

# **ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОМАТРИЦ И ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ**

**О. В. Урецкая, Н. Е. Дробышевская, Е. И. Гришкова**

*Гомельский государственный технический университет  
имени П. О. Сухого, Беларусь*

Научный руководитель Е. Н. Подденежный

Одним из новых направлений в светотехнике и оптическом материаловедении, изучаемых с целью снижения стоимости светодиодных осветительных приборов, а также для повышения однородности излучения светодиодных ламп, является разработка так называемых удаленных фотопреобразователей, т. е. люминесцентных материалов, вынесенных на определенное расстояние от светодиодного кристалла (чипа). Традиционная структура светодиода белого цвета излучения, наиболее часто используемая для целей освещения, состоит из комбинации одного или нескольких чипов, представляющих собой гетероэпитаксиальную структуру InN-GaN-AlN-на-сапфире, на поверхность которой нанесен слой желтого люминофора, преобразующий излучение синего цвета в желто-зеленое, что в сумме с частично проходящим синим формирует квазibelое излучение. Такая конструкция в мощных светодиодных излучателях обладает рядом недостатков: малой живучестью полимерного компаунда из-за его термической деградации, отравления наполнителя-люминофора за счет взаимодействия поверхности люминесцентных частиц и активных органических групп полимерной основы. Кроме того, в данной конструкции от чипа к чипу трудно добиться воспроизводимости цветового от-

тенка, который может изменяться от холодного к нейтральному и теплomu белому цвету. Кроме того, технология нанесения полимерно-кристаллического компаунда является довольно сложной и плохо воспроизводимой. Удаленный от чипа-излучателя или матрицы чипов на некоторое расстояние люминофорный преобразователь может быть изготовлен из стеклокерамики, керамического композита, а также люминофорного покрытия на прозрачной полимерной или стеклянной подложке.

Особенностями нового подхода к конструированию световых приборов на светодиодах с удаленными фотопреобразователями являются трудности в создании самих преобразователей, практически отсутствие полной и достоверной информации о деталях разработок, отсутствие сведений о промышленных технологиях создания преобразователей (имеется всего несколько американских патентов, статей, выступлений на конференциях, рекламной информации). Отсутствует также устоявшаяся терминология.

Препятствиями для широкого внедрения конструкций светодиодных осветительных приборов с удаленными преобразователями являются следующие: дороговизна наиболее подходящих для этих целей люминофорных порошков – иттрий-алюминиевого граната, легированного церием ( $YAG:Ce^{3+}$ ) и их модификаций, отсутствие завершенных разработок промышленных конструкций преобразователей, а также нормативной базы для их применения.

Известно несколько работ, посвященных формированию люминофорных композитов, состоящих из микропорошков люминофора, в основном  $YAG:Ce^{3+}$ , распределенных в матрице из легкоплавкого стекла [1]. Такие композиты формируются путем смешивания порошка люминофора с порошком заранее сваренного стекла с высоким показателем преломления ( $n \geq 1,7-1,75$ ), плавления смеси при температурах  $700-780^\circ C$  в платиновом тигле и последующего закаливания в воде. Подходящей матрицей для создания люминофорного композита, по данным патента США [2], может быть боросиликатное стекло (Schott 8532) либо борно-висмутовое стекло (30 %  $Bi_2O_3$ ). Количество люминофора  $YAG:Ce$  (средний размер частиц  $\sim 2$  мкм) составляло в смеси около 30 %. Достоинством такого варианта получения люминофорного композита является простота его изготовления, недостатками – неоднородное распределение частиц люминофора в матрице стекла, необходимость использования платиновых тиглей, низкая химическая и механическая прочность стеклозаготовок, сложные дополнительные операции вырезания заготовки, шлифовки и полировки, плохая воспроизводимость характеристик за счет неравномерного оседания крупных частиц люминофора в расплаве стекла при термообработке.

В последнее время появилось несколько научных работ и патентов, посвященных созданию люминофорных покрытий для светодиодных преобразователей в виде тонких пленок или толстопленочных люминесцентных покрытий, нанесенных на поверхность прозрачных носителей. Так, в заявке на изобретение [2] приводятся составы и методика нанесения такого покрытия на поверхность стеклянной подложки. Порошок  $YAG:Ce$  со средним размером частиц  $d_{50} \sim 6$  мкм и порошок стекла Schott 8532 ( $n = 1,7-1,75$  при  $\lambda = 530$  нм) смешиваются в центробежном миксере в соотношении 1 : 3 со скоростью 2700 об/мин. При добавлении в смесь этанола и тщательном перемешивании образуется вязкая шликерная композиция. Шликер наносится поливом на стеклянную подложку и высушивается на воздухе при  $50^\circ C$ . Стеклянная подложка с покрытием помещается в платиновый тигель и нагревается до температуры  $780^\circ C$  в течение 30 мин, затем медленно охлаждается на воздухе до комнатной температуры. Подложку тоже изготавливают из стекла Schott 8532. Преимуществом метода является его простота, экономичность, пригодность к массовому производству, недостатки: неоднородность распределения микрочастиц люминофора по толщине

покрытия (при расплавлении стекла микрочастицы оседают в нижней части покрытия) и неравномерность излучения люминофора по диаметру подложки.

