

06

Оптические и термические свойства люминофоров на основе свинцово-силикатного стекла для мощных белых светодиодов

© М.А. Швалева, Ю.В. Тузова, А.Е. Романов, В.А. Асеев,
Н.В. Никоноров, К.Д. Мынбаев, В.Е. Бугров

Университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: shvalevama@niuitmo.ru

Поступило в Редакцию 9 апреля 2015 г.

Приводятся результаты исследования свойств нового люминофорного материала на основе высокопреломляющего свинцово-силикатного стекла и микрочастиц иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия (YAG : Ce³⁺). Массовая процентная доля микрочастиц YAG : Ce³⁺ в материале варьировалась от 50 до 90%. Проведены исследования оптических свойств люминофора, а также его тепловых свойств при использовании в качестве материала первичной оптики в мощных светодиодных модулях. Результаты проведенных исследований показывают проблемы отвода избыточного тепла из светодиодной структуры, возникающие при переходе от связующих для люминофорных материалов на основе силиконовых эластомеров к стеклам, и перспективность разработанного люминофора для получения теплого белого света.

Внедрение светодиодного освещения является одним из важных факторов развития энергосбережения. На текущем этапе развития светодиодных технологий наиболее актуальными задачами являются улучшение вывода света, увеличение коэффициента цветопередачи и величины квантового выхода светодиодов. С увеличением мощности светодиодов важнейшей задачей становится отвод избыточного тепла из излучающего светодиодного модуля.

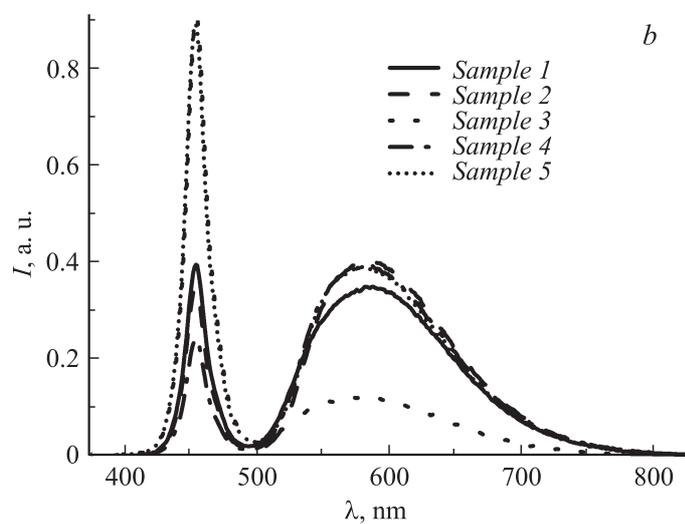
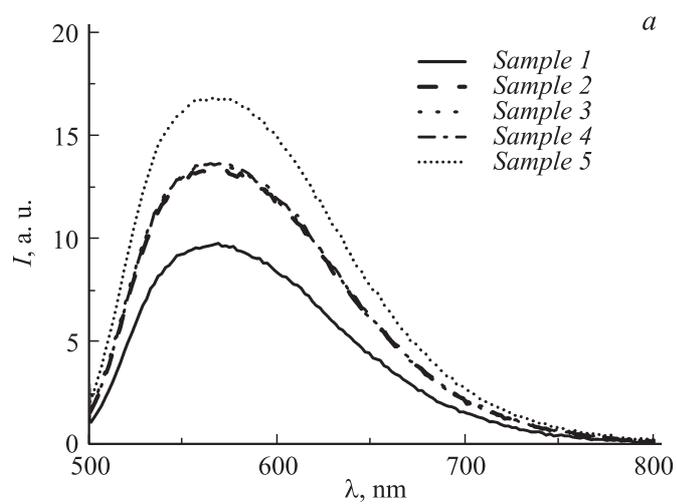
Одним из возможных способов решения данных задач является использование люминофорного материала на основе не традиционных связующих в виде силиконовых эластомеров, а стекол и стеклокерамик.

Таблица 1. Химический состав и квантовая эффективность разработанных люминофорных материалов

№	Массовая доля YAG:Ce ³⁺ , %	Массовая доля стекла, %	Квантовая эффективность, %
1	90	10	85
2	80	20	91.5
3	70	30	80.3
4	60	40	92.6
5	50	50	82.0

В частности, ведется разработка стекол, непосредственно в процессе синтеза которых образуются квантовые точки, выполняющие роль частиц люминофора и преобразующие длину волны излучения, испускаемого полупроводниковыми чипами [1–3]. Квантовые точки, однако, пока что обладают низкой эффективностью излучения, поэтому предлагаются и альтернативные решения, при которых в стеклокерамическую матрицу тем или иным способом вводятся микрочастицы традиционного люминофора для белых светодиодов — иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия (YAG:Ce³⁺) [4–7]. В данной работе представлены результаты изучения оптических свойств и величины квантового выхода нового композитного материала с включениями на основе высокопреломляющего свинцово-силикатного стекла и микрочастиц YAG:Ce³⁺, а также результаты исследования тепловых и оптических свойств мощных светодиодных модулей, в которых разработанный люминофор был использован в качестве материала первичной оптики.

