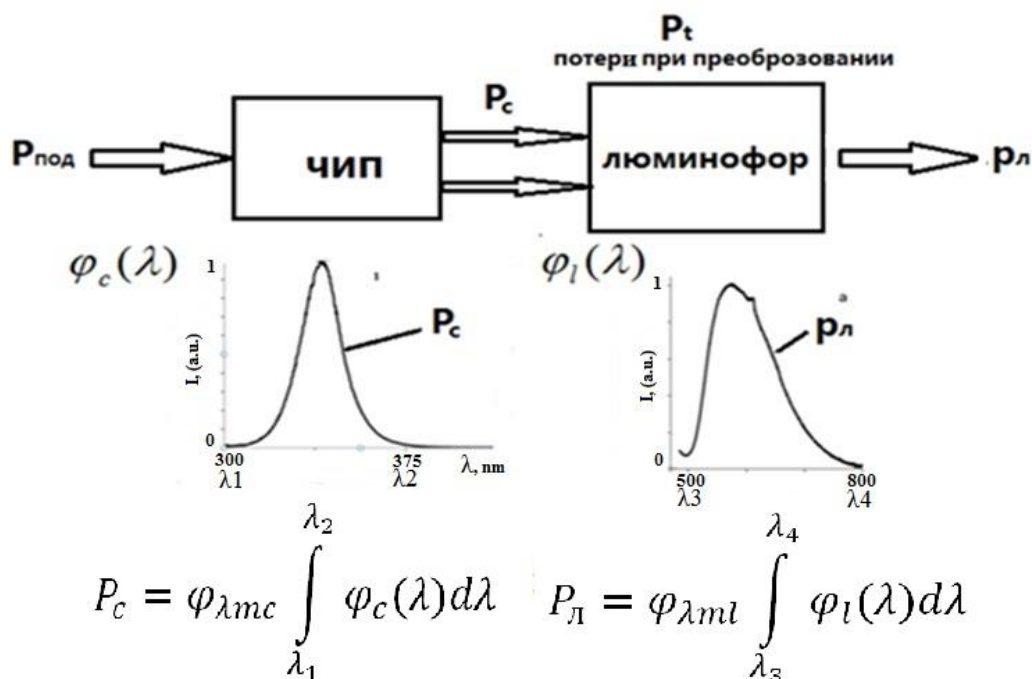


Рисунок 4.1 – Схема модели расчёта потерь энергии возбуждения в люминофоре излучением чипа в области 300–375 нм

Пусть поглощённый люминофором поток излучения чипа P_c возбуждает поток люминесценции P_l , соответствующий световому потоку Φ_v . Энергетическая эффективность η_e , световая эффективность преобразования излучения возбуждения в видимое излучение η_l и относительные потери энергии при преобразовании η_t определяются соотношениями:

$$\eta_e = \frac{P_l}{P_c}, \eta_l = \frac{\Phi_v}{P_c}, \eta_t = 1 - \eta_e, \Phi_v = 683 \cdot \varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_0}^{\lambda} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda. \quad (4.1)$$

Значения энергетической и световой эффективности преобразования излучения чипа в видимое определяются соотношениями:

$$\eta_e = \frac{\varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}; \quad (4.2)$$

$$\eta_l = \frac{683 \cdot \varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}, \quad (4.3)$$

где $\varphi_c(\lambda)$, $\varphi_l(\lambda)$, $\varphi_{\lambda mc}$, $\varphi_{\lambda ml}$ – относительные и максимальные значения спектральной плотности излучения чипа и люминофора; $v(\lambda)$ – относительное значение спектральной световой эффективности излучения; λ_i – пределы интегрирования спектров излучения чипа и люминофора.

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

$$1 = \frac{\varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \frac{1}{E_\lambda} d\lambda}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \frac{1}{E_\lambda} d\lambda}, \quad (4.4)$$

где E_λ – энергия кванта излучения с длиной волны λ , λ_1 , λ_2 и λ_3 , λ_4 – спектральные пределы интегрирования излучения возбуждения и люминесценции.

Совместное решение уравнений 4.2 и 4.4 позволяет избавиться от неизвестного отношения максимальных значений спектральных плотностей

излучения чипа и люминофора. После некоторых простых преобразований получим:

$$\eta_e = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda} ; \quad (4.5)$$

$$\eta_l = \frac{683 \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}. \quad (4.6)$$

Таким образом, предельно возможные значения основных параметров системы уравнений преобразования излучения чипа в люминесценцию могут быть определены без знания абсолютных значений величин потоков. Интегральные значения в выражениях 4.5 и 4.6 могут быть вычислены методами численного интегрирования и, соответственно, определены энергетическая эффективность η_e , световая эффективность преобразования излучения чипа в видимое люминофором η_l и относительные потери энергии η_t , которые ведут к нагреванию люминофора.

Подобным же образом может быть проведена оценка эффективности преобразования излучения чипа в видимое люминофором, излучение которого возбуждается в синей области спектра, перекрывающейся с видимой. Эта ситуация является наиболее распространённой в конструкциях современных СД. Для возбуждения выбираются эффективные чипы с высоким выходом преобразования подводимой электрической энергии в излучение в синей области спектра с излучением, как правило, в области 400–470 нм. Для получения белого света, по законам сложения цветов, необходимо к синему излучению добавить излучение в жёлто-красной области спектра. При использовании таких чипов необходимо частично преобразовать его излучение в длинноволновое от 500 до 750 нм. Часть излучения чипа должна проходить через люминофор. Тогда весь диапазон видимого излучения СД представляет собою комбинацию излучений люминофора и чипа. В таких СД люминофором пропускается не более $\tau=0,1$ излучения чипа, основная доля его излучения поглощается люминофором и преобразуется в

видимое. Поэтому энергетический выход преобразования излучения в таком СД следует рассчитывать только для области излучения люминофора, инициированного долей поглощённой энергии излучения чипа. Световую эффективность нужно представлять в виде суммы световых излучений люминофора и прошедшей доли излучения чипа. Схема модели расчёта потерь энергии в люминофоре из-за преобразования излучения чипа, генерирующего в области 400–475 нм приведена на рисунке 4.2.

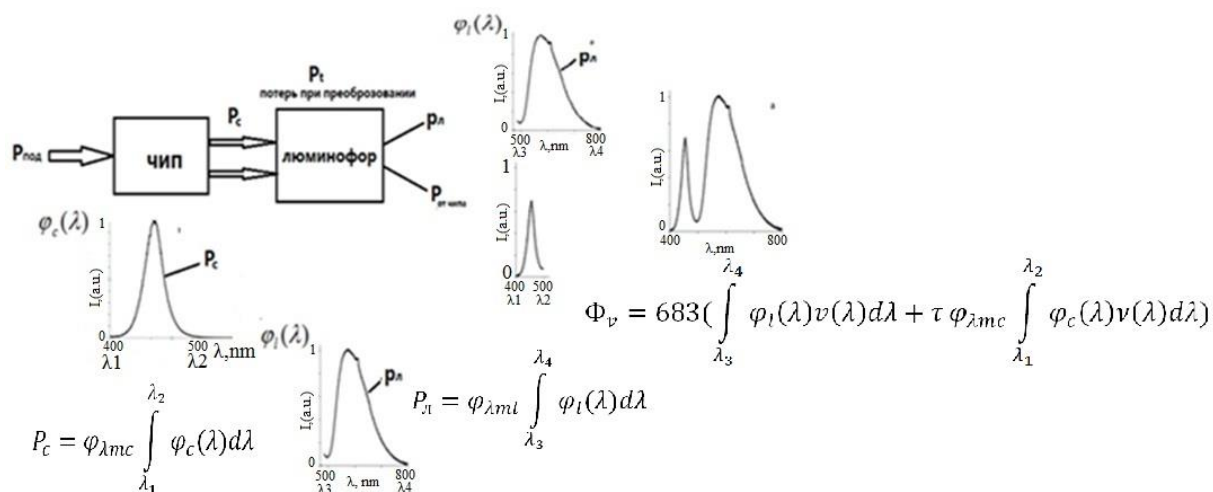


Рисунок 4.2 – Модель расчёта потерь энергии возбуждения в люминофоре излучением чипа в области 400–475 нм

В основном алгоритм расчёта потерь энергии подобен для рассмотренного выше. Отличие только в том, что в рассматриваемом случае излучение чипа является частью светового потока светодиода.

Для СД с излучателем для возбуждения в области 440...470 нм выражения 4.2 и 4.3 принимают вид:

$$\eta_l = \frac{\varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_i(\lambda) d\lambda}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda} ; \quad (4.7)$$

$$\eta_l = \frac{683 \cdot (\varphi_{\lambda ml} \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_i(\lambda) v(\lambda) d\lambda + \tau \varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) v(\lambda) d\lambda)}{\varphi_{\lambda mc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}, \quad (4.8)$$

где φ_l, φ_c , $\varphi_{\lambda ml}, \varphi_{\lambda mc}$ – относительные и максимальные значения спектральной плотности излучения люминофора и чипа, прошедшего через слой люминофора (композита на основе люминофора); $\nu(\lambda)$ – относительные значения спектральной световой эффективности излучения; λ_i – пределы интегрирования спектров излучения чипа и люминофора; τ – коэффициент пропускания слоя композита на основе люминофора.

Отметим, что в рассматриваемой модели предполагается, что коэффициент пропускания излучения чипа люминофором принимается постоянным, не зависящим от длины волны. Это допущение является разумным по следующим основаниям. Во-первых, спектр излучения чипа приходится на узкую область спектра возбуждения люминофора. Во-вторых, спектр излучения чипа очень хорошо согласуется со спектром поглощения распространённых люминофоров, например, на основе ИАГ [128-130].

Для рассматриваемого случая, когда источником возбуждения является чип, излучающий в синей области, пределы интегрирования при решении уравнений 4.7 и 4.8 следует брать такими: диапазон излучения чипа $\lambda_1 \dots \lambda_2$ – от 400 до 500 нм, диапазон излучения люминофора $\lambda_3 \dots \lambda_4$ – от 500 до 760 нм.

Предельно возможные значения преобразования излучения чипа в видимое люминофором достигается при значении квантового выхода преобразования, равном единице. То есть, число квантов излучения люминофора при этом равно числу излучённых чипом квантов, поглотившихся люминофором. Только эти кванты обеспечивают генерацию люминесценции.

$$1 = \frac{(1-\tau)\varphi_{\lambda ml}}{\varphi_{\lambda mc}} \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \frac{1}{E_\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \frac{1}{E_\lambda} d\lambda} = \frac{(1-\tau)\varphi_{\lambda ml}}{\varphi_{\lambda mc}} \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda}, \quad (4.9)$$

где E_λ – энергия кванта излучения с длиной волны λ .

Совместное решение уравнений 4.7 и 4.9 позволяет сократить в выражении отношение максимальных значений спектральных плотностей излучения чипа и люминофора. После некоторых простых преобразований получим:

$$\eta_e = (1 - \tau) \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda} ; \quad (4.10)$$

$$\eta_l = (1 - \tau) \cdot 683 \cdot \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) v(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda \cdot \int_{\lambda_3}^{\lambda_4} \varphi_l(\lambda) \cdot \lambda \cdot d\lambda} + \tau \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) v(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_c(\lambda) d\lambda} . \quad (4.11)$$

Полученное выражение подобно выражению 4.5. Так и должно быть: при предельном значении квантового выхода преобразования излучения чипа в люминесценцию, равном единице, эффективность преобразования определяется взаимным положением и площадями полос возбуждения и люминесценции. Сложную запись отношения 4.10 можно представить, как отношение плотности мощности потока люминесценции, приведённого к одному кванту люминесценции, к плотности мощности потока возбуждения, приведённого к одному кванту потока возбуждения.

Таким образом, предельные значения энергетического выхода реакции преобразования излучения чипа в люминесценцию можно найти по известным спектрам возбуждения и люминесценции. Найденные значения представляют собою максимально возможную эффективность преобразования. Реальная эффективность преобразования ниже рассчитанной, так как в расчёте не учитываются процессы безызлучательной рекомбинации электронных возбуждений, поглощение квантов возбуждения центрами, конкурирующими с центрами возбуждения.

Разница энергий потоков возбуждения и люминесценции при квантовом выходе преобразования, равном единице, расходуется на нагрев люминофора. Относительная величина потери энергии на нагрев η_t может быть определена как разница $\eta_t = 1 - \eta_e$. η_t - Эта величина и есть минимальная величина относительных потерь энергии при преобразовании излучения чипа в люминесценцию. Реальные потери за счёт безызлучательных процессов могут быть заметно выше. Но все эти процессы могут быть минимизированы. Нагревание за счёт процесса

преобразования жестких квантов в более мягкие не может быть уменьшено. Эти потери являются физическим пределом эффективности преобразования.

4.2 Расчёт минимальных потерь энергии при преобразовании

Для оценки величины потерь энергии на нагревание люминофора при преобразовании спектра нами были измерены спектры излучения нескольких промышленных люминофоров и гетероструктуры InGaN/AlGaIn/GaN. Спектр излучения чипа представлял собой узкую полосу с максимумом в области 440–460 нм. Спектры излучения СД с выбранными люминофорами, чипа и приведены на рисунке 4.3. Спектры излучения СД и чипа были измерены нами с использованием оптоволоконного спектрометра AvaSpec-3648. Спектры излучения СД с 80-CRI люминофорами взяты из [131]. На рисунке 4.4. приведён характерный спектр излучения использованного чипа. Весь спектр излучения приходится на область 420–500 нм. Полоса излучения элементарная, симметричная. Положение максимума полосы приходится на 457 нм.

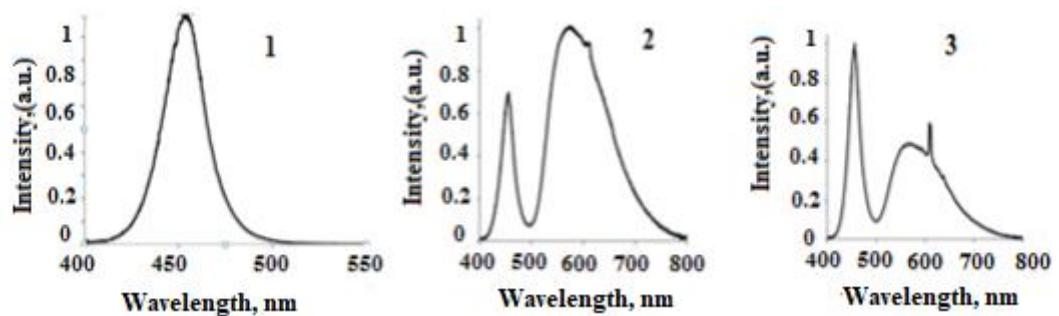


Рисунок 4.3 – Спектры излучения чипа –1, СД с люминофорами 2 – FL5049, 3 – AWB3

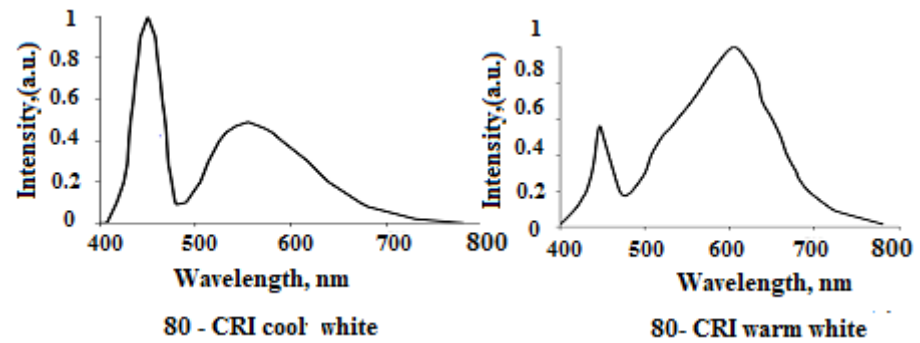


Рисунок 4.4 – Спектры излучения белых СД теплого и холодного цвета.

Рассчитанные значения предельной эффективности преобразования излучения люминофором и потерь энергии на нагревание люминофора для приведённых СД представлены в таблице 1 для доли $\alpha=0,05$ прошедшего через люминофор синего излучения. Энергетические характеристики преобразования излучения чипа в СД с люминофорами FL5049, AWB3, 80-CRICoolWhite, 80-CRIwarmWhite представлены на таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Энергетические характеристики преобразования излучения чипа в СД с люминофорами

Люминофор	η_e	η_t	η_l
FL5049	0,72	0,28	298
AWB3	0,72	0,28	294
80-CRI Cool	0,73	0,27	330
80-CRI warm	0,72	0,28	265

Здесь же представлены результаты расчётов предельных значений световой отдачи изученных СД. Подчеркнём, что рассчитанные значения световой отдачи учитывают только потери энергии при преобразовании люминофором. Не учитываются потери энергии в чипе, рассеяние излучения в чипе. В настоящее время уделяется много внимания повышению качества гетероструктуры, конструкции чипа для уменьшения потерь в чипе, рассеяния излучения возбуждения.

Как следует из представленных результатов расчётов, потери энергии при преобразовании излучения чипа в видимое составляют 28%. Расчётами было показано, что при использовании чипа, излучающего в области 340 нм, потери энергии при преобразовании составляют 40%, при возбуждении излучением с полосой на 240 нм потери энергии на нагрев люминофора составляют 49–56%.

Были выполнены расчёты минимальных предельных значений потерь энергии возбуждения при преобразовании излучения синего чипа люминофорами типа СДЛ и YAG в люминесценцию. Исследованные люминофоры изготовлены на основе ИАГ:Се, некоторые из них модифицированы гадолинием. На рисунке 4.5 приведены спектры ФЛ излучения СДЛ и YAG серий люминофоров при фиксированной длине волны возбуждения 344 и 454 нм. Как это показано на рисунке 4.5а, в спектрах всех люминофоров положения и форма полос люминесценции не зависят от длины волны возбуждения, но являются характерными для каждого люминофора.