В НИЛ ТКН ГГТУ им. П. О. Сухого получены ультрадисперсные порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного церием методами коллоидной химии (гомогенное осаждение из азотнокислых солей в растворе мочевины, гетерогенное осаждение карбонатом аммония), методом «горения» нитратов иттрия, алюминия и церия в сахарозе или лимонной кислоте, а также путем механохимического синтеза. После прокаливании прекурсоров на воздухе при температурах 1100–1200 °С формируются наноструктурированные люминесцирующие порошки YAG:Ce<sup>3+</sup> различной морфологии (рис. 1, 2). Размеры первичных частиц люминофора составляют 40–80 нм.

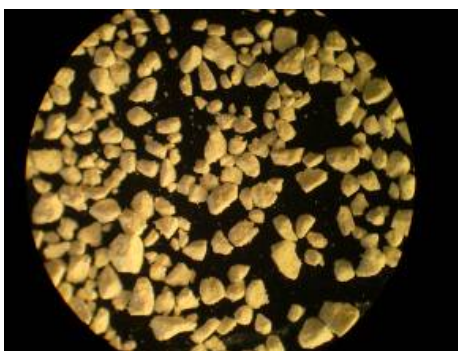


Рис. 1. Порошок YAG:Ce, полученный методом механохимического синтеза, размер агломератов 20–60 мкм

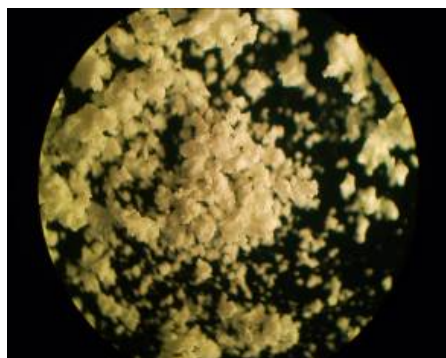


Рис. 2. Порошок YAG:Ce, полученный методом горения нитратов в сахарозе, размер агломератов 1–10 мкм

В качестве основы люминофорных покрытий было исследовано несколько типов легкоплавких оксидных стекол: PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методика приготовления стеклокристаллического покрытия на подложках из предметных стекол состоит из приготовления шликера на основе смеси порошков YAG:Ce<sup>3+</sup>, тонкомолотого порошка легкоплавкого стекла и органического растворителя. Далее шликер наносится на стеклянную подложку методом полива, после чего структура обрабатывается при температуре 700–750 °С в воздушной среде.

Установлено, что использование Bi-B-стекла приводит к формированию пористой структуры покрытия и полному тушению люминесценции (рис. 3), а наилучшей совместимостью с порошком люминофора обладает цинк-бор-кальциевое стекло (рис. 4).

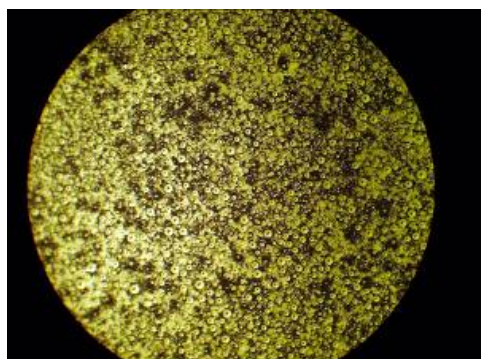


Рис. 3. Покрытие люминесцирующее на стекле Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, порошок рис. 2

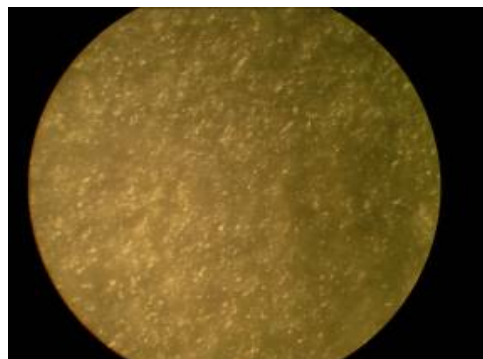


Рис. 4. Покрытие люминесцирующее на стекле ZnO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, порошок рис. 1

## **146 Секция II. Материаловедение и технология обработки материалов**

В результате термообработки шликерных покрытий на стекле формируются люминофорные толстые стеклокристаллические пленки, пригодные для создания фотопреобразователей светодиодных осветительных приборов.

В НИЛ ТХН ГГТУ им. П. О. Сухого также были получены люминофорные объемные композиты, состоящие из порошков люминофоров YAG:Ce, распределенных в матрице из легкоплавкого стекла ZnO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такие композиты были сформированы путем смешивания люминофоров YAG:Ce, синтезированных разными методами, с порошком цинк-бор-кальциевого стекла, частицами кварцевого стекла и изопропиловым спиртом. Эту композицию тщательно перемешивали, высушивали при 120 °С в течение 15 мин, спрессовывали в виде дисковых образцов толщиной 1–2 мм и спекали при температуре 750 °С. Люминофорные объемные композиты с удовлетворительными характеристиками были сформированы с использованием люминесцентных порошков YAG:Ce<sup>3+</sup>, полученных механохимическим способом.

### Литература

1. Fujita S., Sakamoto A., and Tanabe S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED // IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron. – 2008. – Vol. 14. – P. 1387–1391.
2. United States Patent Application № US 0206352 A1, МКИ H01L 33/00. Luminescence conversion led / D. Becker (De) and others // 20.08.2009.