

УДК 535.37

НАГРЕВАНИЕ ЛЮМИНОФОРА ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2019 г. Цзюй Янъян^{1, *}, В. М. Лисицын¹, Н. П. Сошин², С. А. Кругляков¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие научно-исследовательский институт “Платан”, Фрязино, Россия

*E-mail: 1374586947@qq.com

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Приведены результаты экспериментальной оценки температуры нагревания люминофора при преобразовании УФ-излучения в излучение видимого диапазона. Для прямой оценки величины нагрева люминофора использовали эффект тушения люминесценции с ростом температуры люминофора. Показано, что при преобразовании излучения с $\lambda = 337$ нм в люминофоре для светодиода типа СДЛ за счет стоксовых потерь люминофор нагревается на 15°C .

DOI: 10.1134/S0367676519030244

ВВЕДЕНИЕ

Нагревание люминофора приводит к температурному тушению люминесценции, при длительном нагревании – к старению люминофора [1–5]. Решение проблем с влиянием нагревания является важным для люминофоров светодиодов (СД). В СД поток высокой мощности в УФ-области чипа возбуждает люминофор, который преобразует этот поток в световой. Люминофор, который наносится в составе композита непосредственно на чип, нагревается в основном чипом. К этому нагреванию добавляется тепло, которое выделяется при преобразовании излучения в самом люминофоре.

Нами проведен теоретический анализ потерь энергии при преобразовании излучения в люминофоре [6, 7]. Показано, что при преобразовании не менее 25–30% излучения чипа расходуется на нагревание люминофора. Предельная величина потерь на нагревание определяется видом спектров люминесценции люминофоров и излучения чипа. Экспериментальная оценка величины нагревания люминофора представляет собой сложную задачу, так как люминофор – это порошок из микрокристаллов разных размеров с разными оптическими характеристиками.

Для прямой оценки величины нагрева люминофора может быть использован эффект тушения люминесценции с ростом температуры люминофора. В настоящей работе приведены результаты измерения температуры при преобразовании

УФ-излучения в видимую люминесценцию в люминофорах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измеряли кинетику затухания люминесценции люминофора при постоянной заданной температуре со временем. Схема стенда для измерения кинетики затухания люминесценции приведена на рис. 1.

Люминофор в кювете размещали в печи с регулируемой температурой нагрева в диапазоне от 30 до 300°C . Температура контролировалась термпарой, размещенной в кювете. Возбуждение люминофора осуществлялось излучением чипа с $\lambda = 455$ нм и излучением лазера с $\lambda = 337$ нм, которые через оптическую систему и кварцевый световод направлялись на кювету с люминофором. Люминесценцию измеряли через определенные промежутки времени после прохождения через собирающую линзу и световод спектрофотометром Avantes 3648. Информация обрабатывалась компьютером. Все элементы стенда были жестко закреплены на оптической скамье. В результате измерений получена кинетика затухания люминесценции со временем сразу после установления заданной температуры. Время измерения кинетики составляло обычно 200 мин. Измерения проводили в диапазоне температур от 30 до 200°C . Измеряли относительную интенсивность люминесценции. Относительное размещение элементов стенда оставалось неизменным, питание элементов схемы осуществлялось от стабилизиро-