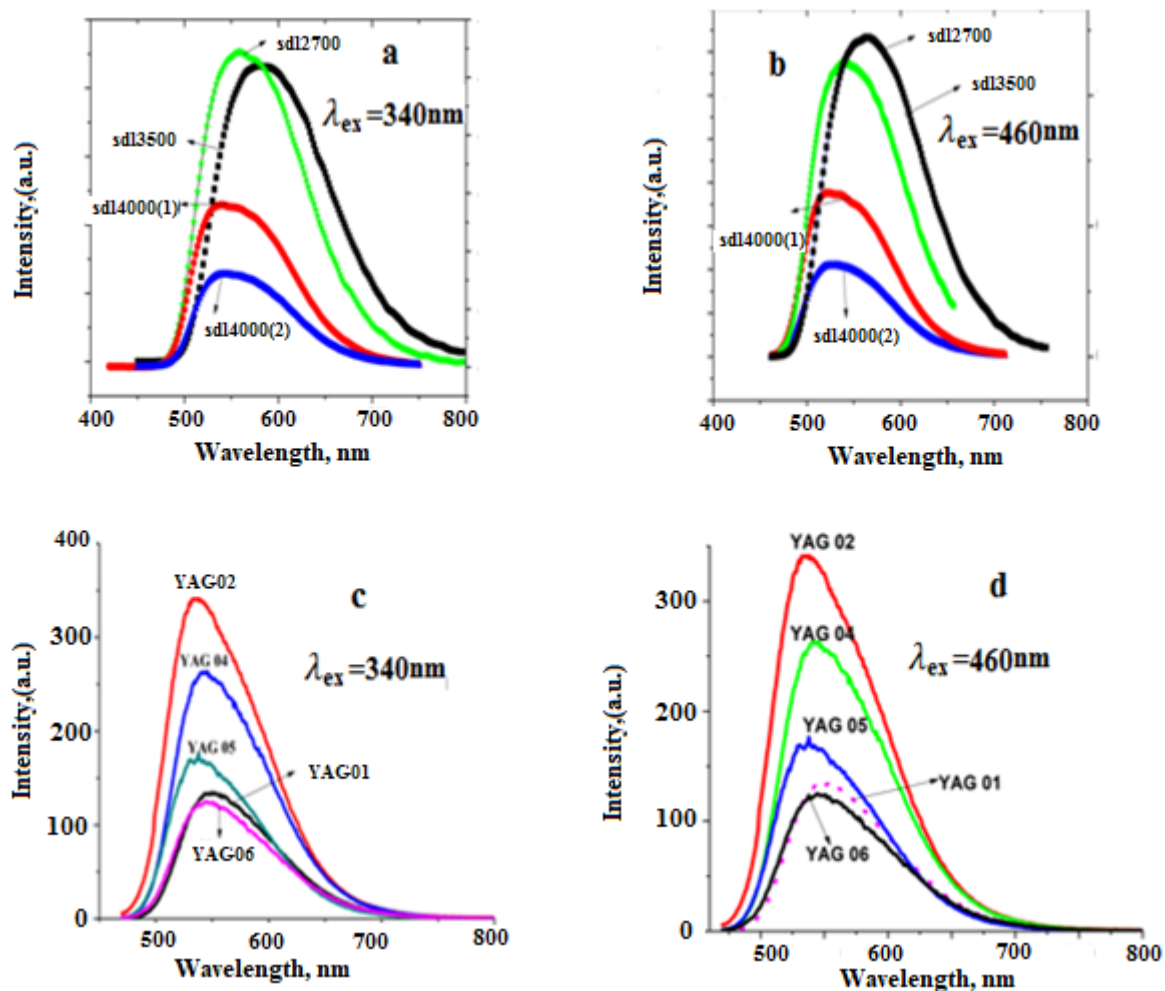


Рисунок 4.5 – Спектры люминесценции люминофоров СДЛ 2700($\text{Y}_{1.24}\text{Gd}_{1.56}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.2}$), СДЛ 3500 ($\text{Y}_{2.6}\text{Gd}_{0.25}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.15}$), СДЛ 4000 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) и YAG (01-06)

Результаты измерений спектров люминесценции и возбуждения использовались для расчёта предельных значений потерь энергии в люминофоре при возбуждении и предельных значений световой отдачи СД, изготовленного с перечисленными люминофорами. Результаты расчётов приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Потери энергии при трансформации энергии в люминофорах СДЛ и YAG серий и значения предельной световой отдачи СД при возбуждении чипами на 454 и 344 нм

Параметры Люминофор	Возбуждение на 344 нм			Возбуждение на 454 нм		
	η_e	η_l	$\eta_l, \left[\frac{\text{ЛМ}}{\text{ВТ}}\right]$	η_e	η_l	$\eta_l, \left[\frac{\text{ЛМ}}{\text{ВТ}}\right]$
СДЛ 2700 (2015)	0,57	0,44	229	0,73	0,27	267
СДЛ 3500 (2015)	0,58	0,42	261	0,76	0,24	327
СДЛ4000 (2015)	0,593	0,407	277	0,76	0,24	349
СДЛ4000 (2016)	0,59	0,41	278	0,76	0,24	350
YAG-1	0,59	0,41	290	0,71	0,29	347
YAG-2	0,61	0,39	300	0,70	0,30	360
YAG-4	0,60	0,40	298	0,69	0,31	357
YAG-5	0,61	0,39	303	0,68	0,32	362
YAG-6	0,59	0,41	285	0,74	0,26	341

Как следует из представленных результатов, потери энергии при преобразовании излучения чипа в видимое составляют 27–28%. Как следует из результатов расчётов, представленных в таблице 4.2, энергетические эффективности преобразования энергии излучения чипов в люминесценции в разных люминофорах находятся в пределах 0,61 ... 0,58 при возбуждении на 344 нм и 0,76...0,68 при возбуждении на 454 нм. Потери энергии на нагревание составляют от 0,39 до 0,42 при возбуждении на 344 нм и 0,24...0,32 при возбуждении на 454 нм. Эти значения потерь энергии являются минимально возможными. Ими определяется физический предел эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию.

Из сопоставления предельных значений эффективностей преобразования излучения чипа в люминесценцию и спектров люминесценции видно, что η_e выше у люминофоров “холодного” света, и, соответственно, ниже у люминофоров “тёплого” света. Это объясняется тем, что в люминофорах “тёплого” света спектр сдвинут в длинноволновую область, где энергии квантов ниже.

В таблице 4.2 приведены также значения физического предела световой отдачи СД η_e для люминофоров. Световая отдача СД с СДЛ люминофорами как

правило ниже, чем в СД с YAG люминофорами. Объясняется это тем, что в СД с СДЛ люминофорами полоса люминесценции шире. Следовательно, СД с СДЛ люминофорами обеспечивают лучшую цветопередачу. Световая отдача СД не может превышать величины 267...362 Лм/Вт и зависит от формы и положения полосы люминесценции.

4.3 Экспериментальная проверка нагрева люминофора при возбуждении

Для обоснования выбора метода измерения нагрева люминофора оценим величину нагрева СД за счёт чипа и люминофора. В современном СД около 50% подводимой теряется на нагревание чипа. Около 50% передаётся в виде излучения в области 460 нм люминофору. Если всё это излучение преобразуется люминофором в видимое, то до 30% его, т.е. около 15% от подводимой расходуется на нагрев люминофора. Таким образом, доля тепла, выделяемого в люминофоре, составляет не более 15% от общего тепла, выделяемого СД в целом. Поэтому измерение превышения нагрева СД за счёт потерь в люминофоре на фоне других источников нагрева является сложной задачей. Прямыми контактными методами это сделать трудно из-за неизбежного влияния термопары на теплоотвод.

Использование бесконтактных методов пирометрии также не позволяет делать прямые измерения температуры СД и даже их количественное сопоставление. Дело в том, что коэффициенты излучения СД разных конструкций, элементов конструкций различны, определить их экспериментально невозможно из-за сложности конструкции СД. Но можно ожидать, что будет разница в кинетике роста температуры исследуемых СД из-за того, что в СД есть два источника нагрева: чип и люминофор.

Нами проведены исследования кинетики нарастания температуры чипа с использованием пирометра. Для измерений кинетики роста температуры использовалась портативная тепловизионная система NEC TH-9100. Тепловизор

обеспечивал возможность использования различных функций анализа и настройки термоизображений в реальном масштабе времени [132]. При этом следует помнить, что тепловизор фиксирует лишь тепловой поток в ИК-области, излучаемый поверхностью тела, а не само температурное поле. С помощью программного обеспечения производится определение поля температуры и построение термограмм. Многие физические эффекты, возникающие при излучении, поглощении и отражении теплового излучения программа не учитывает, что неминуемо сказывается на результатах измерения температуры.

Принцип измерения температуры тепловизором заключается в следующем. Законом Стефана-Больцмана определяется интегральная энергетическая светимость абсолютно чёрного тела:

$$M_{e0}(T) = \sigma T^4, \quad (4.12)$$

где $M_{e0}(T)$ – светимость при температуре T , σ – постоянная Стефана-Больцмана, равная $5,671 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²·К⁴. Такой же зависимостью определяется и спектральная плотность энергетической светимости m , связанная с интегральной соотношением:

$$M_{e0} = \int_0^\infty m_\lambda d\lambda. \quad (4.13)$$

Поскольку измерения светимости требуют использования интегрирующего шара, обычно измеряют энергетическую яркость L_{e0} образца, которая определяет величину светимости в единичном угле в заданном направлении. Для плоской поверхности нагреваемого тела энергетическая яркость пропорциональна светимости: λ_{ex}

$$L_{e0} = k_1 \cdot M_e. \quad (4.14)$$

Отсюда:

$$L_{e0}(T) = k_1 \cdot \sigma T^4. \quad (4.15)$$

Яркость измеряется пирометром с использованием приёмника, в плоскости которого размещено изображение нагреваемого объекта. Освещённость в плоскости изображения прямо пропорциональна яркости $L_{e0}(T)$. Также прямо

связаны с температурой значения спектральной плотности энергетической яркости (4.15) и энергетической яркости в узких спектральных диапазонах излучения.

Излучение нагретого тела, не являющегося абсолютно черным, отличается от излучения абсолютно черного тела:

$$L_{ep}(T) = \alpha(T) \cdot k_1 \cdot \sigma \cdot T^4, \quad (4.16)$$

где $L_{ep}(T)$ – яркость нагретого тела, $\alpha(T)$ – поглощательная способность этого тела при температуре T . Поглощательная способность абсолютно черного тела $\alpha_0=1$, абсолютно белого $\alpha_0 \rightarrow 0$.

Отметим, что существует прямая связь между излучательной и поглощательной способностью тел. Поглощательная способность есть отношение потока излучения, поглощённого телом (средой), к потоку излучения, падающему на тело (среду). Излучательная способность поверхности равна отношению интенсивностей излучения с этой поверхности к поверхности абсолютно чёрного тела при той же температуре. Излучательная способность серых тел, степень черноты и поглощательная способность практически одинаковы. В большинстве случаев поверхность имеет коэффициент излучения меньше 1.

Из (4.16) следует, что для определения температуры нагретого тела нужны точные геометрические характеристики схемы измерений и значения величины поглощательной способности нагретого измеряемого тела. Оба эти параметра достоверно оценить достаточно сложно. Поглощательную способность трудно определить из-за того, что обычно измеряемый объект имеет сложную структуру. Например, все элементы конструкции СД имеют разную поглощательную способность. Поэтому реально можно измерять только обобщённые значения.

Однако, измерения изменения или распределения температуры по площади могут быть выполнены с высокой точностью, если в процессе измерения не изменяется схема, геометрия измерений, характеристики излучателя. То есть при выполнении условий: $k_1=\text{const}$, $\alpha=\text{const}$ относительное изменение температуры может быть легко определено.

Принцип работы тепловизора основан на преобразовании инфракрасного теплового излучения в электрический сигнал, который усиливается и затем воспроизводится на экране в виде цветной картины распределения температуры [133]. Использованный экспериментальный рабочий стенд представлен на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 – Экспериментальный стенд для тепловизионных измерений

Для экспериментальных исследований кинетики нагревания СД и люминофора нами были изготовлены два образца с четырьмя СД на одной линейке. Все СД были изготовлены на базе одинаковых чипов. Один СД представлял собою открытый чип, излучающий в области 460 нм. Второй был с нанесённым на чип композитом с люминофором. Третий чип был покрыт полимерной композитной плёнкой с люминофором. Четвёртый был покрыт полимерной плёнкой без люминофора. Ток в цепи каждого СД имел величину 0,35 А. Питание СД обеспечивалось стабилизированным источником PSS-3202. Фотографии изготовленных образцов приведены на рисунке 4.7.



Рисунок 4.7 – Фотографии образцов СД для исследований

Образец в виде линейки с размещёнными на ней светодиодами помещался в предметной области тепловизора. Фотография включённого образца в ИК области спектра для примера представлена на рисунке 4.8. Цвет изображения не связан с цветом излучения СД, СД излучает белый свет. Яркость связана с температурой образца в момент измерения энергетической светимостью нагретого тела.

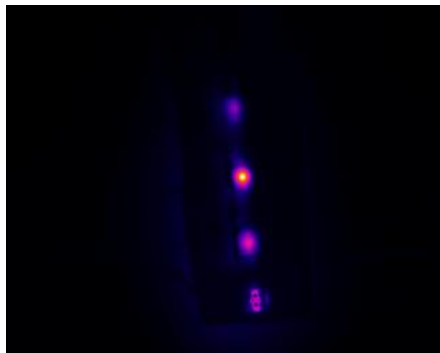


Рисунок 4.8 – Изображение включенного образца в ИК области спектра

После включения СД записывалась информация о тепловых полях в области всех светодиодов одновременно. После обработки информации выявлялась зависимость изменения температуры в области каждого СД со временем. Типичный вид кинетической кривой роста температуры СД представлен на рисунке 4.9.

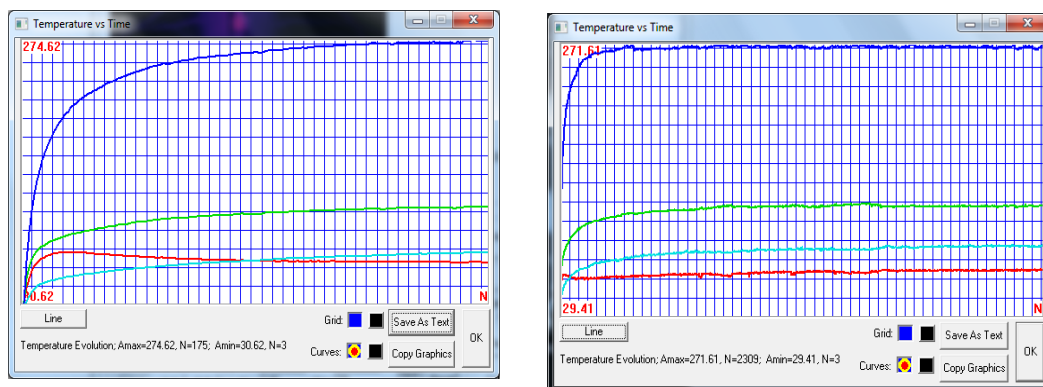


Рисунок 4.9 – Зависимость температуры от времени (красный – люминофор, зелёный – чип, синий – полимер, голубой – люминофор с плёнкой)

Были проведены измерения изменения температуры образцов чипа, чипа с композитом на основе люминофора и чипа, покрытого полимером в двух временных диапазонах. Четвертый – СД с удалённым люминофором. Обработанные результаты исследования кинетических кривых изменения температуры приведены на рисунке 4.10 в диапазоне времени до 3 минут и на рисунке 4.11 – в диапазоне времени до 40 минут.

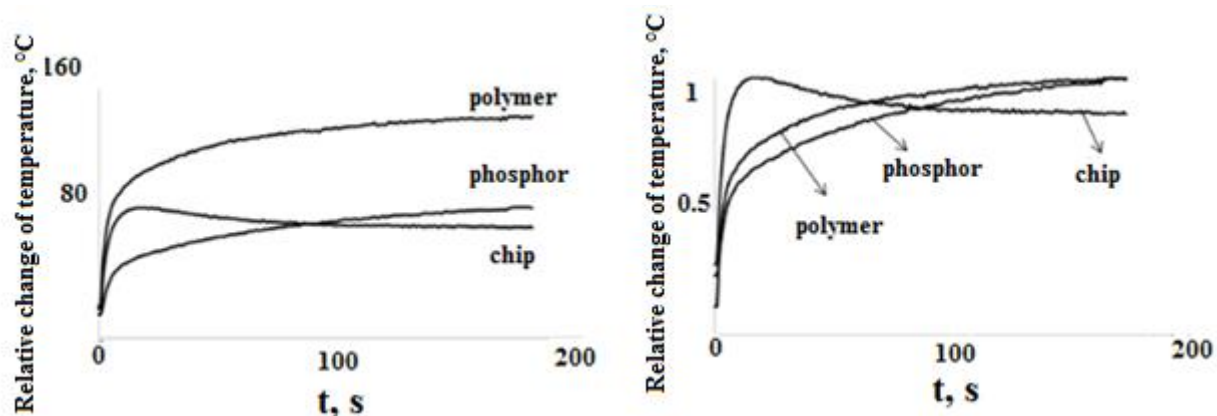


Рисунок 4.10 – Кинетика изменения температуры со временем при воздействии излучения чипа с $I = 350$ мА (слева), справа – нормированные по максимальной величине

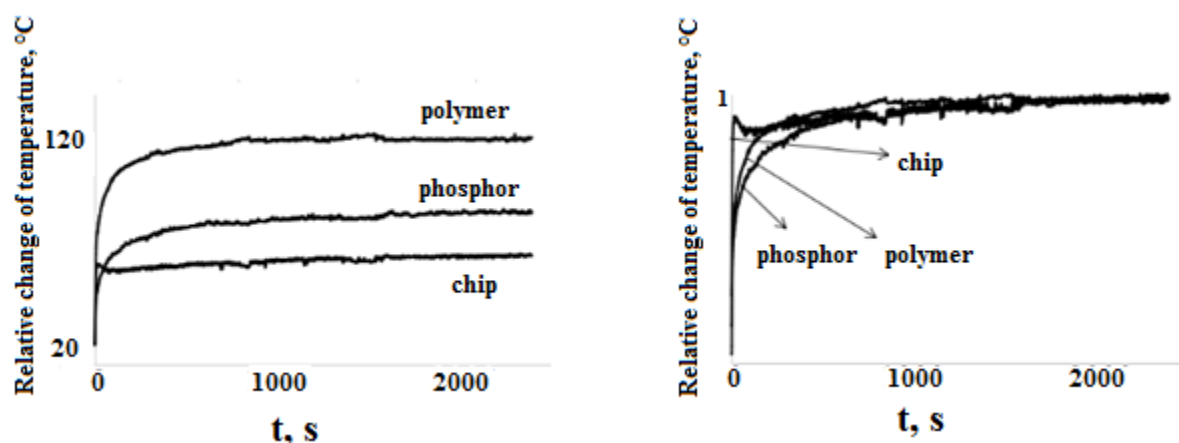


Рисунок 4.11 – Кинетика изменения температуры образцов со временем и при $I = 350$ мА, $t = 40$ минут (слева). Справа – то же, нормированный по максимальной величине

Из представленных результатов видно, что после включения температура чипа быстро нарастает в течение одной минуты, достигает некоторой предельной, затем медленно нарастает в диапазоне до 40 минут. Температура СД чипа с композитом на основе люминофора продолжает нарастать до времен около 10 минут. Наблюдаемое отличие кинетики нарастания температуры СД объясняется появлением дополнительного канала нагрева СД. Очевидно, изменение обусловлено нагреванием люминофора, обусловленного потерями энергии при преобразовании излучения чипа. Наблюдается также более медленное, чем в чипе, нарастание температуры образца: чип с полимером. Но это нарастание происходит быстрее, чем в СД. Замедление нарастания температуры по сравнению с нарастанием в чипе объясняется низкой теплопроводностью полимера.

Проведённые эксперименты подтверждают увеличение температуры светодиода за счёт энергии, выделяемой при преобразовании излучения чипа в видимое люминофором. Нагревание люминофора является наиболее инерционным процессом, который занимает 30–40 минут. Однако из полученных результатов невозможно извлечь численную информацию о величине роста температуры люминофора за счёт энергии при преобразовании излучения.

4.4 Выводы по главе 4

1. Разработан алгоритм расчёта предельных значений потерь энергии излучения чипа при преобразовании люминофором этой энергией в люминесценцию. Преобразование энергии излучения чипа люминофором в видимое сопровождается потерями энергии, которые выделяются в люминофоре в виде тепла. Тепловые потери зависят от взаимного положения полос излучения чипа и люминофора. В СД с чипом, генерирующем излучение в области 460 нм, для всех исследованных люминофоров не менее 27% энергии возбуждения преобразуется в тепло. Если для возбуждения исследованных люминофоров использовать чипы, генерирующие излучение в области 340 нм, то в тепло будет

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

2. Проведены экспериментальные исследования нагрева люминофора при преобразовании излучения чипа с помощью тепловизора. Обнаружено, что тепловые потери энергии при преобразовании излучения проявляются в изменении кинетики нарастания температуры СД в композите с люминофором. СД нагревается чипом с большой скоростью, нагрев теплом, выделяемым в люминофоре при преобразовании энергии более инерционен. Время нарастания температуры СД за счёт выделения энергии при преобразовании при стандартных условиях работы СД превышает 30 минут.

