

УДК 621.3.032

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СВЕТОДИОДНЫХ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

**А. О. ДОБРОДЕЙ, О. В. УРЕЦКАЯ, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ,
Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, А. А. БОЙКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Введение

В настоящее время наиболее приемлемым способом получения ярких светодиодов (СД) с белым цветом свечения является применение люминофоров, преобразующих излучение чипов синего цвета в широкий спектр, соответствующий солнечному спектру с использованием микрокристаллических люминофоров, изготавливаемых чаще всего на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), легированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). В большинстве современных технологий создания белых светодиодов готовый компаунд, состоящий из кристаллического люминофора, органической основы и стабилизирующих добавок наносят на поверхность кристалла. Такой подход приводит к термической деградации люминофора, снижает со временем эффективность преобразования и яркость светодиода, изменяет спектральный состав излучения. В последние годы появились работы, в которых предлагается удалить люминофор от чипа на некоторое расстояние, что позволило бы уменьшить термическую деградацию светопреобразующего слоя, увеличить срок службы светодиодного прибора, а также повысить однородность излучения и улучшить диаграмму направленности светильника [1]. Такой преобразователь может быть изготовлен в виде полупрозрачной композитной или керамической пластины [2]. Настоящая работа посвящена проблеме поиска вариантов создания и исследования стеклокристаллического люминесцентного материала для преобразователей светодиодных осветительных приборов, сформированного на основе порошка кварцевого стекла и наноструктурированных частиц люминофора – иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия.

Состояние вопроса

Конструкция светопреобразователей с удаленным люминофором имеет ряд существенных преимуществ перед технологией нанесения люминофора непосредственно на поверхность чипа [3], [4]. Среди них:

- 1) длительный срок службы светового прибора с удаленным преобразователем за счет вынесения люминофорного слоя от нагреваемого проходящим током чипа, сравнимый с живучестью самого кристалла (до 100 000 ч непрерывной работы);
- 2) конструкционное многообразие вариантов удаленного преобразователя: плоский, полусферический, сферический, любой другой желаемой формы;
- 3) повышение КПД вынесенного преобразователя за счет конструкционных особенностей (выигрыш до +30 %);
- 4) преимущества сборки: излучатели могут быть дискретными чипами, или матрицами светодиодов, или корпусированными светодиодами синего цвета излучения;

5) не ограниченные конструкцией излучателя размеры и форма преобразователя, что позволяет в широком диапазоне варьировать варианты светодиодных приборов (лампочки, направленные светильники и т. п.).

Трудности в развитии нового подхода к конструированию световых приборов на основе светодиодов с удаленными люминофорными преобразователями связаны с малым количеством достоверной информации о существующих НИОКР, опытных и промышленных технологиях изготовления преобразователей [5], [6]. Отсутствует также устоявшаяся терминология и нормативная база для применения таких люминофорных преобразователей (ГОСТЫ, ТУ, СНИПЫ).

По последним данным [7] использование удаленных люминофорных преобразователей существенно выгоднее с точки зрения повышения эффективности осветительных приборов в связи с улучшением их теплового режима. Однако применение удаленных люминофорных преобразователей ведет к повышенному расходу люминоэсцентного материала, имеющего относительно высокую стоимость. Кроме того, такие светильники имеют излучение с желтым оттенком, обусловленное наличием достаточно толстого слоя люминесцентного материала в составе композита [8].

Рассмотрим более подробно преимущества и недостатки каждого из вариантов удаленных люминофорных преобразователей.

Керамические люминофорные преобразователи в экспериментальном производстве изготавливают в виде прозрачных или полупрозрачных дисков или пластин прямоугольной формы толщиной от 0,5 до 2 мм и диаметром 5–20 мм. Материалом керамики служат микро- или нанопорошки YAG , активированные ионами трехвалентного церия ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) и солегированные другими ионами РЗЭ [9], [10]. Достоинствами таких преобразователей являются высокая механическая прочность, химическая и термическая стойкость, стабильность фотометрических характеристик, долговечность. К недостаткам, препятствующим их широкому применению, относятся малые размеры (получены прозрачные и полупрозрачные керамические образцы $YAG:Ce^{3+}$ до 20 мм в диаметре), высокая себестоимость изделий из-за технологических трудностей при формировании керамических дисков (для финишного спекания требуются температуры выше 1600 °С, вакуумные или водородные печи, длительное время спекания). Далее, необходимыми операциями являются шлифовка, полировка, доведение заготовки до точных геометрических размеров. Кроме того, из-за технологических трудностей в настоящее время невозможно производство изделий других форм (кроме дисковых), например, полусфер, сферических или трубчатых заготовок.

В последнее время появилась информация о возможности изготовления и применения в качестве преобразователей люминофорной стеклокерамики [11], [12]. Заготовка такой стеклокерамики представляет собой изделие из базового тугоплавкого стекла, в состав которого входят компоненты будущего кристалла граната и легирующего компонента, а также оксиды-стеклообразователи. Технология получения люминофорной стеклокерамики включает в себя этапы плавления ингредиентов и гомогенизации стекломассы при температурах выше 1500 °С в платиновом или иридиевом тигле, охлаждение по заданной программе, ситаллизацию (керамизацию) – процесс самопроизвольного зарождения в объеме стекломассы микро- или нанокристаллов $YAG:Ce$ при определенной, точно заданной температуре, отжиг стеклокерамики при более низких температурах. Достоинствами стеклокерамического материала являются его высокий КПД преобразования синего излучения светодиодного кристалла в люминесценцию желтого цвета, стабильность параметров во времени, высокие физико-механические и химические характеристики, возможность варьирования оттенка («холодный» белый, белый, «теплый» белый).