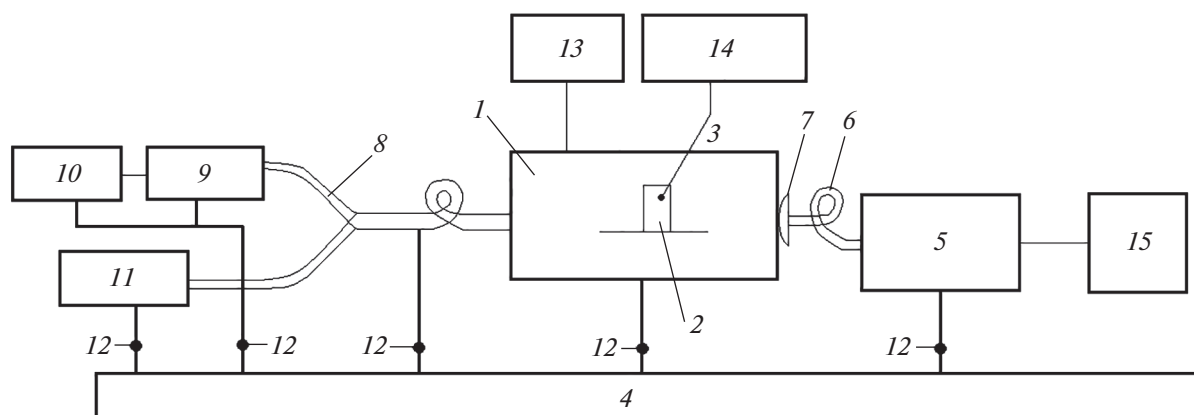


Рис. 1. Схема стенда. 1 – печь, 2 – кювета для люминофора, 3 – термопара, 4 – оптический рельс, 5 – спектрофотометр, 6 – световод, 7 – линза, 8 – световод с делителем, 9 – телескопическая система, 10 – чип, 11 – лазер, 12 – стойки крепления (рейтеры), 13 – система питания, 14 – мультиметр, 15 – ноутбук.

ванных источников, что и обеспечивало точность измерения относительной интенсивности.

В работе приведены результаты экспериментальной оценки температуры нагревания люминофора при преобразовании УФ-излучения в излучение видимого диапазона. Для прямой оценки величины нагрева люминофора использовали эффект тушения люминесценции с ростом температуры люминофора. Показано, что при преобразовании излучения $\lambda = 337$ нм в люминофоре для светодиода типа СДЛ за счет стоксовых потерь люминофор нагревается на 15°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведенные исследования температурной зависимости тушения люминесценции серии промышленных люминофоров на основе ИАГ:Се (иттрий-алюминиевый гранат, активированный церием) показали, что имеется большое различие в характере тушения люминофоров с разной предысторией.

Обнаружено, что в исследованных люминофорах наибольшая величина температурного тушения наблюдается в люминофорах с высоким содержанием Gd^{3+} (ИАГГ:Се, иттрий – гадолиний – алюминиевый гранат, активированный церием). Поэтому люминофор выбран для того, чтобы заметить изменение температуры при нагреве за счет стоксовых потерь. Эффект сильного тушения люминесценции в ИАГГ:Се-люминофорах был описан в работах [8–11]. Предполагается, что введенные ионы Gd^{3+} входят в решетку кристалла, наблюдается смещение полосы люминесценции в красную область спектра. Ростом величины параметра решетки определяется, очевидно, и изменение термической стабильности излучения люминофора. Люминофор на основе ИАГГ:Се

представляют собой порошок из микрокристаллов размерами 10–30 мкм. Как показал анализ с использованием энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопии (XPS) ESCALAB 250, люминофор имеет в своем составе 9.55 ат. % Y, 5.06 ат. % Al, 53.22 ат. % O, 11.21 ат. % Ce, 20.98 ат. % Gd.

Люминофор СДЛ2700 имеет характерные для Gd-содержащих люминофоров характеристики. Максимум спектра люминесценции приходится на 583 нм. В спектре возбуждения наблюдаются полосы с максимумами в области 340 и 460 нм. На рис. 2 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в люминофоре СДЛ2700. На этом же рис. 2 приведены спектры излучения чипа, использованного для возбуждения люминесценции, и лазера.

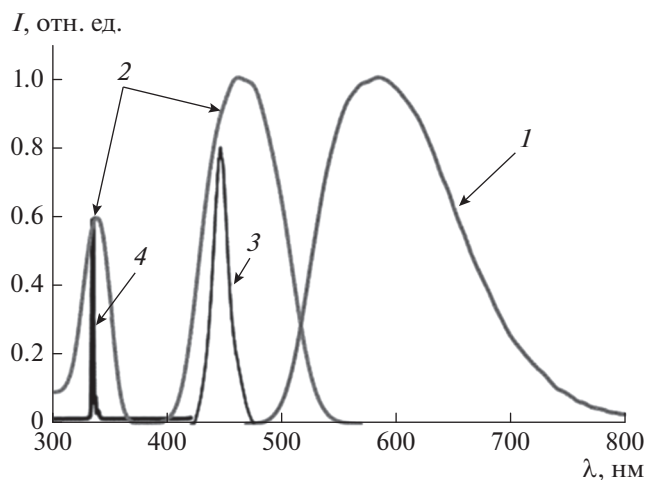


Рис. 2. Спектры люминесценции (1), возбуждения (2) люминофора СДЛ2700, излучения чипа (3) и лазера (4).