3. В СД с преобразованием спектра стоксовы потери энергии не могут быть снижены, ими определяется физический предел световой отдачи СД. Предельные значения величины световой отдачи белого СД с люминофором на основе ИАГ:Се при возбуждении излучением чипа на 454 нм не могут быть больше 362 Лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – не больше 303 Лм/Вт. Предельные значения величины световой отдачи СД зависят от вида спектра люминесценции люминофора. У СД “тёплого” света световая отдача всегда будет меньше, чем у СД “холодного” света.

4. Очевидно, предельная температура нагрева будет определяться процессами теплоотвода. Обеспечение теплового режима играет ключевую роль при создании любого осветительного устройства на СД, определяет срок службы устройства. Это обстоятельство следует учитывать при создании люминофорного композита. Полимер, на основе которого делается композит, должен иметь максимально возможную теплопроводность.

ГЛАВА 5 ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИАГ:Ce ЛЮМИНОФОРОВ

Световая отдача СД уменьшается при их нагревании. Основная причина уменьшения световой отдачи – спад эффективности преобразования излучения чипа в люминесценцию. Поэтому всегда при описании свойств люминофоров приводится информация о температурной зависимости интенсивности люминесценции, температурном тушении люминесценции. Известно, что промышленные люминофоры существенно различаются температурной стойкостью. Предпринимаются попытки синтеза люминофоров с высокой температурной стойкостью. Тем не менее природа процессов, обуславливающих спад интенсивности люминесценции люминофоров, ещё во многом неясна.

В настоящей главе представлены результаты исследования зависимости эффективности преобразования излучения чипа от температуры для люминофоров двух серий, различающихся предысторией.

5.1 Зависимость спектров люминесценции от температуры

Для исследований были выбраны люминофоры серий СДЛ (2700,3500 и 4000) и YAG (01-06). Информация о составе и структуре этих люминофоров приведена в главе 2.

Измерения выполнялись с использованием стенда, представленного на рисунке 5.1. Люминофор в виде тонкого слоя размещался в кварцевой кювете (6) в печи (5) с регулируемой температурой. Температура измерялась термопарой, размещённой в порошке люминофора. Излучение от источника возбуждения, чипа с $\lambda=455$ нм (1), через кварцевый световод (4) с оптической системой ввода подавалось на люминофор в выбранные моменты времени. Измерялась интенсивность люминесценции через окно вывода (7) спектрометром Avaspec-3648 (9). Результат измерения, спектр люминесценции, отображался на экране дисплея

(11). Все элементы системы размещались на оптической скамье и жёстко крепились на держателях. Положение элементов схемы при экспериментах оставалось всегда неизменным. Питание печи, чипа осуществлялись от стабилизированных источников питания.

Интенсивность люминесценции спадает со временем из-за нагревания люминофора. В описанной схеме эксперимента затухание люминесценции было обусловлено только теплом печи. Чип был пространственно удалён от люминофора. Нагреванием люминофора за счёт выделения тепла при преобразовании можно пренебрегать, так как интенсивность потока возбуждения в плоскости люминофора слаба, основная доля потока чипа теряется в системе ввода. Однако этой интенсивности было вполне достаточно для возбуждения люминесценции и её регистрации. Кроме того, поток энергии возбуждения направлялся на люминофор только в момент измерения.

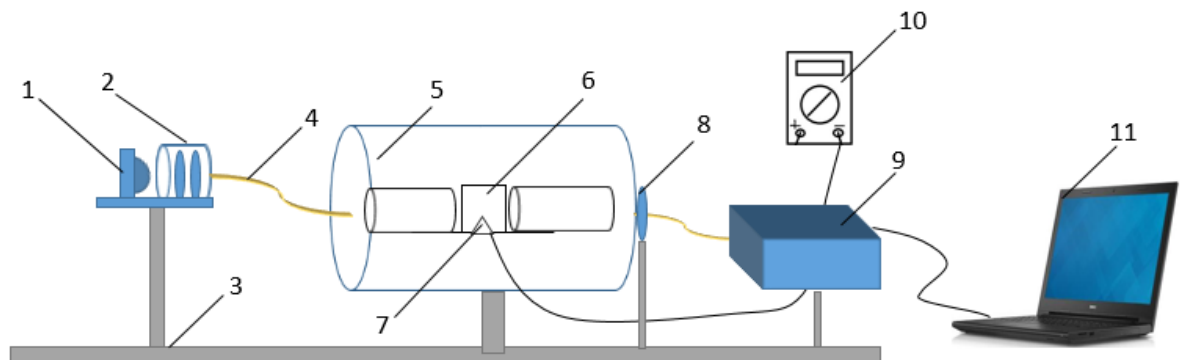


Рисунок 5.1 – Схема стенда

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

Для нагревания люминофора использовалась печь, температура в которой поднималась медленно, при достижении заданной величины температура поддерживалась на нужном уровне с высокой точностью. Это позволяло повысить чувствительность всей системы измерений к изменению температуры. Для установления в печи стабильной температуры в 200 °С время выдержки составляло

около 60 минут. Поэтому для измерения зависимости кинетики тушения люминесценции требуется большое время. Для ускорения исследования кинетики тушения в зависимости от времени измерения выполнялись следующим образом. Устанавливались режимы питания, нужные для нагревания до температуры 50 °С, выше которой уже возможно тушение. Измерялась кинетика тушения при этой температуре. Затем устанавливались режимы питания печи, нужные для установления следующей температуры. Процесс перехода в новый тепловой режим занимал не более 10 мин. При таком режиме установления температуры в печи и, соответственно в люминофоре, удавалось провести весь цикл измерений температурной зависимости за 10–15 часов.

Как будет показано ниже, интенсивность люминесценции спадает с ростом температуры и времени выдержки при этой температуре. При заданной температуре интенсивность люминесценции спадает до некоторой предельной. Время спада интенсивности люминесценции до предельной величины зависит от типа люминофора и равно примерно 30...60 минут для люминофоров СДЛ (2700, 3500 и 4000) и 200 минут для YAG (01-06) люминофоров.

Такое же время необходимо для того, чтобы люминофор восстановил свои исходные характеристики. Поэтому при измерениях зависимости спектров от температуры, процедура измерений выглядела следующим образом. Образец люминофора нагревался до заданной температуры, выдерживался при этой температуре небольшое время: 60 минут для серии СДЛ и 200 минут для серии YAG. Измерялся спектр при этой температуре. Затем образец нагревался до следующей температуры за время не более 10–15 минут. После этого по описанной процедуре производилось нагревание и измерение спектра при следующей температуре.

На рисунке 5.2. приведены результаты измерения спектров люминесценции при разных температурах на примере люминофора СДЛ 2700 (а) и YAG 06 (б).

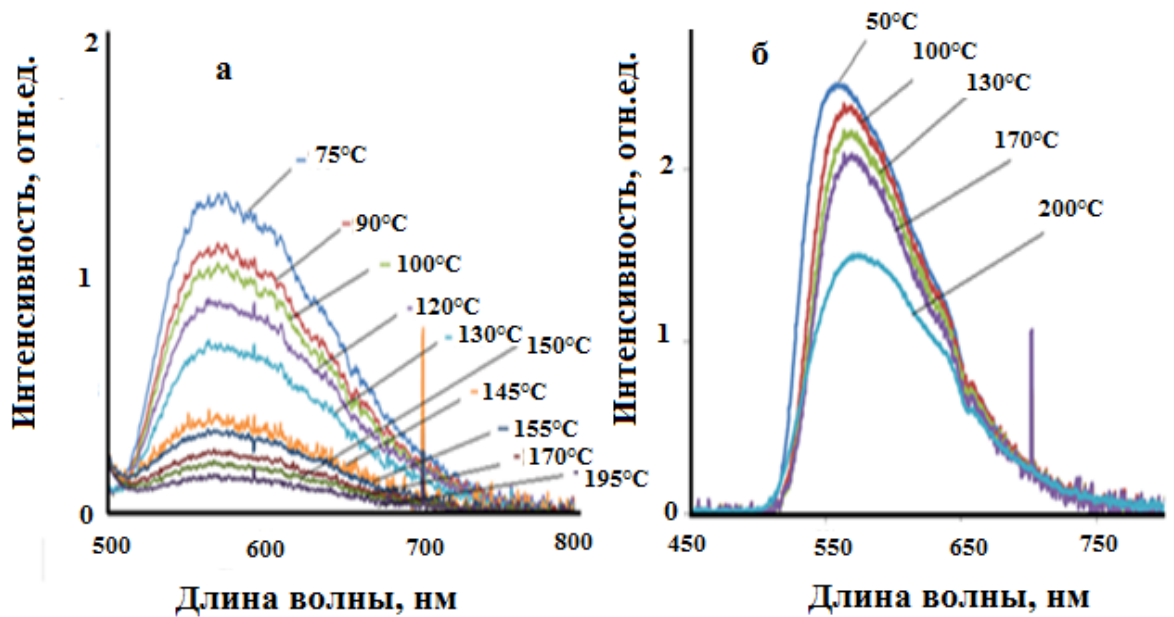


Рисунок 5.2 – Спектры люминесценции люминофоров СДЛ 2700 (а) и YAG 06 (б), измеренные при разных температурах

Как следует из представленных спектров СДЛ 2700 (а), максимум интенсивности широкой полосы жёлтого излучения, первоначально приходящийся на 564 нм, с ростом температуры смещается в красную область до 595 нм при 195 °С. Интенсивность люминесценции при 195 °С по сравнению с комнатной температурой уменьшилась на 80%.

Как показано на рисунке 5.2(б), полоса свечения люминофора YAG 06 имеет меньшую полуширину, чем для люминофора СДЛ 2700, полоса, первоначально имеющая максимум на 558 нм, с ростом температуры уменьшается по интенсивности и смещается в красную область до 596 нм при 200 °С. По сравнению с комнатной температурой интенсивность полосы уменьшилась на 90%.

На рисунке 5.3 приведены зависимости положения максимума полосы спектра люминесценции люминофоров СДЛ 2700 (а) и YAG 06 (б) от температуры.

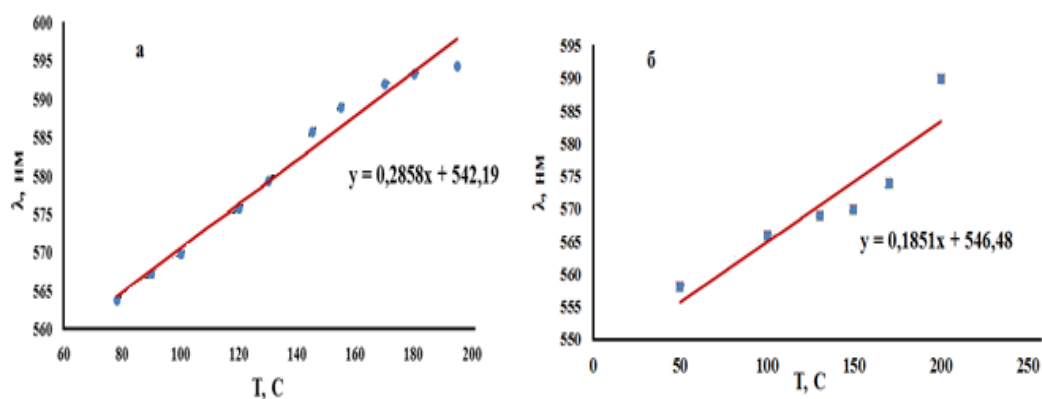


Рисунок 5.3 – Зависимости положения полосы люминесценции люминофоров СДЛ 2700 (а) и YAG 06 (б) от температуры

Характеристики полос люминесценции люминофора СДЛ 2700 приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Характеристики полос люминесценции люминофора СДЛ 2700

Спектральные характеристики люминесценции люминофора СДЛ 2700										
T, °C	78	90	100	120	130	145	155	170	180	195
λ, нм	564	567	570	576	580	586	589	592	593	594
Полуширина, эВ	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,47	0,49	0,52	0,57	0,58

Подобные закономерности измерения характеристик люминесценции: смещение в длинноволновую область и уширение полосы, наблюдаются и для других исследованных нами люминофоров серии СДЛ и YAG. В таблице 5.2 приведены значения положения и полуширины полос люминесценции люминофора YAG 06, измеренные при указанных температурах. Положение максимума полосы смещается с ростом температуры в красную область. Зависимость имеет почти линейный характер. Растёт и полуширина полосы более чем на 30% при 200 °C.

Таблица 5.2 – Характеристики полос люминесценции люминофора YAG 06 при разных температурах.

Спектральные характеристики люминесценции люминофора YAG 06						
T, °C	50	100	130	150	170	200
λ , нм	558	566	569	570	574	596
Полуширина, эВ	0,377	0,379	0,387	0,396	0,410	0,494

Уширение полосы и смещение её максимума с ростом температуры хорошо объясняется в рамках модели конфигурационных кривых (рисунок 5.4). Смещение полосы обусловлено изменением энергетической структуры из-за увеличения среднего параметра решётки с ростом температуры. С повышением температуры в соответствии со схемой, приведённой на рисунке 5.4, увеличивается диапазон возможных переходов из возбуждённого состояния E_B в основное E_0 от $h\nu_{\lambda 1}$ до $h\nu_{\lambda 2}$.

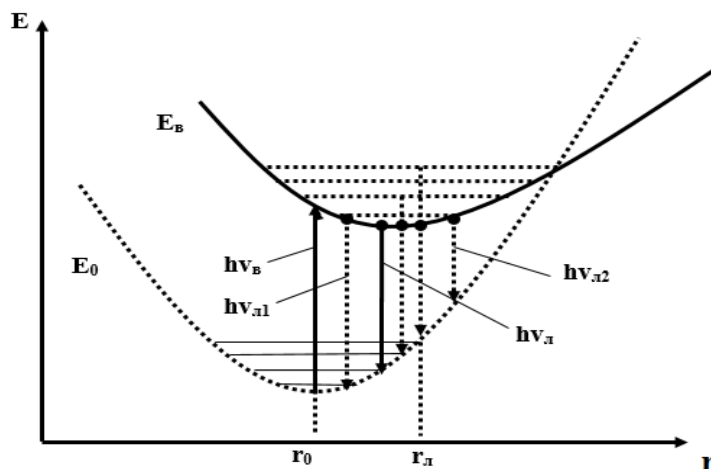


Рисунок 5.4 – Зависимость полуширины и положения полосы люминесценции от температуры в конфигурационных координатах

На характеристики спектров люминесценции может влиять и возможное изменение спектров излучения чипа. Нами были измерены и температурные зависимости характеристик излучения, использованного для возбуждения чипов. В этом эксперименте чип размещался в печи на месте кюветы. Измерялись спектры

его излучения после установления (спада) интенсивности. Результаты исследования приведены на рисунке 5.5 и в таблице 5.3.

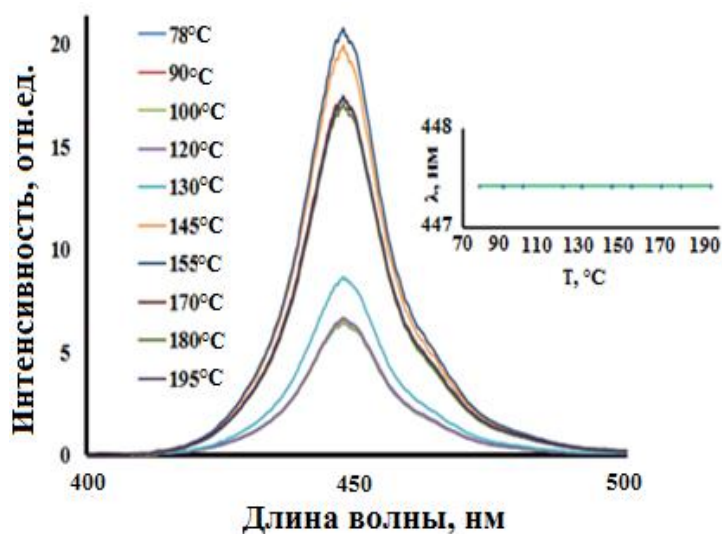


Рисунок 5.5 – Температурные зависимости спектров излучения чипа.

Правая вставка показывает температурную зависимость спектрального положения пика излучения

Характеристики полос излучения чипа при разных температурах представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Характеристики полос излучения чипа при разных температурах.

Спектры излучения от чипа										
T, °C	78	90	100	120	130	145	155	170	180	195
λ , нм	447	447	447	447	447	447	447	447	447	447
Полуширина, эВ	0,09	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12

Обнаружено, что узкая эмиссионная полоса на 455 нм уменьшает свою интенсивность по мере увеличения температуры выше 100°C, однако не наблюдается изменения положения пика, которое остается постоянным. Ширина полосы излучения чипа много меньше, чем люминофора. Отметим, что

полуширина полосы излучения чипа с увеличением температуры в диапазоне от комнатной до 100 °С изменяется не более, чем на 10%.

Следовательно, в проведённых исследованиях спектральные характеристики полосы излучения чипа, удалённого от нагревателя, изменяются незначительно и не могут влиять на спектральные характеристики люминесценции.

5.2 Результаты исследования температурной зависимости тушения люминесценции

Были выполнены исследования кинетики тушения интенсивности люминесценции люминофоров $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, с соактиватором Gd^{3+} с разной концентрацией ($x = 0,00 \text{ mol\%}$ в СДЛ 4000, $x = 0,25 \text{ mol\%}$ в СДЛ 3500, $x = 1,56 \text{ mol\%}$ в СДЛ 2700, $x = 0,26 \text{ mol\%}$ в YAG 01, $x = 0,00 \text{ mol\%}$ в YAG 02-04, $x = 0,12 \text{ mol\%}$ в YAG 05, $x = 0,57 \text{ mol\%}$ в YAG 06) при разных температурах в люминофорах СДЛ и YAG. Измерения выполнялись следующим образом. Люминофор в кварцевой кювете помещался в печь, нагревался в печи до заданной температуры. После достижения этой температуры на люминофор подавалось излучение чипа. Измерялась интенсивность люминесценции. Затем чип выключался и снова включался для измерения при достижении следующего выбранного времени. Такая процедура повторялась до тех пор, пока интенсивность люминесценции уже не менялась со временем. Измерялась кинетика изменения интенсивности люминесценции со временем за 120 мин в диапазоне температур 50...200 °С. Схема измерений представлена на рисунке 5.1. Результаты измерений приведены на рисунке 5.6. в виде зависимости изменения интенсивности люминесценции со временем при заданной температуре.

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

люминофора СДЛ 3500 и СДЛ 4000 совершенно иная. Не наблюдается такого же значительного затухания люминесценции как для СДЛ 2700. Нет явно выраженной начальной стадии затухания, но спад продолжается в большем интервале времён.