Микрочастицы YAG:Ce³⁺ вводились в стекло 40SiO₂–25PbF₂–20PbO(Pb₃O₄)–15AlF₃, которое было выбрано из-за его высокого коэффициента преломления (около 1.8), позволяющего в перспективе снизить потери света в светодиодной структуре, обусловленные эффектом полного внутреннего отражения. Это стекло также обладает относительно низкой температурой стеклования (около 400°C) [8], что препятствует термическому разрушению частиц граната и взаимной диффузии компонентов стекла, граната и атомов церия при синтезе люминофорного материала. Химические составы синтезированных образцов представлены в табл. 1.



Спектры фотолюминесценции образцов люминофорных материалов № 1–5 (*a*) и суммарные спектры люминесценции светодиодных модулей с образцами № 1–5 (*b*).

Технология синтеза заключалась в следующем: перемолотое до состояния однородного порошка с характерным размером микрочастиц 15–25 μm стекло смешивали с микрочастицами $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ в необходимых пропорциях (табл. 1). Из получившегося порошка с помощью пресса и специальной пресс-формы под давлением 4000 bar формировались квадратные образцы стеклокерамики со стороной 5 mm и толщиной 300 μm . Полученные образцы спекались при температуре 550°C в течение 30 min и остывали на воздухе при комнатной температуре.

Спектры фотолюминесценции синтезированных образцов были зарегистрированы с помощью спектрофотометра Horiba Scientific при длине волны возбуждающего света 465 nm, квантовый выход люминесценции был измерен с помощью оптической сферы Gamma Scientific с использованием программы SpectralSuite 3.0. Исследования тепловых свойств люминофорного материала проводились с помощью инфракрасной стационарной камеры Optris PI450. Для этого были изготовлены светодиодные модули, состоявшие из светодиодного чипа X10 производства компании „Оптоган“ [9] и синтезированного образца люминофора. В качестве связующего слоя между световодным чипом и синтезированным люминофорным материалом был использован силиконовый эластомер. Спектры электролюминесценции светодиодных модулей были зарегистрированы с помощью оптической сферы Gamma Scientific.

На рисунке, *a* представлены спектры фотолюминесценции образцов полученного люминофорного материала с пиком в области 560 nm, что соответствует возбужденному состоянию ионов Ce^{3+} в конфигурации $4f^05d^1$. Видно, что при увеличении концентрации $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ в стеклокерамике интенсивность фотолюминесценции в целом увеличивается. При концентрации $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ от 60 до 80% интенсивность меняется слабо, но существует значительная разница между интенсивностью люминесценции при концентрации микрочастиц $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ в 50 и 90%. В связи с этим можно сделать вывод, что значительное изменение концентрации люминофора в смеси будет приводить к изменению интенсивности люминесценции. При этом также можно предположить, что значение интенсивности люминесценции, достигнутое при концентрации люминофора в 90%, является предельным и дальнейшее увеличение концентрации люминофора в смеси не приведет к значительному увеличению интенсивности люминесценции. Были проведены исследования зависимости квантовой эффективности образцов

Таблица 2. Температура нагрева поверхности светодиодных модулей с образцами разработанного люминофорного материала

№	Массовая доля YAG : Ce ³⁺ , %	Максимальная температура нагрева поверхности образца, °С
1	50	185.1
2	60	181.4
3	70	264.1
4	80	165.2
5	90	185.7

люминофорного материала от концентрации люминофора в образце. Полученные данные представлены в табл. 1. По ним видно, что значения квантовой эффективности всех образцов лежали в пределах 82–92%. Также можно констатировать, что нет прямой зависимости величины квантовой эффективности от концентрации микрочастиц люминофора.

Для дальнейших исследований был использован светодиодный модуль, состоявший из светодиодной сборки X10, излучавшей синий свет, тонкого слоя оптического силиконового эластомера, использовавшегося для фиксации люминофорного материала на сборке, и самого образца этого материала. Суммарные (электролюминесценция чипов плюс фотолюминесценция люминофора) спектры люминесценции светодиодных модулей представлены на рисунке, *b*. Измерения проводились в номинальном режиме работы светодиодных сборок: ток 1 А, напряжение 15 В.

Из рисунка, *b* видно, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладали светодиодные модули с образцами люминофорного материала № 3 и 5, однако их излучение имело синий, а не белый цвет, особенно низкая интенсивность желтого света оказалась характерной для модуля с образцом люминофора № 3. У модулей с образцами люминофоров № 1, 2 и 4 линии синего и желтого излучения имели примерно одну и ту же интенсивность, т.е. для этих модулей было характерно излучение теплого белого цвета. Однако представленные образцы имели низкую эффективность, составлявшую около половины эффективности промышленных образцов с силиконовым эластомером, равной 110 Lm/W. По нашему мнению, низкая эффективность могла

быть связана с образованием трещин и пузырьков воздуха в силиконовом эластомере во время сушки.