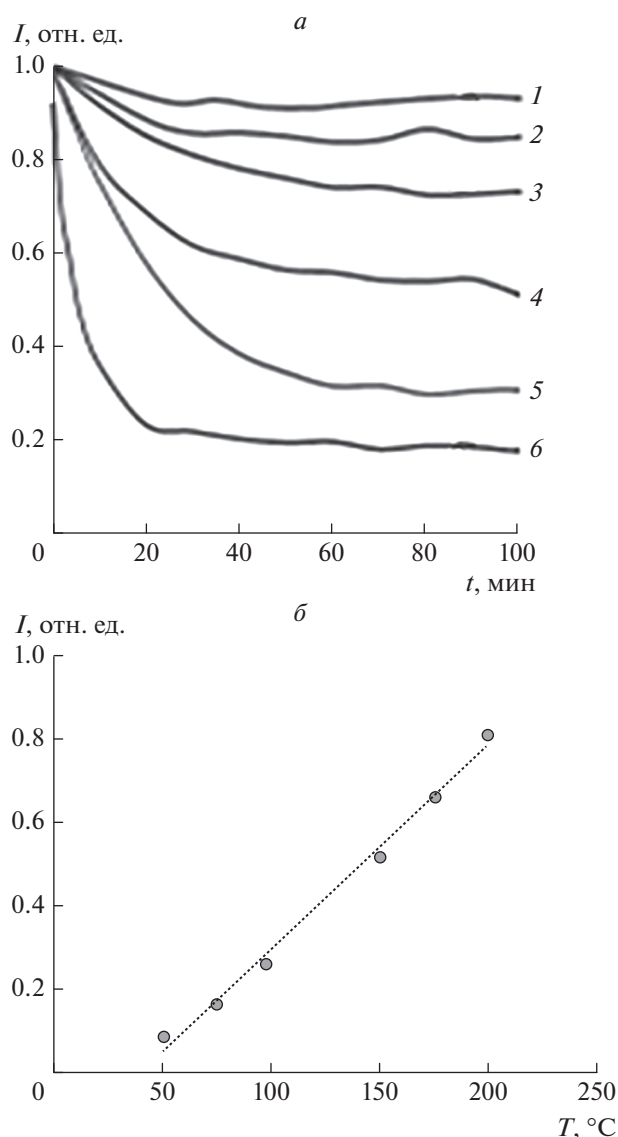


Рис. 3. *a* – кинетика затухания люминесценции люминофора СДЛ 2700 ($1 - T = 50^\circ\text{C}$, $2 - 75^\circ\text{C}$, $3 - 97^\circ\text{C}$, $4 - 150^\circ\text{C}$, $5 - 175^\circ\text{C}$, $6 - 200^\circ\text{C}$); *б* – зависимость спада интенсивности люминесценции к выбранному времени ΔI от определенных температур.

Люминофор СДЛ2700 имеет стабильные излучательные характеристики, которые мало отличаются от разных партий, времени выпуска [12].

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТУШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЮМИНОФОРОВ

На рис. 3*a* показаны кинетические кривые затухания люминесценции люминофоров $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, легированных ионами Gd^{3+} с большой концентрацией при различных температурах. Изменения интенсивности люминесценции проводили со

временем в диапазоне температур 50–200°C. Из представленных на рис. 3 результатов исследования кинетики затухания люминесценции видно, что со временем после начала нагревания люминофора СДЛ2700 в течение 30–40 мин наблюдается спад интенсивности. Затем интенсивность люминесценции сохраняется постоянной в течение всего времени измерения. Назовем эту величину спада предельной ΔI , спад интенсивности незначителен при температурах ниже 50°C. Величина спада интенсивности резко увеличивается при нагревании люминофора до температур выше 50°C. При температурах выше 175°C величина спада интенсивности становится максимальной, равной 20% от исходной, и почти не меняется. На рис. 3*б* приведена зависимость предельной величины спада интенсивности люминесценции ΔI от температуры. В диапазоне температур от 50 до 200°C эта зависимость имеет линейный характер. Отметим, что такая зависимость соблюдается и для других ИАГ:Се-люминофоров. Но диапазоны линейной зависимости могут различаться. Зависимость спада интенсивности люминесценции ΔI от температуры можно использовать для оценки изменения температуры люминофора.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Влияние лазерного излучения на температуру микрокристаллов люминофора изучали следующим образом. Люминофор помещали в кювету и в печь. Температура в печи задавалась установлением режимов питания. Через определенные промежутки времени на люминофор посылали излучение чипа и измеряли интенсивность люминесценции. Со временем температура люминофора увеличивалась. Наблюдали спад интенсивности люминесценции, обусловленной температурным тушением. Через 20–30 мин спад интенсивности люминесценции прекращался, что означало прекращение роста температуры люминофора.