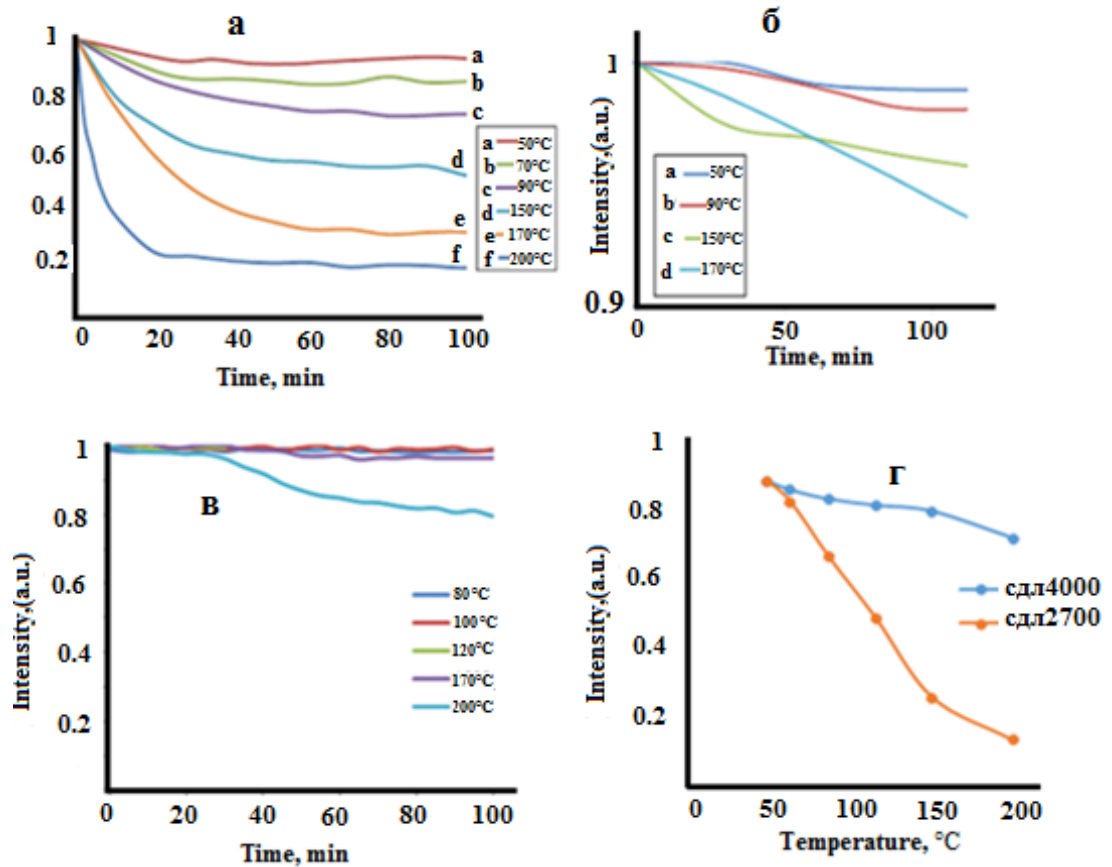


Рисунок 5.6 – Кинетика тушения люминесценции люминофора СДЛ 2700 (а), СДЛ 3500 (б), СДЛ 4000 (в) при указанных температурах; г – зависимость от температуры предельной величины спада интенсивности

Как следует из представленных результатов, кинетические характеристики спада интенсивности люминесценции исследованных люминофоров существенно различаются. С ростом температуры наблюдается существенный спад интенсивности люминесценции люминофора СДЛ 2700 при заданной температуре за время не более 30 мин. Предельная величина спада интенсивности люминесценции люминофора СДЛ 2700 к 100 минут достигает при 200 °С 85%. Спад интенсивности люминесценции люминофора СДЛ 3500 и СДЛ 4000 со временем много меньше, особенно для люминофора СДЛ 4000, но спад

продолжается длительное время. Предельная величина спада интенсивности люминесценции люминофоров СДЛ 3500 и СДЛ 4000 при 200 °С составляет лишь 5 и 20% от начальной. На рисунке 5.6(г) показаны кинетические кривые тушения люминесценции люминофоров СДЛ 2700 и СДЛ 3500 при температуре 200 °С.

Приведены исследования кинетики тушения люминесценции люминофора YAG 06. Вид кинетических кривых затухания люминесценции подобен измеренным для СДЛ 2700. Аналогично наблюдается спад интенсивности люминесценции при температурах люминофоров выше 70 °С. Предельная величина спада интенсивности люминесценции люминофора YAG 06 при температуре 200 °С равна 95%. Существенным отличием кинетики тушения люминесценции является время достижения предельной величины спада. Для люминофора YAG 06 это время составляет 200 минут, тогда как в СДЛ 2700 – только 30 минут. Причина различия непонятна. Отметим, что режим измерений кинетических кривых тушения всех люминофоров был одинаковым.

Были проведены исследования зависимости тушения люминесценции от времени при разных температурах люминофоров YAG (01-06). Измерения были выполнены для некоторых выбранных временных интервалов при нескольких температурах. Сокращённый режим проведения экспериментов был обусловлен тем, что времена достижения предельного тушения люминесценции люминофоров YAG на порядок больше, чем СДЛ люминофоров. Поэтому для YAG люминофоров были проведены измерения изменения интенсивности только за 2 часа при температуре 200 °С. На рисунке 5.7 представлены кинетические кривые тушения люминесценции люминофоров YAG (01-06). Результаты измерений обобщены и представлены в таблице 5.4.

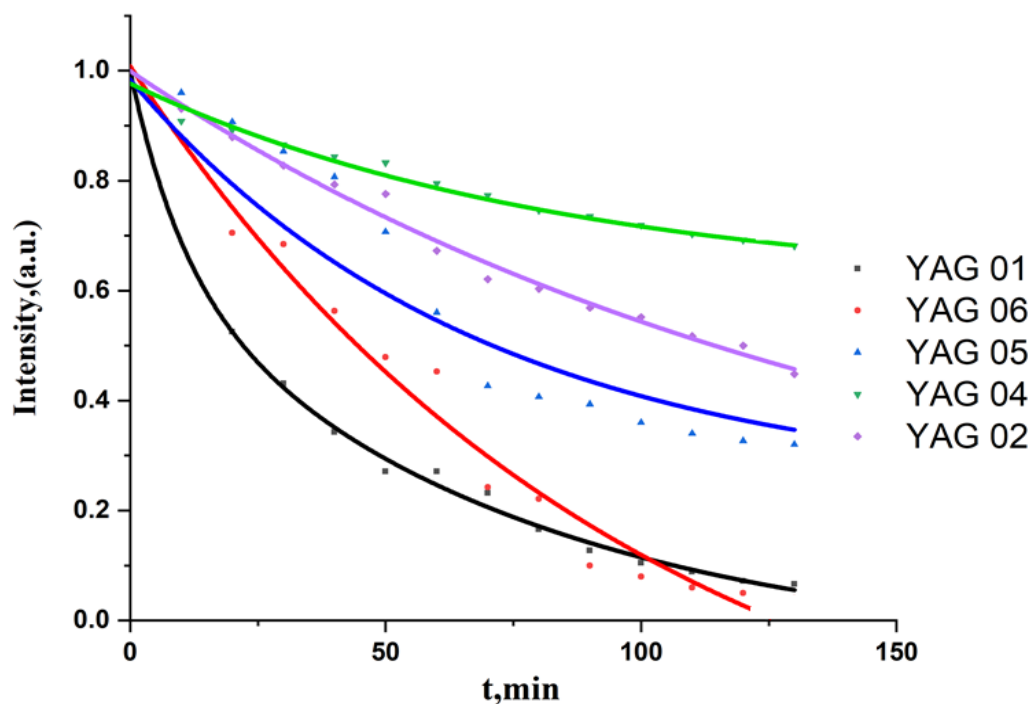


Рисунок 5.7 – Кинетика тушения люминесценции люминофоров YAG (01-06) при 200 °C

Таблица 5.4 – Результаты измерений интенсивности люминесценции люминофоров YAG (01-06) через 120 мин при 200 °C

Люминофор	YAG 01	YAG 02	YAG 04	YAG 06
Относительная интенсивность через 120 мин при 200 °C	0,04	0,32	0,68	0,03

В целом кинетика тушения люминесценции люминофоров серии YAG (01-06) подобна измеренным для СДЛ. Однако времена достижения предельной величины тушения люминесценции YAG люминофоров всегда примерно на порядок больше.

5.3 Зависимость цветности излучения от температуры

Цветность измерения в координатах CIE является численной характеристикой цвета излучения и представляется точкой на двумерной цветовой

диаграмме [134]. Цвет излучения от источника света или отражающий свет поверхности можно характеризовать соотношением сигналов трёх цветовых рецепторов глаза. Поскольку цвет при нормальных условиях освещения (или яркости) не зависит от величины яркости, то можно принять, что относительная сумма сигналов рецепторов всегда равна единице. Тогда соотношение сигналов можно характеризовать двумя сигналами x и y , третий будет равен разности: $z = 1 - (x+y)$. При таком определении цветность излучения можно показать на двумерной диаграмме.

Цветовые координаты определяются спектрами излучения:

$$x = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) v_x(\lambda) d\lambda; \quad (5.1)$$

$$y = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) v_y(\lambda) d\lambda, \quad (5.2)$$

где $\varphi(\lambda)$ спектр излучения источника света, $v_x(\lambda)$, $v_y(\lambda)$ – доля света, регистрируемая рецепторами x и y . Отметим, что такое описание является приближённым, так как не затрагивает мнимые цвета [135].

Поскольку цветность излучения определяется спектрами излучения, представляется целесообразным описать изменение цветности излучения с ростом температуры. Как было показано выше, спектр излучения люминофора изменяется с ростом температуры.

В современных спектрофотометрах, яркомерах для световых измерений обычно предусматривается возможность интегрирования спектров излучения, определение световой эффективности, определение цветовых координат.

Для конкретной пары чип-люминофор цветность может быть определена из соотношения потоков люминофора S :

$$S = \Phi_{\text{л}} / \Phi_{\text{ч}}, \quad (5.3)$$

где $\Phi_{\text{л}}$ и $\Phi_{\text{ч}}$ – потоки люминесценции и чипа светодиода. Эта информация может быть полезна при выборе толщины слоя люминофора (или композита) для СД, предназначенного для работы в условиях повышенных температур.

На рисунке 5.7 на цветовой диаграмме показаны координаты цветности излучения люминофора и чипа при разных температурах.

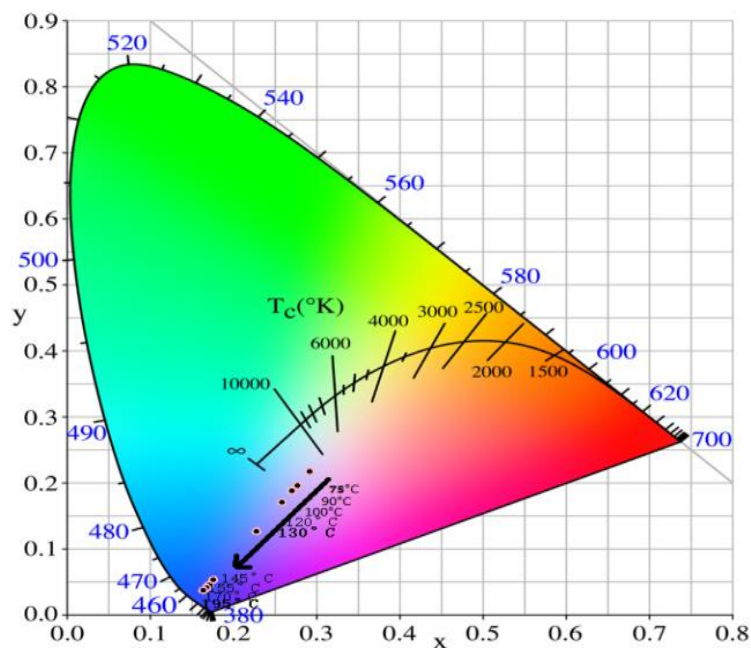


Рисунок 5.7 – Цветовая диаграмма CIE для СДЛ 2700 (2018) люминофора YAG: Ce, Gd при возбуждении излучением синего светодиода ($\lambda = 455$ нм) при разных температурах

В таблице 5.5 приведена численная информация о цветности излучения (x и y координат) люминофора СДЛ 2700 и чипа, а также соотношения S и коэффициента пропускания люминофора τ .

Таблица 5.5 – Соотношения S, коэффициента пропускания τ и цветовых координат (x, y) при разных температурах люминофора СДЛ 2700.

T, °C	78	90	100	120	130	145	155	170	180	195
$S = \frac{s(\text{phosphor})}{s(\text{chip})}$	1,172	0,976	0,903	0,771	0,483	0,120	0,101	0,090	0,074	0,055
τ	0,830	0,853	0,862	0,883	0,924	0,976	0,983	0,985	0,987	0,989
x,	0,292,	0,277,	0,271,	0,258,	0,228,	0,175,	0,172,	0,170,	0,167,	0,164,
y	0,218	0,196	0,188	0,170	0,126	0,053	0,048	0,045	0,041	0,036

Очевидно, что отношение S значительно уменьшается с увеличением температуры, особенно после $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это указывает на то, что количество света от люминофора уменьшается, и больше света возбуждения от синих чипов проходит через люминофор. Следовательно, коэффициент пропускания τ возрастает с повышением температуры, а индекс цветности (x, y) сдвигается в синюю область.

5.4 Модель температурного тушения люминесценции в ИАГГ:Ce³⁺

Представленные выше результаты исследований показывают существование зависимости люминесцентных характеристик от температуры люминофора. Основные обнаруженные закономерности заключаются в следующем.

1. С ростом температуры в диапазоне от 70 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ во всех исследованных ИАГ:Ce люминофорах наблюдается смещение полос люминесценции на 30% .

2. Интенсивность люминесценции всех исследованных люминофоров, нагретых до температур $70\ldots 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшается со временем, достигает некоторой предельной остаточной величины $J_{\text{пре}}$ и остаётся постоянной. Время достижения предельной величины интенсивности в СДЛ люминофорах составляет $30\ldots 40$ минут, в YAG серии люминофоров – $100\ldots 200$ минут.

3. Предельная остаточная интенсивность люминесценции $J_{\text{пре}}$ зависит от состава ИАГ люминофора. В люминофорах СДЛ 2700, YAG 06, содержащих довольно больше концентрации Gd, $J_{\text{пре}}$ достигает величины $0,05\ldots 0,1$ от исходной при температурах около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В люминофорах, не содержащих Gd, $J_{\text{пре}}$ достигает величины $0,90\ldots 0,95$ от исходной. Люминофоры с малой концентрацией Gd имеют промежуточные значения $J_{\text{пре}}$.

Выявленные закономерности изменения формы полос люминесценции достаточно хорошо объясняются в рамках модели конфигурационных кривых: зависимости потенциальной энергии системы от геометрических параметров

окружения центра свечения. Модель описана в разделе 5.1 и представлена схемой, приведённой на рисунке 5.4.

Спад интенсивности люминесценции со временем и зависимость кинетики спада от температуры могут быть формально объяснены существованием энергетического барьера ΔE для реализации акта безызлучательной рекомбинации на центре свечения. Причём, при нагревании люминофора до температуры T интенсивность люминесценции падает со временем по экспоненциальному закону до предельной $J_{\text{пре}}$. При конкретной температуре образца изменение интенсивности люминесценции J со временем может быть описано выражениями:

$$J = J_0 - J_{\text{ост}} \times e^{-\frac{t}{\tau}}, J_{\text{пре}} = J_0 - J_{\text{ост}} \text{ при } t \gg \tau; \quad (5.4)$$

$$\tau = \tau_0 \times e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (5.5)$$

где $J_{\text{ост}}$ – предельная величина спада интенсивности, $J_{\text{пре}}$ – остаточная интенсивность люминесценции, τ – характеристическое время тушения, ΔE – энергетический барьер для тушения.

Однако, у нас нет оснований для описания процессов, обуславливающих этот эффект. Более того, остаётся неясной большая разница характеристических времён затухания в люминофорах серий СДЛ и YAG. Описанная в разделе 5.2 связь тушения люминесценции со временем с наличием гадолиния была известна и ранее, хотя не изучалась детально.

В [136] предполагается, что снижение термической стабильности люминофора обусловлено тем, что межионное расстояние Gd-O в гранате больше, чем у пары Y-O. В [137] было обнаружено, что замещение ионами Gd^{3+} ионов Y^{3+} в $YAG:Ce^{3+}$ приводит к красному смещению полосы люминесценции и температурному тушению.

На основании анализа полученных нами результатов [138] мы считаем возможным следующее объяснение наблюдаемого эффекта. Замещение ионами Gd^{3+} ионов иттрия приводит к искажению конфигурационных кривых уровней центров свечения. Очевидно, изменение формы конфигурационных кривых

происходит сильнее в возбуждённом состоянии. Смещается при замещении ионов и положение минимума кривой в возбуждённом состоянии. Тогда конфигурационные кривые для центра свечения, в ближайшем окружении которого есть или нет замещения, можно представить в виде, приведённом на рисунке 5.8.

При замещении ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} , из-за смещения положения минимума, уменьшается величина энергии кванта излучения ($E_1 < E_2$). Конфигурационная кривая уровня центра свечения в области Gd^{3+} должна быть более полой, протяжённой, т.к. энергия связи в паре Gd-O меньше, чем в паре Y-O. Поэтому величина барьера (ΔE) для температурного тушения в кристалле с Gd^{3+} меньше ($\Delta E_1 < \Delta E_2$). Стрелки на рисунке 5.8 показывают направление безызлучательного перехода, обуславливающего температурное тушение.

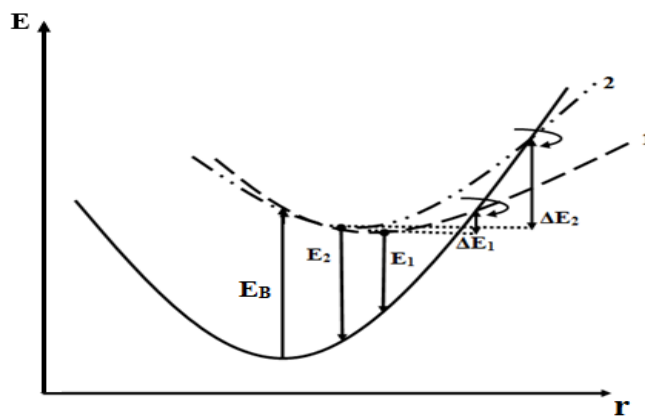


Рисунок 5.8 – Конфигурационно-координатная диаграмма для люминофора с Gd^{3+} (1) и без Gd^{3+} (2)

Возбуждение излучением чипа E_B приводит к переходу электрона в возбуждённое состояние, из которого он переходит в излучательное в любом из рассмотренных люминофоров. Излучение может происходить в результате перехода в основное из разных излучательных состояний в люминофоре с Gd^{3+} (1) и в люминофоре без Gd^{3+} (2) с энергиями квантов E_1 и E_2 , поскольку в окружении центра свечения межионные расстояния заметно различаются. Так как конфигурационные кривые возбуждённых состояний центров свечения в

люминофоре с Gd^{3+} (1) и в люминофоре без Gd^{3+} (2) пересекаются с основным в разных точках, энергия активации тушения люминофора с гадолинием меньше, чем люминофора без гадолиния. Следовательно, температурное тушение люминесценции в люминофоре с гадолинием будет больше.

Подчеркнём, что сильную зависимость эффективности люминесценции люминофора с гадолинием от температуры не следует считать существенным недостатком этих люминофоров. Такие люминофоры обеспечивают генерацию света с низкой цветовой температурой и высокой интенсивностью. Нужно использовать СД с этими люминофорами в условиях, при которых температура люминофора за счёт нагрева чипом и преобразования излучения в нем меньше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, и в световых приборах, в которых обеспечивается хороший теплоотвод. Такими приборами являются, например, бытовые светильники.

5.5 Выводы по главе 5

1. Разработан и создан экспериментальный стенд для исследования температурной зависимости люминесценции люминофоров.
2. С ростом температуры в диапазоне от 70 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ во всех исследованных ИАГ:Се люминофорах наблюдается смещение полос люминесценции на $5\text{--}10\%$ и увеличение полуширины на $20\text{--}30\%$.
3. Интенсивность люминесценции всех исследованных люминофоров, нагретых до температур $70\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, уменьшается со временем, достигает некоторой предельной остаточной величины $J_{\text{пре}}$ и остаётся постоянной. Время достижения предельной величины интенсивности в СДЛ люминофорах составляет $30\text{--}40$ минут, в YAG серии люминофоров – около 200 минут.
4. Предельная остаточная интенсивность люминесценции $J_{\text{пре}}$ зависит от состава ИАГ люминофора. В люминофорах, содержащих большие концентрации Gd (СДЛ 2700, YAG 06), $J_{\text{пре}}$ достигает величины $0,05\text{--}0,1$ от исходной при

температурах около 200 °С. В люминофорах, не содержащих Gd, $J_{\text{пре}}$ достигает величины 0,90...0,95 от исходной.