Завершающим этапом исследований было измерение температуры нагрева поверхности работающих светодиодных модулей. Измерения проводились при следующих условиях: рабочий ток 1 А, напряжение 15 В, комнатная температура 23°C, время работы модуля до начала измерений температуры 30 min. В табл. 2 представлена сводная информация по максимальной (по площади образца) температуре нагрева поверхности модулей в зависимости от концентрации микрочастиц YAG : Ce³⁺ в стеклокерамике.

Видно, что модуль № 3 нагрелся до наибольшей по сравнению с другими образцами температуры 264.1°C. Температура нагрева других модулей была примерно одинакова и составляла от 170 до 190°C. Можно заметить, что концентрация микрочастиц YAG : Ce³⁺ в стеклокерамике на температуру нагрева напрямую не влияла, и данные по модулю № 3, таким образом, требуют перепроверки. Модуль с образцом люминофорного материала № 4 обладал наименьшей температурой нагрева, равной 165.2°C, однако все полученные значения температуры нагрева поверхности модулей были выше максимальной температуры нагрева промышленного образца, в котором частицы YAG : Ce³⁺ внедрены в силиконовый эластомер (103.2°C). Поскольку стеклокерамика обладает заведомо большей теплопроводностью, чем силикон, можно предположить, что причиной столь значительного нагрева поверхности было наличие в структуре использованных модулей нескольких границ раздела, препятствовавших эффективной теплопередаче, а также, как отмечено выше, неоднородностей структуры отвержденного силиконового эластомера. Таким образом, основная задача, которую в ближайшее время предстоит решить разработчикам люминофорных материалов на основе стекол и стеклокерамик, заключается в создании технологии сопряжения материала первичной оптики и полупроводниковых чипов. Такая технология должна будет, во-первых, обеспечить наилучшую передачу тепла от чипа к оптическому материалу, а во-вторых, реализовать преимущество высокого показателя преломления стекла при выводе света из структуры. Отметим, что так называемая технология „удаленного люминофора“, часто применяемая в подобных случаях (см., например, [10]), не является в данном случае оптимальной, поскольку воздушный промежуток между чипом и люминофором обладает малой теплопроводностью и низким показателем преломления.

В результате проведенной работы было показано, что оптические свойства разработанного люминофорного материала не уступают оптическим свойствам материала на основе силикона. Была доказана возможность получения белого теплого света с использованием синтезированного люминофорного материала. Для получения требуемых тепловых свойств требуются дополнительные исследования.

Работа была выполнена при государственной федеральной поддержке, выделяемой на реализацию программы развития международных научных лабораторий Университета ИТМО в соответствии с пунктом „Правил распределения и предоставления субсидий на государственную поддержку ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров“.

Список литературы

- [1] *Ким А.А., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Ширишев П.С.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 9. С. 22–28.
- [2] *Kim K., Woo J.Y., Jeong S., Han C.-S.* // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 911–914.
- [3] *Woo J.Y., Lee J., Kim N., Han C.-S.* // *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 2012. V. 6. N 5. P. 169–173.
- [4] *Alahrache S., Deschamps M., Lambert J., Suchomel M.R., De Sousa Meneses D., Matzen G., Massiot D., Véron E., Allix M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 20 499–20 506.
- [5] *Cui Z., Jia G., Deng D., Hua Y., Zhao S., Huang L., Wang H., Ma H., Xu S.* // *J. Lumin.* 2012. V. 132. P. 153–160.
- [6] *Raukas M., Kelso J., Zheng Y., Bergenek K., Eisert D., Linkov A., Jermann F.* // *ECS J. Sol. State Sci. Technol.* 2013. V. 2. P. R3168–R3176.
- [7] *Yi X., Zhou S., Chen C., Lin H., Feng Y., Wang K., Ni Y.* // *Ceram. Inter.* 2014. V. 40. P. 7043–7047.
- [8] *Асеев В.А., Тузова Ю.В., Бирик А.Ю., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Швалева М.А., Романов А.Е., Бугров В.Е.* // *Физ. мех. матер.* 2014. Т. 21. С. 242–247.
- [9] *Литницкая С.Н., Мынбаев К.Д., Бугров В.Е., Ковш А.Р., Одноблюдов М.А., Романов А.Е.* // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. В. 24. С. 1–9.
- [10] *Chen L.-Y., Cheng W.-C., Tsai C.-C., Chang J.-K., Huang Y.-C., Huang J.-C., Cheng W.-H.* // *Opt. Express.* 2014. V. 22. P. 671–678.