После установления спада интенсивности люминесценции включался лазер, на люминофор подавался поток лазерного излучения с $\lambda = 337$ нм, средней мощности, равной 720 мВт. Размер пятна лазерного излучения на поверхности кюветы был равен 3×7 мм. Плотность мощности потока излучения на люминофоре 3.4 мВт \cdot см $^{-2}$.

Излучение лазера хорошо соответствует положению максимума полосы возбуждения (рис. 2). Лазерное возбуждение инициирует люминесценцию люминофора с характерным для него спектром. Часть энергии, обусловленная разницей энергии квантов возбуждения и люминесценции, выделяется в решетке микрокристаллов люминофоров в виде тепла. Все частицы, микрокристал-

лы люминофора дополнительно нагревались за счет этого тепла. Наблюдался дополнительный спад интенсивности люминесценции, обусловленный дополнительным нагревом (рис. 4).

Кинетику спада люминесценции при лазерном воздействии измеряли следующим образом. Через определенные промежутки времени поток лазерного излучения прерывался, включался на короткое время чип, измерялась интенсивность люминесценции при возбуждении излучением чипа. Затем опять включали лазерное излучение, через некоторое время выключали и снова измеряли интенсивность люминесценции при возбуждении чипа. Такая процедура повторялась до тех пор, пока спад интенсивности излучения за счет энергии лазерного воздействия не прекращался. Прекращение спада свидетельствовало о том, что нагревание люминофора за счет стоковых потерь прекращалось.

Отметим, что спад интенсивности люминесценции происходил в продолжении длительного периода, превышающего 10 мин. Это позволяло делать многократные измерения интенсивности люминесценции при выбранном значении времени. Поскольку измерение интенсивности люминесценции составляло не более 10 с, измерения интенсивности при ряде выбранных значений времени кинетики затухания проводилось многократно. Это позволило установить погрешность измерений, которая не превышает 5%.

Были проведены исследования кинетики затухания при воздействии лазерного излучения и одновременно лазерного излучения и излучения чипа. Показано, что добавление к возбуждению излучения чипа не влияет на кинетику при установленных на экспериментальном стенде условиях. Дело в том, что на люминофор попадает малая доля излучения чипа из-за сложности введения его в световод. Но этого излучения вполне достаточно для использования излучения чипа в качестве зондирующего для возбуждения люминесценции.

После достижения предела изменения кинетики затухания воздействие лазерного возбуждения прекращалось. Интенсивность люминесценции со временем возвращалась к исходной до начала воздействия лазерного излучения. После этого выключалась печь, интенсивность люминесценции медленно возрастала и достигала исходной до начала нагревания величины через ~2 ч.

Подобный цикл измерений кинетики изменения интенсивности люминесценции при воздействии лазерного излучения проводили при нескольких начальных температурах люминофора в печи в диапазоне 80–130°C. На рис. 4 (а и б) приведены результаты измерения кинетики при установленных в печи температурах 80 и 100°C.

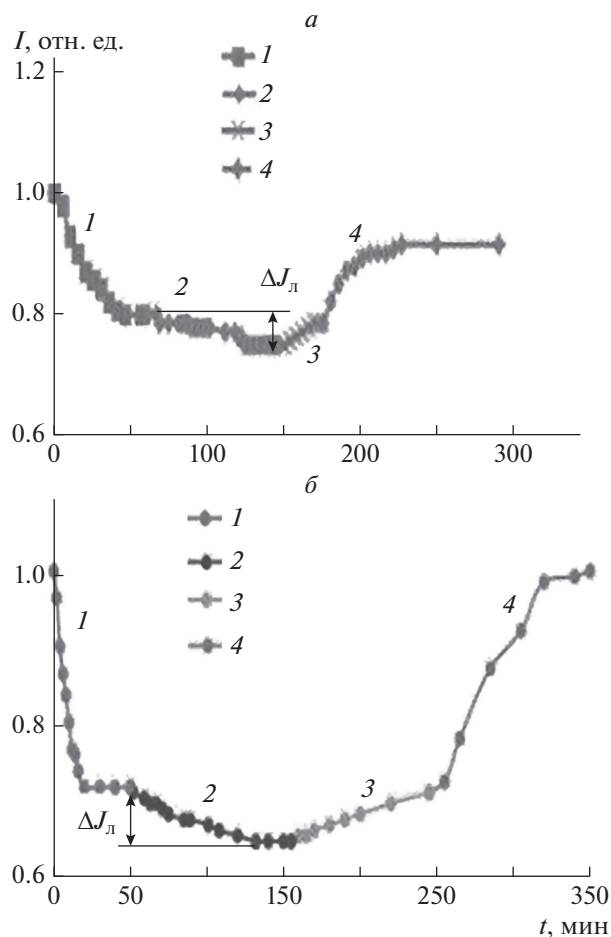


Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции при нагревании в печи до 80 (а) и до 100°C (б). 1 – спад при нагревании до 80 (а) и до 100°C (б), 2 – включение лазера, 3 – выключение лазера, 4 – выключение печи.