5. Узкая эмиссионная полоса чипа уменьшает свою интенсивность при увеличении температуры выше 100 °С, однако положение полосы остаётся постоянным.

6. Предложена модель, описывающая зависимость температурного тушения люминесценции люминофоров от содержания в них ионов гадолиния, входящих при синтезе замещением ионов иттрия. Очевидно, изменение формы конфигурационных кривых происходит сильнее в возбуждённом состоянии. При замещении ионов смещается и положение минимума кривой в возбуждённом состоянии. Тогда конфигурационные кривые уровни для центра свечения, в ближайшем окружении которого есть или нет ион замещения, различаются формой и положением уровней в возбуждённом состоянии.

6 ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЛЮМИНОФОРА ЗА СЧЁТ ЭНЕРГИИ, ВЫДЕЛЯЮЩЕЙСЯ ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ

В разделе 4 было показано, что энергетическая эффективность преобразования энергии возбуждения в люминесценцию в белых СД составляет не более 75%. Это величина, характерная для пары: чип с излучением в области 460 нм и люминофор с излучением в области 500...800 нм, является максимальной. При использовании чипа с излучением в области 340 нм эффективность преобразования снижается до 60%, соответственно. При использовании чипа с $\lambda=460$ нм не менее 25% энергии возбуждения теряется за счёт стоксовых потерь – смещения спектра излучения относительно спектра возбуждения. Эти потери энергии полностью передаются люминофору в виде тепловой энергии и приводят к нагреву люминофора.

В реальной ситуации потери энергии в люминофоре при преобразовании могут быть существенно больше. Обязательно существует канал потерь энергии из-за безызлучательных переходов из возбуждённого состояния в основное в центре свечения. Часть энергии возбуждения теряется в люминофоре за счёт возможного существования центров поглощения, дополнительно к эффективно поглощающим эту энергию центрам свечения. Отметим, что вероятность поглощения энергии возбуждения центром свечения всегда меньше единицы.

Но если потери энергии возбуждения в люминофоре за счёт стоксовых потерь могут быть рассчитаны, то потери энергии за счёт безызлучательных процессов, вероятности поглощения центрами свечения анализу пока не поддаются. Нет информации о доле безызлучательных процессов и способов оценки этой величины. Пока невозможно оценить долю энергии, которая поглощается в люминофоре сопутствующими центрами поглощения. Более того, очевидно, что концентрация сопутствующих центров поглощения в разных люминофорах различна. Общая схема потерь энергии возбуждения, падающей на

люминофор, представлена на рисунке 6.1, где $\Pi_{лп}$, $\Pi_{бп}$, $\Pi_{пп}$ – доли потерь энергии на инициирование люминесценции, при безызлучательной рекомбинации, при поглощении на сопутствующих центрах поглощения, соответственно.

Таким образом, потери энергии в люминофоре за счёт stokсового смещения являются лишь частью из всей совокупности процессов. Величина этих потерь определяется физическими процессами возбуждения и релаксации люминесцирующих центров и не может быть уменьшена. Более того величина этих потерь в люминофорах будущего может быть только больше. Действительно, основным недостатком существующих люминофоров является узость спектра люминесценции. Для увеличения индекса цветопередачи необходимо стремиться к получению более широкого спектра, увеличить долю люминесценции в красной области. Но это означает повышение доли stokсовых потерь при преобразовании энергии.

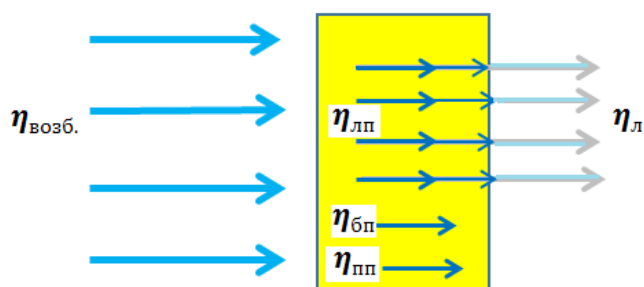


Рисунок 6.1 – Схема потерь энергии возбуждения, падающей на люминофор

В разделе 5 было показано, что повышение температуры люминофора приводит к тушению люминесценции. Следовательно, нагрев его за счёт потерь энергии возбуждения при преобразовании в люминесценцию может приводить к тушению люминесценции. Особенно это важно для люминофоров ИАГ с гадолинием, в которых тушение люминесценции очень велико. Поэтому необходима оценка величины нагрева люминофора за счёт процессов преобразования энергии возбуждения в самом люминофоре.

Предлагается следующий подход к экспериментальной оценке приращения температуры люминофора за счёт тепла, выделяющегося в люминофоре при преобразовании энергии возбуждения. При возбуждении люминофора часть энергии будет оставаться в нём.

Выберем люминофор, повышение температуры которого приводит к существенному тушению люминесценции. Если энергии, передаваемой люминофору при возбуждении, будет достаточно для дополнительного нагрева частиц люминофора, то при включении источника возбуждения должно наблюдаться дополнительное тушение, соответствующее повышению температуры частиц. Тушение должно контролироваться дополнительным источником возбуждения малой интенсивности, недостаточной для нагревания люминофора. Интенсивность люминесценции должна будет восстанавливаться после прекращения возбуждения.

Как следует из представленных в главе 5 результатов исследования кинетики тушения люминесценции люминофоров двух серий, наибольшее тушение происходит в люминофорах типов СДЛ 2700 и YAG 06. В них при температурах около 200 °С предельная остаточная интенсивность $J_{\text{пре}}$ составляет лишь 10...15% от измеренной при комнатной температуре. Наибольшая величина спада с ростом температуры наблюдается в диапазоне температур 50...190 °С. На рисунке 6.2а приведена зависимость предельной остаточной интенсивности люминесценции от температуры для люминофора СДЛ 2700. При наличии такой сильной зависимости от температуры следует ожидать дополнительное тушение за счёт выделяемого тепла при преобразовании энергии возбуждения.

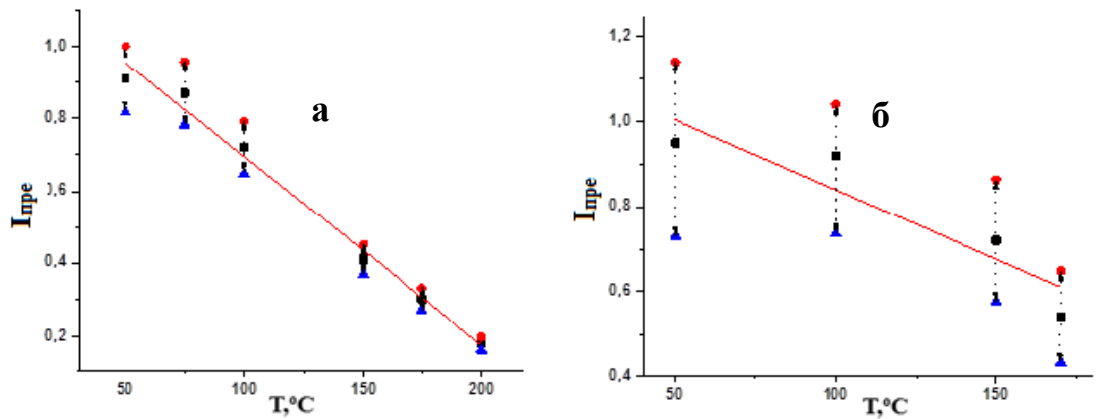


Рисунок 6.2 – Зависимость предельной остаточной интенсивности люминесценции от температуры люминофоров. а) СДЛ 2700 и б) YAG 06

Как видно из представленных результатов, температурная зависимость удовлетворительно описывается линейной функцией, что позволяет определить возможное приращение температуры за счёт потерь при преобразовании энергии возбуждения.

Подобная зависимость имеет место и для люминофора YAG 06 (на рисунке 6.2б). Однако получение подобной зависимости для люминофора YAG 06 затруднено тем, что кинетика спада имеет очень большую длительность. Поэтому ошибка измерений для YAG 06 велика.

6.1 Методика измерения температуры нагрева

Для экспериментальной оценки величины приращения температуры частиц люминофора при преобразовании энергии возбуждения был создан стенд, описание которого приведено ниже. Схема стенда для измерения кинетики затухания люминесценции при воздействии потока возбуждающего излучения приведена на рисунке 6.3.

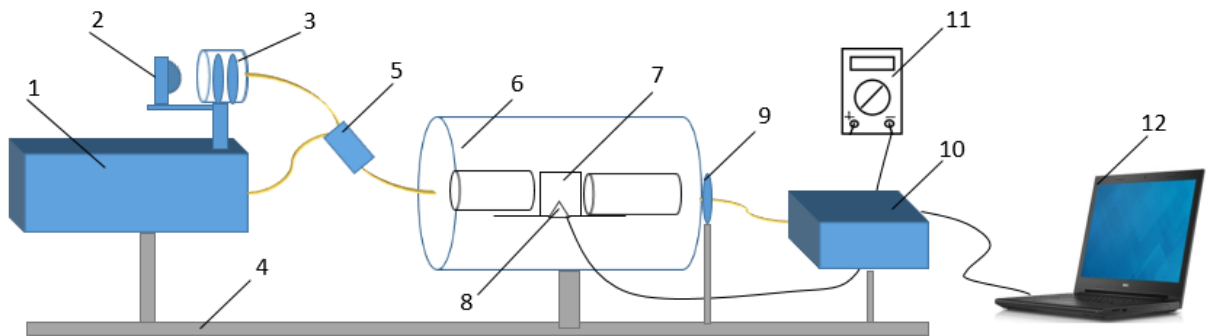


Рисунок 6.3 – Схема станда для изучения нагрева люминофора в процессе преобразования

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

Основная часть станда: печь с регулируемой температурой нагрева в диапазоне 50...200 °С, система ввода зондирующего сигнала от чипа, система регистрации подобна описанной в параграфе 5.2. Дополнительными элементами станда являются лазер и кварцевый световод с делителем.

Для оценки потерь при преобразовании энергии возбуждения в качестве источника возбуждения был использован азотный лазер NL 100. Необходимость использования лазерного излучения для возбуждения и характеристики лазера определялись из следующих соображений. Источник возбуждения должен быть расположен вне печи. Подавать энергию возбуждения люминофору с минимумом потерь можно было только через световод. Вводить в световод оптическое излучение без значительных потерь можно только от лазера. Лазер должен быть источником излучения с длиной волны, соответствующей положению полосы возбуждения люминофора. Этим требованиям удовлетворяет азотный лазер, длина волны излучения которого равна 337 нм, что хорошо соответствует полосе возбуждения исследуемых люминофоров, равной 340 нм, как это показано на рисунке 6.4. Внешний вид использованного лазера показан на рисунке 6.5. Характеристики лазера NL 100: средняя энергия импульса 1170 мкДж, частота

следования импульсов до 20 Гц, длительность импульса 3,5 нс, пиковая мощность 45 кВт.

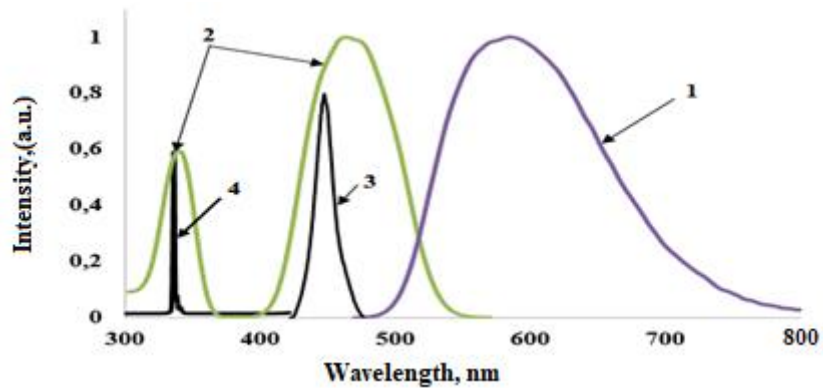


Рисунок 6.4 – Спектры люминесценции (1), возбуждения (2) люминофора СДЛ2700, излучения чипа (3) и лазера (4)



Рисунок 6.5 – Внешний вид использованного лазера

Мощность лазерного излучения была измерена с помощью измерителя средней мощности ИМО-2, внешний вид которого представлен на рисунке 6.6. Значение средней мощности излучения было измерено следующим образом. Датчик располагался соосно с выходным отверстием лазера. Лазер запускался от генератора импульсных напряжений с заданной частотой. Результаты измерений мощности лазерного излучения при частоте следования импульсов 10 и 20 Гц представлены в таблице 6.1.



Рисунок 6.6 – Измеритель средней мощности и энергии лазерного излучения ИМО-2

Таблица 6.1 – Мощность лазерного излучения

Частота, Гц	Средняя
10	350
20	720

Поскольку расходимость пучка лазерного излучения мала, диаметр пучка соответствовал апертуре использованного световода, мощность излучения вводимого пучка ослаблялась не более, чем на 10%. Использованный кварцевый световод имел длину 50 см. На такой длине световода потери были незначительны. Поэтому можно полагать, что на люминофор попадал поток излучения не менее, чем 700 мкВт. При выбранной геометрии размещения лазерным излучением освещалась вся поверхность люминофора.

Регистрация интенсивности люминесценции люминофора осуществлялась с использованием оборудования, описанного в разделе 5.2. Регистрация проводилась только в заданные моменты времени после нагревания и возбуждения лазерным излучением. Источником возбуждения служил чип с длиной волны излучения 455 нм. Положение полосы излучения чипа относительно спектра возбуждения приведено на рисунке 6.4. Излучение к люминофору от чипа передавалось по тому же световоду с делителем, что и от лазера.

Для введения потока излучения от чипа в световод использовалась телескопическая система, которая позволяла значительно увеличить светосбор от чипа. Там не менее от чипа поступало не более 10% от его полного потока. Но этого

потока было вполне достаточно для возбуждения люминесценции, регистрации этой люминесценции используемым оборудованием.

Следует ещё раз подчеркнуть, что измерения люминесценции проводились только при выключенном лазере, короткое время, достаточное для регистрации интенсивности люминесценции. Поэтому возбуждение излучением чипа не могло приводить к нагреванию люминофора. После измерения интенсивности люминесценции снова включался лазер. Процедура воздействия лазерного излучения, измерения изменения интенсивности люминесценции повторялась многократно до прекращения спада со временем. При каждой паузе для регистрации интенсивности люминесценции измерения проводились 5 раз.

6.2 Кинетика тушения люминесценции при воздействии лазерного излучения

Влияние лазерного излучения на температуру микрокристаллов люминофора изучалось следующим образом. Люминофор помещался в кювете в печь. Температура в печи устанавливалась в течение 60 минут. Измерялась начальная интенсивность люминесценции при комнатной температуре, затем каждые 5–10 минут измерялась интенсивность люминесценции: включался чип, выполнялись несколько измерений для статистики в течение 1 минуты. Со временем интенсивность люминесценции уменьшалась, достигала предельной $J_{\text{пре}}$ через 50...60 минут. После того как интенсивность люминесценции при установленной температуре уже не изменялась, включался лазер. Затем, через 5–10 минут лазер выключался, включался чип, измерялась интенсивность люминесценции. После измерения интенсивности люминесценции опять включался лазер на 5–10 минут, снова проводилось измерение интенсивности люминесценции. Такая процедура повторялась многократно до достижения нового предельного уровня спада. Очевидно, уменьшение интенсивности при этом было обусловлено нарастанием температуры люминофора за счёт энергии, выделяющейся при преобразовании.

После достижения предельного уровня спада интенсивности люминесценции за счёт воздействия лазерного излучения, лазер выключался. По описанной выше процедуре продолжалось измерение интенсивности люминесценции со временем после выключения лазера. Интенсивность люминесценции возрастала и достигала в пределе величины, соответствующей исходной, до включения лазера. Это означало, что температура люминофора снижалась до заданной в печи. Затем выключалась печь, после выключения печи интенсивность люминесценции продолжала возрастать. Наблюдалось увеличение интенсивности за период, равный 30...50 минут. Но за это время интенсивность достигала значения, равного 90% от интенсивности при комнатной температуре. Очевидно, существует ещё и дополнительный компонент восстановления интенсивности.

Воздействие лазерного излучения в использованном стенде приводит к интенсивной люминесценции люминофора в печи. Интенсивность возбуждаемой люминесценции существенно превышает интенсивность люминесценции при возбуждении излучением чипа при регистрации.

Результаты экспериментальных исследований кинетики изменения люминесценции люминофора СДЛ 2700 при воздействии лазерного излучения приведена на рисунке 6.7. Стрелками указаны времена включения и выключения печи, лазера. Кинетические кривые тушения люминесценции были измерены при температуре люминофора в печи 80 и 100 °С. При этих температурах наблюдается стабильное повторение результатов измерений, наиболее заметный спад люминесценции при воздействии лазерного излучения. ΔI на рисунке означает величину спада интенсивности люминесценции из-за нагревания за счёт процессов преобразования энергии лазерного излучения, которая равна 0,045 при температуре в печи при 80 °С и 0.06 при 100 °С. В соответствии с приведённой на рисунке 6.2 зависимостью предельной величины интенсивности люминесценции от температуры, по экспериментально найденной величине ΔI может быть определено изменение температуры за счёт энергии, выделяющейся при преобразовании её в

люминесценцию. Найдено, что измеренному значению соответствует повышение температуры на 14 ± 2 °С.

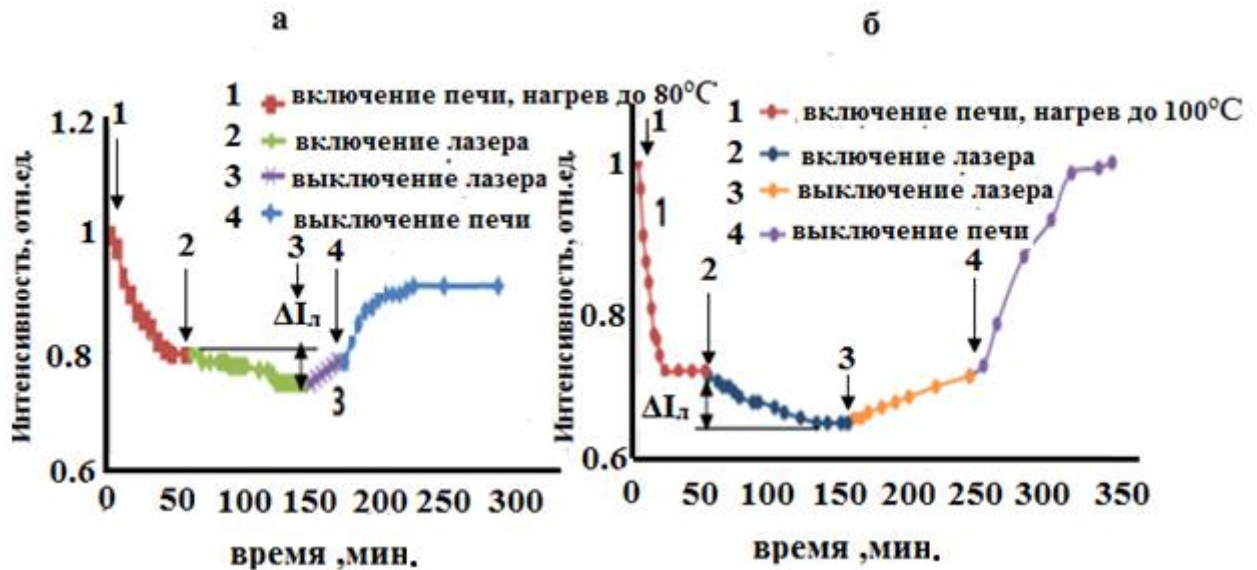


Рисунок 6.7 – Кинетические кривые изменения интенсивности люминесценции люминофора СДЛ 2700 при нагревании в печи до 80 °С (а) и до 100 °С (б)

Таким образом, в результате потерь энергии лазерного излучения при преобразовании в люминесценцию, равного 40%, имеет дополнительное нагревание люминофора СДЛ 2700 на 14 °С.

Были выполнены экспериментальные исследования кинетики тушения люминесценции при воздействии лазерного излучения на люминофор YAG 06, подобные изученным для СДЛ 2700. Результаты измерений представлены на рисунке 6.8.

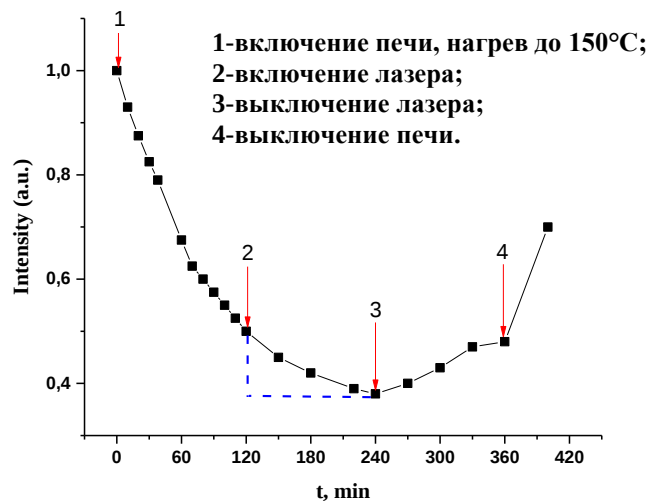


Рисунок 6.8 – Кинетическая кривая изменения интенсивности люминесценции люминофора YAG 06 при воздействии излучения лазера

По результатам предварительных проведённых исследований можно сделать вывод о том, что оптимальной для оценки влияния лазерного излучения на люминесценцию является температура $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Общий вид кинетики тушения люминесценции в целом подобен измеренному для СДЛ 2700. Однако оценка температуры нагревания за счёт выделения энергии при преобразовании в YAG 06 затруднена.

Дело в том, что релаксация интенсивности люминесценции при измерении температуры происходит за время не менее 200 минут. К сожалению, при таких больших длительностях сложно обеспечить стабильность работы оборудования. Поэтому исследования были выполнены в режиме ускоренных испытаний, изменение режимов происходило за время, когда релаксация ещё не завершена. В таких условиях эксперимента ошибка измерения имела величину 20%. Определённой экспериментально величине $\Delta I=0,17\pm 0,07$ соответствует величина дополнительного нагрева за счёт преобразования энергии возбуждения $\Delta T=18\pm 7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.3 Обсуждение результатов исследования влияния воздействия лазерного излучения на тушение люминесценции

Проведённые исследования показали, что длительное воздействие лазерного излучения приводит к дополнительному нагреву люминофора. При описанных режимах воздействия лазерного излучения с $\lambda=337$ нм происходит дополнительный нагрев люминофора СДЛ 2700 на 14 ± 2 °С, люминофора YAG 06 на 18 ± 7 °С. Существует несколько каналов потерь энергии лазерного излучения в люминофоре, которые могут привести к нагреванию. Сумма потерь энергии в люминофоре (рисунок 6.1) равна

$$\Pi_{\text{п}} = \Pi_{\text{пп}} + \Pi_{\text{бп}} + \Pi_{\text{лп}}, \quad (6.1)$$

где $\Pi_{\text{пп}}, \Pi_{\text{бп}}, \Pi_{\text{лп}}$ – доли потерь энергии при поглощении на соответствующих центрах поглощения, при безызлучательной рекомбинации и излучательной на центрах свечения.

На рисунке 6.9а приведён измеренный нами спектр поглощения кристалла ИАГ:Се. На рисунке 6.10б приведён измеренный спектр поглощения кристалла ИАГ:Се в [139]. В спектре поглощения в области 337 нм имеется полоса поглощения, обусловленная поглощением на центрах свечения [140], которыми в люминофорах и кристаллах считаются ионы церия. Подобные спектры поглощения ИАГ:Се кристаллов и керамик были получены в [141-145]. Спектры имеют близкий по форме вид. Показатели поглощения на 337 нм в кристалле имеют близкие величины около $5\text{--}15 \text{ см}^{-1}$. Вероятно, основная доля поглощённой энергии лазерного излучения будет обусловлена цериевыми центрами. Но эта энергия расходуется преимущественно на возбуждение центров свечения. Возможно поглощение в этой области и другими центрами, но их вклад в поглощении должен быть много меньше. Очевидно, в микрокристаллах люминофоров, которые содержат существенно больше количество дефектов, поглощение должно быть больше. Однако, доминирующими центрами поглощения все равно остаются центры свечения.

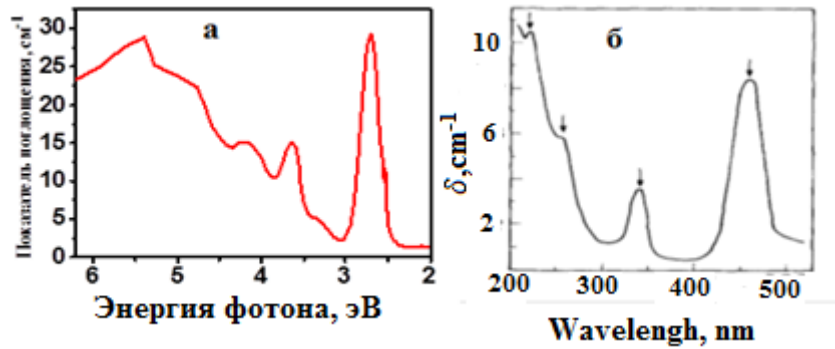


Рисунок 6.9 – Спектры поглощения монокристалла ИАГ:Се, измеренные нами (а) и в [137] (б)

На рисунке 6.10 [146] представлены спектры поглощения люминофоров на основе ИАГ с разными размерами частиц. Имеет место высокий уровень поглощения в области 340 и 460 нм. Максимум поглощения приходится на 456 нм. Величина поглощения увеличивается с ростом размера частицы люминофора от 9 до 37 мкм.

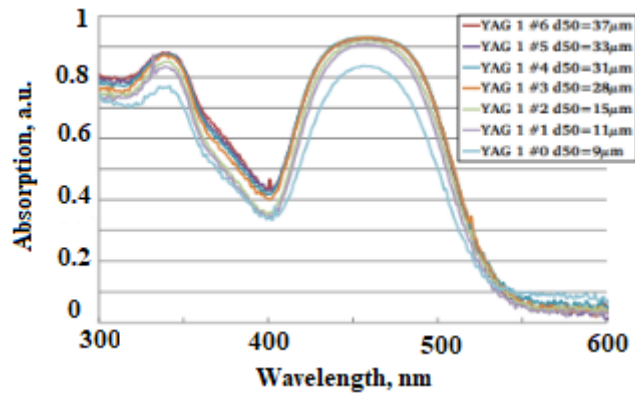


Рисунок 6.10 – Спектр поглощения ИАГ:Се люминофора [146]

В СД белого света для возбуждения люминофора обычно используются чипы с длиной волны излучения в области 450...465 нм. В наших исследованиях для установления возможности нагревания люминофора при возбуждении использовался лазер с $\lambda=337$ нм. Такое излучение для нашей цели было более подходящим. Во-первых, положение линии излучения лазера хорошо соответствует положению полосы возбуждения ИАГ:Се люминофора. Во-вторых,

излучение азотного лазера имеет малую расходимость. В-третьих, распространённые азотные лазеры могут иметь высокие мощности излучения. При использовании азотного лазера в каждом акте преобразования энергии возбуждения в люминесценцию на тепло теряется 1,4 эВ, тогда как при возбуждении излучения чипа с $\lambda=450$ нм – 0,5 эВ. Поэтому для оценки величины дополнительного нагревания люминофора за счёт энергии, выделяющейся при преобразовании излучения возбуждения в люминесценцию, использование азотного лазера целесообразно.

В реальной ситуации плотность мощности потока излучения чипа, падающего на люминофор, высока. В чипе мощностью 1 Вт около 0,2 Вт преобразуется в чипе в излучение с $\lambda=450$ нм. Площадь излучающей поверхности чипа имеет величину ~ 2 мм². Это излучение в реальной конструкции СД освещает поверхность плёнки с люминофором площадью около 0,2 см². Таким образом в СД плотность возбуждения на поверхности слоя люминофора может иметь величину до 2 Вт/см². Эта величина почти на ~ 2 порядка превышает использованную нами для исследований плотность возбуждения лазерным излучением. Следовательно, в реальном СД на нагрев излучения чипа с $\lambda \sim 460$ нм при преобразовании энергии выделяется по крайней мере в несколько раз больше энергии, чем при лазерном воздействии.

Для оценки возможной величины нагревания люминофора потоком излучения чипа с $\lambda \sim 460$ нм нами выполнены эксперименты, результаты которых представлены на рисунке 6.11. С использованием стенда (рисунок 6.3) были измерены спектры излучения чипа и лазера в плоскости кюветы с люминофором. Затем были измерены спектры люминесценции люминофора СДЛ 2700 при возбуждении излучениями лазера и чипа. Режимы измерений спектров излучения лазера и чипа были одинаковыми. Для измерения спектров люминесценции режимы измерений были также одинаковыми.

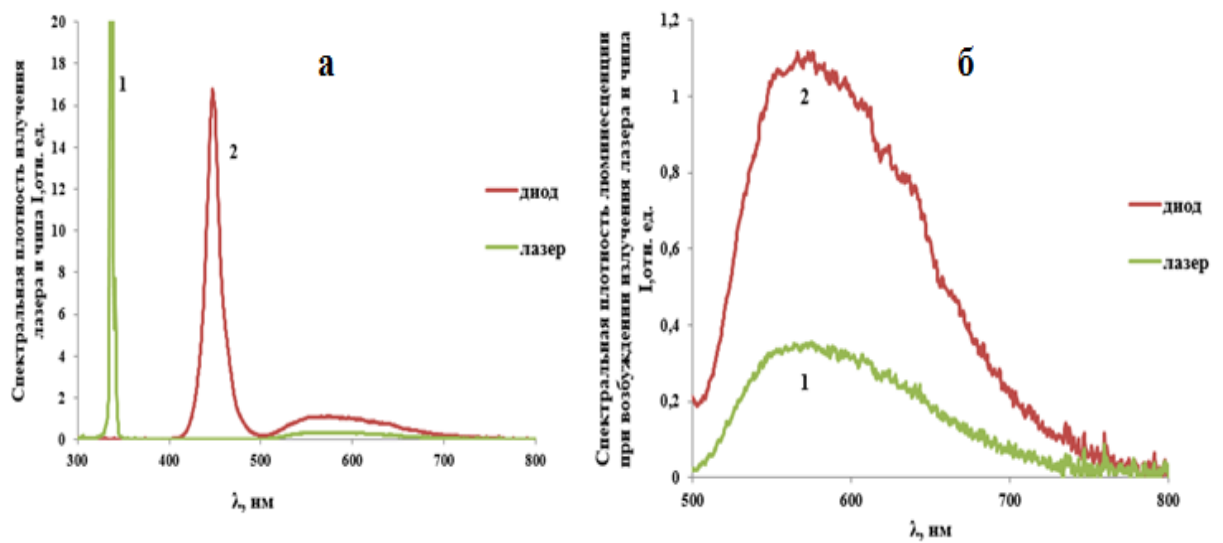


Рисунок 6.11 – (а) Спектральные плотности излучения лазера (1) и чипа (2); (б) свечения люминофора при возбуждении излучениями лазера (1) и чипа (2)

Как следует из представленных на рисунке 6.11 (а) результатов измерений, потоки излучений лазера и чипа в плоскости кюветы с люминофором сопоставимы: полоса излучения чипа ниже, но шире.

Правильнее сопоставить величины потоков возбуждения по инициируемой ими люминесценции (рисунок 6.11(б)). Люминесценция, возбуждаемая излучением чипа, как следует из представленных результатов, в 3.2 раза больше, чем при лазерном возбуждении. Но энергетическая эффективность преобразования излучения в область 340 нм (337 нм) в 2 раза ниже, чем при возбуждении излучением 460 нм (рисунок 6.4). Поэтому можно полагать, что плотности возбуждения люминофора излучением лазера и чипа сопоставимы и не могут различаться более, чем в 2 раза. Поскольку при лазерном довозбуждении зондирующее излучение чипа подавалось только в определённые интервалы времени, его возможный вклад в нагревание постоянно воздействующем потоком излучения не может быть более 10% (доля времени засветки чипом относительно времени засветки лазером). Однако, в каждом акте преобразования энергии кванта лазерного излучения в люминесценцию в тепло преобразуется 1,4 эВ, тогда как при преобразовании одного кванта излучения чипа – 0,5 эВ.

Таким образом, наблюдаемый при лазерном облучении до возбуждения спад люминесценции обусловлен преимущественно нагреванием люминофора при преобразовании излучения лазера в люминесценцию.

Как показано в параграфе 6.3, в люминофорах СДЛ 4000, YAG 02, не содержащих гадолиний, не наблюдается сильного спада интенсивности люминесценции с ростом температуры. Но тем не менее, можно уверенно утверждать, что в этих люминофорах также имеет место дополнительный их нагрев за счёт преобразования энергии возбуждения в люминесценцию до измеренных в настоящей работе температур.

6.4 Выводы по главе 6

1. Выполнена оценка величины нагрева люминофора за счёт процессов, протекающих в нём при преобразовании энергии. Для оценки величины изменения температуры за счёт этих процессов использован следующий подход. Нагревание люминофора приводит к тушению люминесценции. Добавление канала нагрева за счёт потерь при преобразовании энергии должно приводить к дополнительному тушению люминесценции. Тогда по заранее найденной зависимости величины тушения люминесценции от температуры может быть найдена величина приращения температуры за счёт разогревания люминофора при преобразовании энергии возбуждения.

2. Для проведения оценки нагрева люминофора был создан оригинальный стенд, позволяющий проводить исследования кинетики температурного тушения люминесценции при раздельном влиянии на люминофор внешнего нагревателя и нагрева при преобразовании энергии. В стенде чип пространственно располагался удалённо от люминофора. Поэтому влияние нагрева люминофора чипом минимизировалось. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение лазера с $\lambda=337$ нм. Зондирующим излучателем для излучения динамики изменения люминесценции являлся чип с $\lambda=460$ нм.

3. Были выполнены исследования температурной зависимости тушения люминесценции со временем люминофоров серий СДЛ и YAG. Установлено, что кинетика тушения люминесценции выше в люминофорах ИАГГ:Се, т.е. содержащих гадолиний: СДЛ 2700, YAG 01, YAG 06. В этих люминофорах при температуре 200 °С остаточная интенсивность люминесценции равна 0,1...0,15 от исходной.

Проведёнными исследованиями установлено, что возбуждение излучением лазера люминофоров приводит к повышению их температуры: на 14 ± 2 °С в СДЛ 2700 и 18 ± 7 °С в YAG 06. Очевидно, по крайней мере настолько нагреваются и другие люминофоры при преобразовании излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа была направлена на оценку величины и скорости нагрева люминофора за счёт тепла, выделяемого при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию в белых СД. Были выполнены теоретические и экспериментальные исследования нагревания промышленных люминофоров. Для исследований выбраны две серии люминофоров на основе ИАГ:Се, синтезированных в РФ НПО «Платан» и в Китае фирмой Grand Lux.

Проведены детальные исследования структурных и люминесцентных свойств выбранных люминофоров. Показано, что все исследованные люминофоры представляют собою порошки с размерами частиц в основном от 1 до 30 мкм. Частицы являются преимущественно кристаллами с доминирующей ИАГ структурой. Элементные составы люминофоров в обеих сериях различались содержанием активатора Се – от $< 0,1$ до 1,4 ат% и модификатора Gd – от 0 ат% до 19,1 ат%. Измерены спектральные (люминесценции и возбуждения), кинетические, цветовые характеристики свечения всех исследованных люминофоров. Измерены энергетические выходы преобразования энергии возбуждения в люминесценцию, которые оказались близкими к известным для лучших образцов промышленных люминофоров. Энергетический выход преобразования всех исследованных люминофоров серий СДЛ и YAG находится в пределах 0,33–0,438. Результаты исследований систематизированы и обобщены.

Разработан алгоритм расчёта предельных значений потерь энергии излучения чипа при преобразовании люминофором этой энергии в люминесценцию. Преобразование энергии излучения чипа люминофором в видимое излучение сопровождается потерями энергии, которые выделяются в люминофоре в виде тепла. Тепловые потери зависят от взаимного положения спектров излучения чипа и люминофора. В СД с чипом, генерирующем излучение в области 460 нм, для всех исследованных люминофоров СДЛ и YAG серий не менее 27% энергии возбуждения преобразуется в тепло. Если для возбуждения

исследованных люминофоров использовать чипы, генерирующие излучение в области 340 нм, то в тепло будет преобразоваться не менее 40% энергии возбуждения. При возбуждении излучением в области 240 нм потери энергии на нагрев люминофора достигают 49...56%.

Проведены экспериментальные исследования нагревания люминофора при преобразовании излучения чипа с помощью тепловизора. Обнаружено, что тепловые потери энергии при преобразовании излучения проявляются в изменении кинетики нарастания температуры СД в композите с люминофором. СД нагревается с большей скоростью чипом, нагрев за счёт выделяемого в люминофоре тепла при преобразовании энергии более инерционен. Время нарастания температуры СД за счёт выделения энергии при преобразовании при стандартных условиях работы СД превышает 30 минут.

В светодиоде с преобразованием спектра эти потери энергии не могут быть снижены, ими определяется физический предел световой отдачи СД. Предельные значения величины световой отдачи белого СД с люминофором на основе ИАГ:Се при возбуждении излучением чипа на 454 нм не могут быть больше 362 Лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – не больше 303 Лм/Вт. Предельные значения величины световой отдачи СД зависят от вида спектра люминесценции люминофора. У СД “тёплого” света световая отдача всегда будет меньше, чем у СД “холодного” света.

Разработан и создан экспериментальный стенд для исследования температурной зависимости люминесценции люминофоров, нагрева люминофоров при воздействии на них лазерного излучения. В стенде чип пространственно располагался на удалении от люминофора. Поэтому влияние нагрева люминофора чипом исключалось. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение лазера с $\lambda=337$ нм. Зондирующим излучателем для излучения динамики изменения люминесценции являлся чип с $\lambda=460$ нм.

С использованием созданного стенда выполнен цикл исследований зависимости люминесцентных характеристик всех выбранных люминофоров от температуры. Показано, что интенсивность люминесценции всех исследованных

люминофоров, нагретых до температур 70...200 °С уменьшается со временем, достигает некоторой предельной остаточной величины $J_{\text{пре}}$ и остаётся постоянной. Время достижения предельной величины интенсивности в СДЛ люминофорах составляет 30...40 минут, в YAG серии люминофоров – около 200 минут. Предельная остаточная интенсивность люминесценции зависит от состава ИАГ люминофора. В люминофорах, содержащих большие концентрации Gd (СДЛ 2700, YAG 06), $J_{\text{пре}}$ достигает величины 0,05...0,10 от исходной при температурах около 200 °С. В люминофорах, не содержащих Gd, $J_{\text{пре}}$ достигает величины 0,90...0,95 от исходной. Люминофоры с малой концентрацией Gd имеют промежуточные значения $J_{\text{пре}}$.