Из полученных кинетических кривых затухания люминесценции можно определить изменение температуры при воздействии лазерного излучения.

Экспериментально найденные значения спада люминесценции при лазерном воздействии соответствуют изменению температуры на $15 \pm 1^\circ\text{C}$. Эта величина одинакова при всех использованных температурах нагрева люминофора. Представленные результаты исследования позволяют сделать следующий вывод. Воздействие УФ-излучения с $\lambda = 337 \text{ нм}$ и плотностью мощности потока $3.4 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к возбуждению характерной для СДЛ2700 люминофора люминесценции и нагреванию люминофора за счет стоковых потерь на $15 \pm 1^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования позволили прямо показать, что потери энергии возбуждения ла-

зерным излучением при преобразовании его в излучение видимого диапазона достаточны для нагревания люминофора. Возбуждение потока лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 337$ нм, соответствующей максимуму полосы возбуждения ($\lambda = 340$ нм), на люминофор ИАГГ:Се СДЛ2700 приводит к дополнительному нагреванию люминофора на $15 \pm 1^\circ\text{C}$. за счет стоксовых потерь энергии. Очевидно таким же будет нагрев люминофоров на основе ИАГ:Се и других типов. Но в других люминофорах, например СДЛ3500, СДЛ4000, нагрев не приводит к значительному тушению люминесценции.

В СД для возбуждения обычно используется чип с $\lambda \sim 460$ нм. При равной плотности мощности потока возбуждения чипом и используемым лазером стоксовых потери должны быть в 2.7 раз меньше. Используемый широко СД белого света имеют чип, излучающий с длиной волны $\lambda \sim 460$ нм ($P = 0.2$ Вт). Часть потока от чипа поглощается люминофором и возбуждает люминесценцию в пленке люминофора площадью 10 мм^2 . Плотность мощности поглощенного потока излучения чипа на люминофоре примерно на порядок выше, чем при использованном излучении лазера. Учитывая то, что стоксовые потери при возбуждении излучения чипом меньше, можно ожидать, что потерь энергии при преобразовании излучения чипа в люминофоре могут быть выше, чем при описанном эксперименте с лазерным возбуждением.

Не следует считать большим недостатком люминофоров СДЛ2700 сильную температурную зависимость люминесценции. Тушения люминес-

ценции в люминофоре СДЛ2700 нет до $\sim 50\text{--}60^\circ\text{C}$. Поэтому люминофоры СДЛ2700 могут использоваться в СД, работающих не при экстремальных температурных условиях. Но такие СД будут обеспечивать генерацию света с цветовой температурой 2700 К и обеспечивать высокий индекс цвето-передачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yanfang Z., Lan L., Xiaosong Z., Qun X.* // J. Rare Earths. 2008. V. 26. № 3. P. 446.
2. *Cai M., Yang D., Zheng J. et al.* // Appl. Ther. Engin. 2016. V. 107. P. 918.
3. *Yazdan Mehr M., van Driel W.D., Zhang G.Q.* // Microelect. Reliability. 2014. V. 54. P. 1544.
4. *Hertle E., Chepyga L., Batentschuk M., Zigan L.* // J. Lumines. 2017. V. 182. P. 200.
5. *Xua J., Dhia A., Hassana, et al.* // J. the Europ. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 2017.
6. *Lisitsyn V.M., Lukash V.S., Stepanov S.A., Yangyang J.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1698. № 1. Art. no. 060008.
7. *Yangyang J., Lisitsyn V.M., Lukash V.S.* // Asia-Pacific Engin. and Technol. Conf. (APETC 2017). 2017. P. 794.
8. *Shaoa Q., Lia H., Donga Y. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2010. V. 498. P. 199.
9. *Chen L., Chen X., Liu F. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 11514.
10. *Yanfang Z., Lan L., Xiaosong Z., Qun X.* // J. of Rare Earths. 2008. V. 26. № 3. P. 446.
11. *Shi H., Zhu C., Huang J. et al.* // Opt. Mater. Express. 2014. V. 4. Iss. 4. P. 649.
12. *Lisitsyn V.M., Yangyang J., Stepanov S.A., Soschin N.M.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. № 1. Art. no. 0012160.