Для оценки величины изменения температуры за счёт процессов преобразования энергии возбуждения в люминесценцию использован следующий подход. Нагрев люминофора приводит к тушению люминесценции. Введение дополнительного канала нагревания люминофора за счёт потерь при преобразовании энергии должно приводить к дополнительному тушению люминесценции. Тогда по зависимости величины тушения люминесценции от температуры может быть найдена величина приращения температуры за счёт нагревания люминофора при преобразовании энергии возбуждения.

Были выполнены исследования температурных зависимостей тушения люминесценции со временем люминофоров серий СДЛ и YAG. Установлено, что величина тушения люминесценции выше в люминофорах ИАГГ:Се, т.е. содержащих гадолиний СДЛ 2700, YAG 01, YAG 06. В этих люминофорах при температуре 200 °С остаточная интенсивность люминесценции равна 0,1...0,15 от исходной.

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

В работе сделаны частные выводы, полезные для понимания процессов при возбуждении люминесценции и использования их в практике.

1. Различие в содержании кислорода от 49,43 до 58,26 ат% в исследованных люминофорах, отличающихся высокими люминесцентными свойствами, свидетельствует о существовании высокой степени нестехиометрии в микрокристаллах.

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

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

4. Наблюдаемые при разных способах возбуждения и измерения спектров люминесценции подобных люминофоров в разных работах, в циклах измерений имеют несколько различающиеся положения и форму полос. Это объясняется взаимной сложной связью спектров возбуждения и люминесценции. Например, некоторое изменение положения полосы фотолюминесценции может объясняться тем, что при измерениях использовалось возбуждение с несколько отличающимся спектром.

5. Впервые в кинетике затухания люминесценции люминофоров СДЛ серии при оптическом возбуждении выделен компонент с $\tau_1 \sim 1,5\text{--}4,0$ нс дополнительно к известному с $\tau_2 \sim 60\text{--}68$ нс. Природа происхождения этого компонента требует дополнительных исследований.

6. Обнаружено, что полуширина полос люминесценции YAG люминофоров несколько меньше, чем у СДЛ. Это означает, что качество света СД с люминофорами СДЛ выше, индекс цветопередачи больше. У YAG люминофоров

полоса спектра возбуждения в области 460 нм шире, чем у СДЛ. Следовательно, при использовании люминофора YAG требования к чипу, его спектру излучения должны быть ниже.

7. В ИАГГ:Се смещение полосы относительно ИАГ:Се всегда происходит с ~ 540 до ~ 580 нм в люминофорах СДЛ серии и с 540 до 560 нм в люминофорах YAG серии вне зависимости от содержания Gd^{3+} в решётке. Полоса люминесценции при этом почти не меняет форму, полуширина не меняется. Это означает, что центры свечения в ИАГГ:Се всегда находятся в области, где ионы Y^{3+} полностью или почти полностью замещены ионами Gd^{3+} . Вероятно, в ИАГ:Се формируются нанодфекты с фазой, в составе которой центры свечения, ионы Ce^{3+} находятся в окружении ионов Y^{3+} . В ИАГГ:Се в окружении центров свечения, ионов Ce^{3+} , ионы Y^{3+} полностью или почти полностью замещены ионами Gd^{3+} .

Автор выражает глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Лисицыну Виктору Михайловичу за неоценимую помощь при проведении диссертационного исследования и поддержку при подготовке к защите. Также автор очень благодарен доценту отделения материаловедения Степанову Сергею Александровичу, заведующему лабораторией Денисову Игорю Петровичу, профессорам Ципилеву Владимиру Папиловичу, Олешко Владимиру Ивановичу, Полисадовой Елене Федоровне за представленную возможность использования измерительного оборудования и ценные консультации. Диссертант признателен специалисту отделения по работе с иностранными обучающимися Мыльниковой Татьяне Степановне за помощь в переводах статей. Автор благодарен сотрудникам кафедры лазерной и световой техники Степановой Татьяне Васильевне и Вичуговой Татьяне Владимировне за поддержку. Также диссертант очень благодарен своим коллегам аспирантам Тулегеновой Аиде Тулегенкызы, Ваганову Виталию Андреевичу, Мусаханову Досымхану Абитхановичу, Алпысовой Гульнур Кенжебековне.

Автор выражает глубокую благодарность Полисадовой Елене Фёдоровне за коррективку текста диссертации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БСД	Белый светодиод
УФ	Ультрафиолетовое излучение
СД	Светодиод
ИАГ (YAG)	Иттрий алюминиевый гранат
ИАГГ	Иттрий-гадолиний алюминиевый гранат
КПД	Коэффициент полезного действия
ИК	Инфракрасная область спектра излучения
СЭМ (SEM)	Сканирующий электронный микроскоп
ИКЛ	Импульсная катодолюминесценция
ФЛ	Фотолюминесценция

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков, М. А. Пионер полупроводниковой электроники / М. А. Новиков, О. В. Лосев — Физика твердого тела. — 2004. — В. 1. — Т. 46. — С. 5–9.
2. Алфёров, Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж.И. Алфёров // ФТП, — 1998. — № 1, — С. 3–18.
3. Nakamura, S. P. High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes / S. P. Nakamura, M. Senoh, M. Takashi // The Japan Society of Applied Physics. — 1993. — V. 62. — P.2390–2392.
4. Сощин, Н.П. Светодиоды “теплого” белого свечения на основе р–n-гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN, покрытых люминофорами из иттрий-гадолиниевых гранатов / Н.П. Сощин, Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, С.С. Широков, А.Э. Юнович // Физика и техника полупроводников. — 2009. — Т.43. С.700–704.
5. Коган, Л.М. Спектры излучения осветителей белого свечения и осветители на их основе / Л.М. Коган, Н.А. Гальчина, И.Т. Рассохин, Н.П. Сощин, М.Г. Варешкин, А.Э. Юнович // Светотехника. — 2005. — № 1. С.15–17.
6. Юнович, А.Э. Исследования и разработки светодиодов в мире и возможности развития светодиодной промышленности в России / А.Э. Юнович, // Светотехника. — 2007. — № 6. С.13–17.
7. Аладов, А.В. О современных мощных светодиодах и их светотехническом применении / А.В. Аладов, Е.Д. Васильева, А.Л. Закгейм, Г. В. Иткинсон, В.В. Лундин, М.Н. Мизеров, В.М. Устинов, А.Ф. Цацульников // Светотехника. — 2010. — № 3. С. 8–16.
8. Jaehee C. White light-emitting diodes: History, progress and future / C. Jaehee, J. H. Park, J. K. Kim, E. F. Schubert // Laser Photonics Rev. — 2017. — V 11, P — 1600147 (1-7).
9. Шуберт, Ф.Е. Светодиоды: перевод с английского под редакцией А.Э. Юновича / Ф.Е. Шуберт. — М.: Физматлит. — 2008. — 496 с.
10. Rammohan, A. A Review on Effect of Thermal Factors on Performance of High Power Light Emitting Diode (HPLED) /C. Kumar Ramesh // Journal of Engineering Science and Technology Review 9 — 2016. — V.4. — P. 165– 76.
11. Накамура Ш. История изобретения эффективных синих светодиодов на основе InGaN / Ш. Накамура // УФН. — 2016. С.524–536.
12. Vipradas, A. A parametric study of a typical high power LED package to enhance overall thermal performance / A. Vipradas, A. Takawale, S.Tripathi, V. Swakul, A. Kaisare, S. Топари // IEEE. — 2012. С.308–313.
13. Душутин Н.К. Из истории физики конденсированного состояния: учебное пособие/ Н.К. Душутин, А.Ю.Моховиков. — Иркутск, 2013. — 302с.
14. Giovanni V. Efficiency droop in InGaN/GaN blue light-emitting diodes: Physical mechanisms and remedies / V. Giovanni, S. Davide, M. Matteo , B. Francesco, G. Michele // Journal of Applied Physics. — 2013. — V.114. — P. 071101.

15. Ye, S. Phosphors in phosphors-converted white lighting emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang // Mater. Sci. Eng. Rep. Journal of Applied Physics. – 2010. – V.71. – P. 1–34.
16. Большухин В.А. Цветные светодиоды на основе люминофоров, возбуждаемых фиолетовым излучением р–п-гетероструктуры InGaAlN / В.А. Большухин, Н.А.Гальчина, Л.М. Коган, Ю.А. Портнягин, Н.П. Сощин // Светотехника. – 2012. – № 5. С.12-16.
17. Гальчина Н.А. Зелёный светодиод на основе люминофора, возбуждаемого фиолетовым излучением р–п-гетероструктуры InGaAlN / Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, Ю.А. Портнягин, Н.П. Сощин // Светотехника. – 2010. – № 1. С.13–15.
18. Pan Y.X. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods / Y.X Pan, M.M. Wu, Q. Su //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – V. 65. – P. 845–850.
19. Zukauskas, A. Introduction to solid state lighting / A. Zukauskas, M. Shur, R. Gaska. – John Wiley & Sons, New York, 2002. – 224 p.
20. Добродей А. О. Современное состояние проблемы свето трансформирующих материалов для создания белых светодиодов / А. О. Добродей, Е. Н. Подденежный //Обработка конструкционных материалов. – 2010. С.42–45.
21. Добродей, А. О. Применение светодиодов для систем освещения / А. О. Добродей, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко, Л. И. Евминов // Электротехника и энергетика. – 2008. –№ 1. С.37–49.
22. George, N. C. Phosphors for solid-state white lighting / N.C. George, K.A. Denault, R. Seshadri // Annu. Rev.Mater. Res. – 2013. – V. 43. – P. 481–501.
23. Blasse, G. Investigation of some Ce^{3+} - activated phosphors / G. Blasse, A. Bril // J. Chem. Phys. – 1967. – V .47. – P. 5139–5145.
24. Liu, Q. Structure and luminescence properties of Eu^{2+} doped $\text{Lu}_x\text{Sr}_{2-x}\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$ phosphors evolved from chemical unit cosubstitution / Q. Liu, S. Miao, Z. Xia, M. S. Molokeev, M. Chen, J. Zhang // J. Mater. Chem. – 2015. – V. 3. – P. 4616–4622.
25. Mukherjee, S. Luminescence studies on lanthanide ions (Eu^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+}) doped YAG:Ce nano-phosphors / S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, A.K. Tyagi // Journal of Luminescence. – 2009. – V .129. – P. 69–72.
26. Kottaisamy, M. Color tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphor and their blend for white LEDs / M. Kottaisamy, P. Thiagarajan, J. Mishra, M.S. Ramachandra Rao // Materials Research Bulletin. – 2008. – V .43. – P. 1657–1663.
27. Zhang, Y. Overcoming crystallographically imposed geometrical restrictions on the valence state of Eu in CaGdAlO_4 : realization of white light emission from singly-doped Eu phosphors / Y. Zhang, X. Liu, X. Li, K. Li, H. Lian, M. Shang, J. Lin // Dalton Trans. – 2015. – V .44. – P. 7743–7747.
28. Li, G. G. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs / G. G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin // Chem. Soc. Rev. –

2015. – V. 44. – P. 8688–8713.
29. Jiao, M. Tunable blue-green-emitting $\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor with energy transfer for near-UV white LEDs. / M. Jiao, N. Guo, W. Lü, Y. Jia, W. Lv, Q. Zhao, B. Shao, H. You // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 10340–10346.
 30. Chen, M. Structural Phase Transformation and Luminescent Properties of $\text{Ca}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ Orthosilicate Phosphors / M. Chen, Z. Xia, M. S. Molokeev, Q. Liu // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – P. 11369–11376.
 31. Xia, Z. Structure and luminescence properties of Eu^{2+} doped $\text{Lu}_x\text{Sr}_{2-x}\text{SiN}_x\text{O}_{4-x}$ phosphors evolved from chemical unit cosubstitution / Z. Xia, S. Miao, M. S. Molokeev, M. Chen, Q. Liu // *J. Mater. Chem.* – 2016. – V. 4. – P. 1336–1344.
 32. Deng, D. $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor for solid-state lighting: structure, luminescent properties and white light emitting diode application / D. Deng, H. Yu, Y. Li, Y. Hua, G. Jia, S. Zhao, H. Wang, L. Huang, Y. Li, C. Li, S. Xu // *J. Mater. Chem.* – 2013. – V. 1. – P. 3194–3199.
 33. Komuro, N. Deep red emission in Eu^{2+} -activated $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ phosphors for blue-pumped white LEDs / N. Komuro, M. Mikami, P. J. Saines, K. Akimoto, A. K. Cheetham // *J. Mater. Chem.* – 2015. – V. 3. – P. 7356–7362.
 34. Komuro, N. Synthesis, structure and optical properties of europium doped calcium barium phosphate – a novel phosphor for solid-state lighting / N. Komuro, M. Mikami, Y. Shimomura, E. G. Bithell, A. K. Cheetham // *J. Mater. Chem.* – 2014. – V. 2. – P. 6084–6089.
 35. Chen, M. Improved optical photoluminescence by charge compensation and luminescence tuning in $\text{Ca}_6\text{Ba}(\text{PO}_4)_4\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphors / M. Chen, Z. Xia, Q. Liu // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17. – P. 8632–8638.
 36. Wu, Y.C. A Novel Tunable Green- to Yellow-Emitting $\beta\text{-YFS}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphor for Solid-State Lighting / Y.-C. Wu, D.-Y. Wang, T.-M. Chen, C.S. Lee, K.J. Chen, H.C. Kuo // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – V. 3. – P. 3195–3199.
 37. Wu, Y.C. $\alpha\text{-(Y,Gd)FS}:\text{Ce}^{3+}$: a novel red-emitting fluorosulfide phosphor for solid-state lighting / Y.C. Wu, Y.C. Chen, D.Y. Wang, C.S. Lee, C.C. Sun, T.-M. Chen // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 15163–15166.
 38. Wu, Y.C. Crystal structure characterization, optical and photoluminescent properties of tunable yellow- to orange-emitting $\text{Y}_2(\text{Ca,Sr})\text{F}_4\text{S}_2:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for solid-state lighting / Y.C. Wu, Y.C. Chen, T.M. Chen, C.S. Lee, K.J. Chen, H.C. Kuo // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 8048–8056.
 39. Xie, R. J. Synthesis and photoluminescence properties of beta-sialon: Eu^{2+} ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}^{2+}$) / R. J. Xie, N. Hirosaki, H. L. Li, Y. Q. Li, M. Mitomo // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154. – P. J314–J319.
 40. Tsai, Y. T. Structural Ordering and Charge Variation Induced by Cation Substitution in $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ Phosphor / Y. T. Tsai, C. Y. Chiang, W. Z. Zhou, J. F. Lee, H. S. Sheu, R. S. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 8936–8939.
 41. Shi, H.I. Luminescence properties of YAG:Ce, Gd phosphors synthesized under vacuum condition and their white LED performances / H.I. Shi, C. Zhu, J.Q. Huang,

- J. Chen, D.C. Chen, W.C. Wang, F.Y. Wang, Y.G. Cao, X.Y. Yuan // *Opt. Mater. Express.* – 2014. – V. 4. – P. 649–655.
42. Lin, C. C. *Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes* / C. C. Lin, R.S. Liu // *J. Phys. Chem.* – 2011. – V. 2. – P. 1268–1277.
 43. Yanagisawa, T. *Estimation of the degradation of InGaN/AlGaIn blue Light-Emitting Diodes* / T. Yanagisawa // *Microelectron. Reliab.* – 1997. – V. 37. – P. 1239–1241.
 44. Meneghini, M. *Degradation of High-Brightness Green LEDs Submitted to Reverse Electrical Stress* / M. Meneghini, U. Zehnder, B.Hahn, G. Meneghesso, E. Zanoni // *IEEE Electron Device Letters.* – 2009. – V. 30. – P. 1051–1053.
 45. Lee, S. N. *Effects of Mg dopant on the degradation of InGaN multiple quantum wells in Al/InGaN-based light emitting devices* / S. N. Lee, H.S. Paek, J.K. Son, H. Kim, K.K. Kim, K.H. Ha, O.H. Nam, Y. Park // *J. Electroceramics.* – 2009. – V. 23. – P. 406–409.
 46. Meneghini, M. *A review on the physical mechanisms that limit the reliability of GaN-based LEDs* / M. Meneghini, A. Tazzoli, G. Mura, G. Meneghesso, E. Zanoni // *IEEE Transactions on Electron Devices.* – 2010. – V. 57. – P. 108–118.
 47. Manyakhin, F. *Aging Mechanisms of InGaN/AlGaIn/GaN Light-Emitting Diodes Operating at High Currents* / F. Manyakhin, A. Kovalev, A.E. Yunovich // *J. Nitride Semicond.* – 1998. – V. 3. – P. 53.
 48. Polyakov, A.Y. *Enhanced tunneling in GaN/InGaN multiquantum-well heterojunction diodes after short-term injection annealing* / A.Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A.V. Govorkov, J. Kim, B. Luo, R. Mehandru, F. Ren, K.P. Lee, S.J. Pearton, A.V. Osinsky, P.E. Norris // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91. – P. 5203.
 49. Rossi, F. *Influence of short-term low current dc aging on the electrical and optical properties of InGaN blue light-emitting diodes* / F. Rossi, M. Pavesi, M. Meneghini, G. Salviati, M. Manfredi, G. Meneghesso, A. Castaldini, A. Cavallini, L. Rigutti, U. Strauss, U. Zehnder, E. Zanoni // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 99. – P. 053104-1-053104-7.
 50. Meneghesso, G. *Degradation mechanisms of GaN-based LEDs after accelerated DC current aging* / G. Meneghesso, M. Meneghini, E. Zanoni // *International Electron Devices Meeting.* – 2002. – V. 02. – P. 103–106.
 51. Pursiainen, O. *Identification of aging mechanisms in the optical and electrical characteristics of light-emitting diodes* / O. Pursiainen, N. Linder, A. Jaeger, R. Oberschmid, K. Streubel // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 2895–2897.
 52. Meneghini, M. *Analysis of the role of current, temperature, and optical power in the degradation of InGaNbased laser diodes* / M. Meneghini, N. Trivellin, E. Zanoni, G. Meneghesso, K. Orita, M. Yuri, D. Ueda // *IEEE Transactions on Electron Devices.* – 2009. – V. 56. – P. 222–228.
 53. Liu, D.J. *Experimental and numerical approach on junction temperature of high-power LED* / D.J. Liu, H.Y. Yang, P. Yang // *Microelectronics Reliability.* – 2014. – V. 54. – P. 926–931.
 54. Shailesh, K.R. *Review of methods for reliability assessment of LED luminaires*

- using optical and thermal measurements / K.R. Shailesh, Ciji Pearl Kurian, Savitha G. Kini, S. Tanuja // IEEE. – 2013. – P. 386–391.
55. Rammohan, A. A Review on Effect of Thermal Factors on Performance of High Power Light Emitting Diode (HPLED) / A. Rammohan, C. Kumar // Journal of Engineering Science and Technology Review. – 2016. – V. 9. – P. 165–176.
 56. Christensen, A. Thermal effects in packaging high power light emitting diode arrays / A. Christensen, S. Graham // Applied Thermal Engineering. – 2009. – V. 29. – P. 364–371.
 57. Liu, L. Thermal Analysis and Comparison of Heat Dissipation Methods on High-Power LEDs / L. Liu, G.Q. Zhang, D.G. Yang, K.L. Pan, H. Zhong, F.Z. Hou // IEEE. – 2010. – P. 1366–1370.
 58. Thermal Management of Cree® XLamp® LEDs- Application note [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://eng.eewiki.net/app/db_page/get_file.php?docid=51678
 59. Li, H.B. High power LED thermal performance test analysis and its research methods / H.B. Li, H.M. Wang, H. Chen, Y. Cao // The 6th International Forum on Strategic Technology. – 2011. – P. 517–520.
 60. Yuan, F. Study on Thermal Degradation of High Power LEDs during High Temperature and Electrical Aging / F. Yuan, K.L. Pan, Y. Guo, S.J. Chen // IEEE. – 2013. – P. 150–153.
 61. Fu, H.K. Evaluation of temperature distribution of LED module / H.K. Fu, C.P. Wang, H.C. Chiang, T.T. Chen, C.L. Chen, P.T. Chou // Microelectronics Reliability. – 2013. – V. 53. – P. 554–559.
 62. Hsieh, J.C. The optimal design of the thermal spreading on high power LEDs / J.C. Hsieh, W.L. David T, C.H. Cheng, S.W. Kingkaew, S.C. Chen // J. Microelectronics. – 2014. – V. 45. – P. 904–909.
 63. Yang, S.Ch. Failure and degradation mechanisms of high-power white light emitting diodes / S.Ch. Yang, P. Lin, C.P. Wang, S. B. Huang, C. L. Chen, P.F. Chiang, A.T. Lee, M.T. Chu // Microelectronics Reliability. – 2010. – V. 50. – P. 959–964.
 64. Chen, H.T. Chromatic, Photometric and Thermal Modeling of LED Systems With Nonidentical LED Devices / H.T. Chen, D.Y. Lin, S.C. Tan // IEEE. – 2014. – P. 6636–6647.
 65. Thermal Management of Cree® XLamp® LED www.cree.com/XLamp-2018 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.cree.com/led-components/media/documents/XLampThermalManagement.pdf>
 66. Chung, T.Y. Study of Temperature Distribution Within pc-WLEDs Using the Remote-Dome Phosphor Package / T.Y. Chung, S.C. Chiou, Y.Y. Chang, C.C. Sun // IEEE. – 2015. – V. 7. – P. 1–11.
 67. Schlotter, P. Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider // Applied Physics. – 1997. – V. 64. – P. 417–418.
 68. Nakamura, S. The blue laser diode: the complete story / S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol // Measurement Science and Technology. – 2013. – V. 12. – P. 755.

69. Zukauskas, A. Introduction to solid-state lighting / A. Zukauskas, M. S. Shur, R. Gaska. – 2002. – V. 122. – P. 224.
70. Schubert, E. F. Solid-State Light Sources Getting Smart / E. F. Schubert, J. K. Kim // *Science*. – 2005. – V. 308. – P. 1274–1278
71. Yang, T.H. Noncontact and instant detection of phosphor temperature in phosphor-converted white LEDs / T.H. Yang, H.Y. Huang, C.C. Sun, B. Glorieux, X. H. Lee, Y.W. Yu, T.Y. Chung // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – P. 296.
72. Smet, P. Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes / P. Smet, A.B. Parmentier, D. Poelman // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158. – P. R37–R54.
73. Chiang, C.C. Luminescent properties of cerium-activated garnet series phosphors: structure and temperature effects / C.C. Chiang, M.S. Tsai, M.H. Hon // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155. – P. B517–B520.
74. Huang, M. Heat Generation by the Phosphor Layer of High-Power White LED Emitters / M. Huang, L.Y. Yang // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2013. – V. 25. – P. 1317–1320.
75. Bachmann, V. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce / V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink // *Chemistry of Materials*. – 2009. P. 2077–2084.
76. Li, L. Study on the effect of the phosphor distribution on the phosphor layer temperature in light emitting diodes by lattice Boltzmann method / L. Li, C. Yuan, R. Hu, H. Zheng, X. Luo // *15th International Conference on Electronic Packaging Technology*. – 2014. P. 671–675.
77. Yang, T. H. Stabilization of correlated color temperature with self-compensation in phosphor conversion efficiency for white LEDs / T. H. Yang [et al.] // *Optics Express*. – 2017. – V. 25. – P. 29287–29295.
78. Robbins, D.J. The Temperature Dependence of Rare Earth Activated Garnet Phosphors I. Intensity and Lifetime Measurements on Undoped and Ce Doped / D.J. Robbins [et al.] // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*. – 1979. – V. 126. – P. 1213–1220.
79. Mehr, M. Y. Accelerated life time testing and optical degradation of remote phosphor plates / M. Y. Mehr, W.D. Driel, G.Q. Zhang // *Microelectronics Reliability*. – 2014. – V. 54. – P. 1544–1548.
80. Miao, C. Thermal degradation kinetics of LED lamps in step-up-stress and step-down-stress accelerated degradation testing / C. Miao, D.G. Yang, J.N. Zheng, Y.Z. Mo, J.L. Huang, J.W. Xu, W.B. Chen, G.Q. Zhang, X.P. Chen // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – V. 107. – P. 918–926.
81. Martin, R. Temperature dependence of CIE-x,y color coordinates in YAG:Ce single crystal phosphor / R. Martin, B. Vladimir, K. Romana, N. Martin // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 187. – P. 20–25.
82. Volker B. Temperature Quenching of Yellow Ce^{3+} Luminescence in YAG:Ce / B. Volker, C. Ronda, A. Meijerink // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2077–2084.
83. Jacobs, R. R. Measurement of excited – state-absorption loss for Ce^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

- and implications for tunable $5d \rightarrow 4f$ rare-earth lasers / R. R. Jacobs, F. K. William, J. W. Marvin // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – V. 33. – P. 410–412.
84. Dong, Y.J. Luminescence studies of Ce:YAG using vacuum ultraviolet synchrotron radiation / Y.J. Dong, G.Q. Zhou, J. Xu, G.J. Zhao, F.L. Su, L.B. Su, G.B. Zhang, D.H. Zhang, H.J. Li, J. Liang // *Materials Research Bulletin.* – 2006. – V. 41. – P. 1959–1963.
 85. Bachmann, V. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG: Ce / V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijer // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2077–2084.
 86. Dorenbos, P. Predictability of $5d$ level positions of the triply ionized lanthanides in halogenides and chalcogenides / P. Dorenbos // *J. Lumin.* – 2000. – V. 91. – P. 970–972.
 87. Dorenbos, P. The $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ Transitions of the Trivalent Lanthanides in Halogenides and Chalcogenides / *J. Lumin.* – 2000. – V. 91. – P. 91–106.
 88. Holloway, W.W. Optical Properties of Cerium-Activated Garnet Crystals / W.W. Holloway, M. Kestigian // *J. Opt. Soc. Am.* – 1969. – V. 59. – P. 60–63.
 89. H.S. Yang Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG: Ce nanocrystalline phosphors / H.S. Yang, Y.S. Kim // *J. Lumin.* – 2008. – V. 128. – P. 1570–1576.
 90. Jung, K. Y. Enhanced luminescent properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Tb^{3+} , Ce^{3+} phosphors prepared by spray pyrolysis / K. Y. Jung, H. W. Lee // *J. Lumin.* – 2007. – V. 126. – P. 469–474.
 91. Shao, Q. Y. Temperature-dependent photoluminescence studies on $\text{Y}_{2.93-x}\text{Ln}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ (Ln=Gd, La) phosphors for white LEDs application / Q. Y. Shao, H. J. Li, Y. Dong, J. Q. Jiang, C. Liang, J. H. He // *J. Alloy. Comp.* – 2010. – V. 498 – P. 199–202.
 92. Wang, L. X. Interionic energy transfer in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce^{3+} , Pr^{3+} phosphor / L. Wang, Z. D. Zhang, Y. S. Hao, J. H. Luo, X. J. Wang // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108 – P. 093515.
 93. Yang, H. S. Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG: Ce nanocrystalline phosphors / H. S. Yang, Y. S. Kim // *J. Lumin.* – 2008. – V. 128 – P. 1570–1576.
 94. Yang, H. S. Spectra variations of nano-sized $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce phosphors via codoping/substitution and their white LED characteristics / H. S. Yang, D. K. Lee, Y. S. Kim // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 114 – P. 665–669.
 95. Ueda, J. Insight into the thermal quenching mechanism for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ through thermoluminescence excitation spectroscopy / J. Ueda, P. Dorenbos, A.J.J. Bos, A. Meijerink, S. Tanabe // *J. Phys. Chem.* – 2015. – V. 119 – P. 25003–25008.
 96. Shao, Q. Thermostability and photostability of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LED applications / Q. Shao, H. Lin, Y. Dong, Y. Fu, C. Liang // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 225 – P. 72–77.
 97. Lacanilao, A. Structural analysis of thermal degradation and regeneration in blue phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ based upon cation diffusion / A. Lacanilao, G. Wallez,

- L. Mazerolles, P. Dubot // *Solid State Ion.* – 2013. – V. 253 – P.32–38.
98. Qi, T.G. A micro-structural distortion mechanism on the thermal degradation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor / T.G. Qi, Z.H. Zhang, W.K. Peng, S.J. Kong, Z.L. Huang // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 121 – P. 23096–23103.
 99. Тюрин, Ю.И. Тушение люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом / Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов, Н.Д. Толмачева // *Известия ТПУ.* – 2005. – Т. 308. – С. 62–66.
 100. Setlur, A.A Ce^{3+} Based Phosphors for Blue LED Excitation / A.A. Setlur, A.M. Srivastava, H.A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M.V. Shankar, S.E. Weaver // *Proc. SPIE.* – 2004. – Т. 5187. – С. 142–149.
 101. Shao, Q.Y. Temperature-dependent photoluminescence studies on $\text{Y}_{2.93-x}\text{Ln}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ (Ln = Gd, La) phosphors for white LEDs application / Q.Y. Shao, H.J. Li, Y. Dong, J.Q. Jiang, C. Liang, J.H. He // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2010. – V. 498 – P.199–202.
 102. Стратегическая программа исследований [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://nprpss.ru/public/Platforma/Program_research.pdf
 103. Won, C.W. Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG:Ce phosphor particles / C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, J.H. Lee, K.H. Lee // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2011. – V. 509. – P.2621–2626.
 104. Abell, J. S. Investigation of Phase-Stability in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System / J. S. Abell, I. R. Harris, B.Cockayne, B. Lent // *J. Mater. Sci.* – 1974. – V. 9 – P. 527–537.
 105. Marlot, C. Synthesis of YAG Nanopowder by the Co-precipitation Method: Influence of pH and Study of the Reaction Mechanisms / C. Marlot, E. Barraud; S.Le Gallet, M. Eichhorn, F. Bernard // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V.191 – P. 114–120.
 106. Qin, H. Ammonium Sulfate Regulation of Morphology of Nd:Y₂O₃ Precursor via Urea Precipitation Method and Its Effect on the Sintering Properties of Nd:Y₂O₃ Nanopowder / H.Qin, H. Liu, Y.Sang, Y. Lv, X. Zhang, Y. Zhang, T.Ohachi, J. Wang // *CrystEngComm.* – 2012. – V. 14 – P. 1783–1789.
 107. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Synthesis of an alumina–YAG nanopowder via sol–gel method / S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, H. Sarpoolaky // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008. – V. 456. – P. 282–285.
 108. Li, C. Preparation, Microstructure and Properties of Yttrium Aluminum Garnet Fibers Prepared by Sol-gel Method / C. Li, Y. Zhang, H. Gong, J. Zhang, L. Nie // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V.113 – P. 31–35.
 109. Huczko, A. Fast combustion synthesis and characterization of YAG:Ce³⁺ garnet nanopowders / A. Huczko [et al.] // *Phys. Status Solidi B.* – 2013. – V. 250, № 12. – P. 2702–2708.
 110. Haranath, D. Enhanced luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ nanophosphor for white light-emitting diodes / D. Haranath, H. Chander, P. Sharma, S. Singh // *Applied Physics Letters.* – 2006. – V. 89. – P.173118.
 111. He, G. Synthesis and luminescence properties of nano/microstructured $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ microspheres by controlled glass crystallization / G. He, L. Mei, L.

- Wang, G. Liu, J. Li // *Cryst. Growth. Des.* – 2011. – V. 11. – P.5355–5361.
112. Shi, H.L. Preparation and luminescence properties of YAG:Ce phosphor for white LED application via a vacuum sintering method / H.L. Shi, J. Chen, J.Q. Huang, Q.Q. Hu // *Phys. Status Solidi.* – 2014. – V. 211 – P. 1596–1600.
 113. Hu, C. YAG:Ce/(Gd,Y)AG:Ce dual-layered composite structure ceramic phosphors designed for bright white light-emitting diodes with various CCT / C. Hu, Y. Shi, X.Q. Feng, Y.B. // *Opt. Express.* – 2015. – V. 23 – P. 18243–18255.
 114. Mukherjee, S. Luminescence studies on lanthanide ions (Eu^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+}) doped YAG:Ce nano-phosphors / S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, A.K. Tyagi // *Journal of Luminescence.* – 2009. – V.129 – P.69–72.
 115. Wang, J. Synthesis and Photoluminescence Properties of Tunable Green-Orange Cerium-Doped Terbium-Lutetium Aluminum Garnet / J. Wang, Tao Han, Tianchun Lang, Mingjing Tu, Lingling Peng. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, – 2015. – № 10. – P. 2554 – 2563.
 116. Automated multipurpose X-ray diffractometer (XRD) with Guidance software [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/smartlab>
 117. Kottaisamya, M. Color tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce phosphor and their blend for white LED / M. Kottaisamya, P. Thiyagarajan, J. Mishra, M.S. Ramachandra Rao // *Materials Research Bulletin.* – 2008. – № 43. – P. 1657–1663.
 118. Y.H. Zhou, Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Eu phosphors by citric–gel method and their luminescent properties / Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang // *Optical Materials.* – 2002. – V 20. – P. 13–20.
 119. Blasse, G. Investigation of some Ce^{3+} -activated phosphors / G. Blasse, A. Bril // *J. Chem. Phys.* – 1967. – № 47. – P. 5139–5145.
 120. Jacobs, R. R. Measurement of excited-state absorption loss for Ce^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and implications for tunable $5d \rightarrow 4f$ rare-earth lasers / R. R. Jacobs, W. F. Krupke, M. J. Weber // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – V.33 – P. 410–412.
 121. Лисицына, Л.А. Кинетические параметры уранового свечения в кристалле LiF / Л.А. Лисицына, В.И. Олешко, В.М. Лисицын, С.Н. Путинцева // *Изв. ТПУ.* – 2007. – Т. 311 – С. 69–74.
 122. Lisitsyn, V.M. Effect of particle size and morphology on the properties of luminescence in ZnWO_4 / V.M. Lisitsyn, D.T. Valiev, I.A. Tupitsyna, E.F. Polisadova, V.I. Oleshko, L.A. Lisitsyna, L.A. Andryuschenko, A.G. Yakubovskaya, O.M. Vovk // *J. Luminescence* – 2014. – V. 153 – P. 130–135.
 123. Зоренко, Ю. В. Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce / Ю. В. Зоренко, В.П. Савчин, В.И. Горбенко, Т.И. Возняк, Т.Е. Зоренко // *Физика твердого тела.* – 2011. – Т. 53. – № 8. – С.1542–1545.
 124. Lisitsyn, V.M. Kinectic characteristics of the luminescence decay for industrial yttrium gadolinium-aluminium garnet based phosphors / V.M. Lisitsyn, S.A. Stepanov, D.T. Valiev, et al. // *IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering.* – 2016. – V. 1. No. 110. – P. 012–050.

125. Lisitsyn, V. Luminescence Spectrum of Yttrium Aluminum Garnet Based Phosphors with Initiating by Different Sources of Optical Excitation / V. Lisitsyn, Stepanov, H. Abdullin, A. Tulegenova, Y.Y. Ju, V. Kolomin // *Key Engineering Materials*. – 2016. – V. 712. – P. 362–366.
126. Митрофанов, А.В. Световые приборы с голубыми светодиодами и люминофором на защитном стекле / А.В. Митрофанов, В. Н. Орловский, В.И. Холодилов // *Светотехника*. – 2008. № 4. – С. 51–53.
127. Solid-State Lighting Research and Development: Multi-Year Program Plan. – U.S Department of Energy: Bardsley Consulting, Navigant Consulting, Inc., 2012. – 137 p.
128. Yukio Narukawa, Masatsugu Ichikawa, Daisuke Sanga, Masahiko Sano and Takashi Mukai White light emitting diodes with super-high luminous efficacy // *J. Phys.* – 2010. V 43. – P. 354002.
129. Nishiura, S. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto // *Optical Materials*. – 2011. – N.33. – P. 688–691.
130. Yang, X.B. Growth of large-sized Ce:Y₃Al₅O₁₂ (Ce:YAG) scintillation crystal by the temperature gradient technique (TGT) / X.B. Yang, H.J. Li, Q.Y. Bi, L.B. Su, J. Xu. // *Journal of Crystal Growth*. – 2009. – V. 311. – P. 3692–3696.
131. Cree® XLamp® XP-G2 LEDs [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.cree.com/led-components/media/documents/XLampXPG2.pdf>
132. Техника для измерений и контроля [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.analyzers.ru/teplovizori/necth9100/>
133. Мышоков, А.Б. Измерение температуры кристалла светодиода / Мышоков, А.Б. // *Научный доклад УДК:681.2:682.9*. – 2013.
134. Shionoya, S. Phosphor Hand Book / S. Shionoya. – 1998. – 806 p.
135. Blasse, G. Luminescent Materials / G. Blasse, B.C. – Springer-Verlag, 1994. – 232 c.
136. Chiang, C.C. Temperature-dependent photoluminescence studies on Y_{2.93-x}Ln_xAl₅O₁₂:Ce_{0.07} (Ln = Gd, La) phosphors for white LEDs application / C.C. Chiang, M.S. Tsai, M.H. Hon // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155 – P. B517–B520.
137. Tucureanu, V. Synthesis and characterization of YAG:Ce,Gd and YAG:Ce,Gd/PMMA nanocomposites for optoelectronic applications / V. Tucureanu [et al.] // *J Mater Sci*. – 2015. – V. 50. – P. 1883–1890.
138. Lisitsyn, V.M. Complex study on photoluminescence properties of YAG:Ce,Gd phosphors / V.M. Lisitsyn, Y.Y. Ju, S.A. Stepanov, N.M. Soschin // *IOP Conf. Series: Journal of Physics*. – 2017. – V. 830. – P. 012160.
139. Miniscalco, W. Measurements of excited-state absorption in Ce³⁺: YAG / W. Miniscalco, J. M. Pellegrino, W. M. Yen // *J. Appl. Phys.* – 1979. – V. 49 – P. 6109 – 6111.
140. X.H. Zenga, Effect of air annealing on the spectral properties of Ce:Y₃Al₅O₁₂ single crystals grown by the temperature gradient technique / X.H. Zenga, G.G.

- Zhao, J.Xua, H.J. Li, X.M. He, H.Y.Pang, M.Y. Jiea // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – V. 274. – P. 495–499.
141. Sua, L.B. Color centers and charge state change in Ce:YAG crystals grown by temperature gradient technique / L.B. Sua, H.J. Lia, J.L.Sia, X.B. Qiana, X.Q. Lia, J.Shena // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V. 286. – P. 476–480.
 142. Nishiura, S. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED / S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto // *Optical Materials*. – 2011. – V. 33. – P. 688–691.
 143. Rejman, M. Temperature dependence of CIE-x,y color coordinates in YAG:Ce single crystal phosphor / M. Rejman, V. Babin, R. Kucerková, M. Nikl // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 187. – P. 20–25.
 144. Xu, J. Gamma-irradiation effects on Ce-doped YAG crystals grown by Cz and TGT method / J. Xu, Y.J. Dong, G.Q.Zhou, G.J. Zhao, F.L. Su, L.B. Su, H.J. Li, J.L. Si // *Optical Materials*. – 2007. – V. 30. – P. 234–237.
 145. Charlotte Bois, Dipl.-Ing. Alignment of phosphor properties for improvement of phosphor-converted LED performance / Dipl.-Ing. Charlotte Bois – 2014. – 148p.
 146. Huang, M. Heat Generation by the Phosphor Layer of High-Power White LED Emitters / M. Huang, L.Y. Yang // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2013. – V. 25. – P. 1317–1320.