Процесс формирования люминофорной стеклокерамики относится к процессам самоуправяемого синтеза кристаллической фазы в аморфной среде при высоких температурах, поэтому является сложным, малоизученным и плохо воспроизводимым, отличается высокой себестоимостью. До опытного производства технология доведена в корпорации Corning. Кроме того, к настоящему времени исследователям удалось изготовить преобразователи только в форме дисков небольшого размера.

Известны работы, посвященные формированию люминофорных композитов, состоящих из микропорошков люминофора, в основном $YAG:Ce^{3+}$, распределенных в матрице из легкоплавкого стекла [13]. 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 °С в платиновом тигле и последующего закаливания в воде. Подходящими стеклами-матрицами по данным заявки на патент США [14] может быть боросиликатное стекло (Schott 8532) либо борно-висмутовое (30 % Bi_2O_3). Количество люминофора $YAG:Ce$ (средний размер частиц ~ 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, необходимость дополнительных операций вырезания заготовки, шлифовки и полировки, плохая воспроизводимость характеристик за счет неравномерного оседания крупных частиц люминофора в расплаве стекла при термообработке.

Одним из вариантов создания люминофорного преобразователя, технологически приемлемым и гибким, является изготовление полимерно-кристаллического композита, формируемого методами экструзии, теплого прессования или литья, в котором в виде наполнителя используются микро- или наночастицы люминесцентного материала. В качестве основы-матрицы композита могут быть использованы прозрачные термостойкие пластики, такие как поликарбонат, ударопрочный полистирол и кремнийорганические смолы. Количество частиц люминофора в объеме изделия колеблется от 4 до 30 об. % в зависимости от типа люминофора, размеров и формы частиц, способности к агломерации и других факторов. Преимуществом такого варианта композита является возможность создания люминофорного преобразователя любой формы и толщины, а также разнообразие размеров. Главное требование – отсутствие химического взаимодействия между частицами люминофора и полимерной матрицей, однородное распределение порошка люминофора в матрице полимера. Одно из основных требований к композиту – термическая и лучевая стойкость полимера-матрицы, долговечность, сравнимая со временем службы синего светодиода. Недостатками данного подхода является большой расход дорогостоящего люминесцентного порошка и недостаточная термическая, химическая и временная стабильность полимеров, а также малоизученная область проблем взаимодействия люминофора и полимерной матрицы при температурах формования композита.

Экспериментальная часть

С целью снижения температуры формования люминесцирующей керамики для светопреобразователей и повышения коэффициента пропускания синего света излучающего СД нами была предложена и апробирована методика формования объемного композита «кварцевое стекло – наночастицы $YAG:Ce$ ». Состав композитов, условия формования и некоторые характеристики полученных образцов приведены в таблице. Переменными параметрами были выбраны: размер зерна кварцевого стекла, температура и длительность термообработки композиционных образцов.

Плотность композита в зависимости от переменных параметров

№ обр.	Состав композита	Соотношение компонентов, об.%	Плотность заготовок, %	T, °C, время, ч	Плотность композита, % от теоретического кварцевого стекла
1	Кварц 0,5 мм YAG:Ce SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃ ТЭОС	70 10 15 5	25	1000 2	75,0
2	Кварц 0,5 мм YAG:Ce SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃ ТЭОС	70 10 15 5	25	1100 2	79,5
3	Кварц 0,5 мм YAG:Ce SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃ ТЭОС	70 10 15 5	25	1200 2	82,5
4	Кварц 0,5 мм YAG:Ce SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃ ТЭОС	70 10 15 5	25	1300 2	94,3
5	Кварц 0,5 мм YAG:Ce SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃ ТЭОС	70 10 15 5	25	1300 4	96,1
6	Кварц 0,2 мм YAG:Ce SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃ ТЭОС	70 10 15 5	30	1300 4	98,2

В состав исходной шихты входят четыре компонента: порошок кварцевого стекла крупнозернистый, наноструктурированный порошок YAG:Ce, полученный методом горения, трехкомпонентная силикатная добавка SiO₂-B₂O₃-Ce₂O₃, стимулирующая процесс спекания, гидролизат ТЭОС в качестве технологического связующего. Формование дисковых заготовок диаметром 20 и 30 мм осуществляли с использованием вакуумируемой прессформы методом одноосного полусухого прессования при постоянном давлении 20 Тс. Плотность «сырых» заготовок в форме диска составляла 25–30 %.

В результате проведения экспериментальных работ получены объемные образцы люминесцентной полупрозрачной стеклокерамики толщиной 2–5 мм (рис. 1 и 2). Отличительной особенностью формирования композиционной люминесцентной стеклокерамики является то, что окончательное спекание образцов проводили в муфельной печи на воздухе при пониженных температурах спекания 1200–1300 °C, сравнительно с температурами спекания высокоплотной керамики (1600–1750 °C), а полученный композит характеризуется повышенной термостойкостью и заданными спектрально-люминесцентными характеристиками, зависящими от соотношения компонентов прессы, размеров используемого порошка кварцевого стекла и температуры термообработки [15].

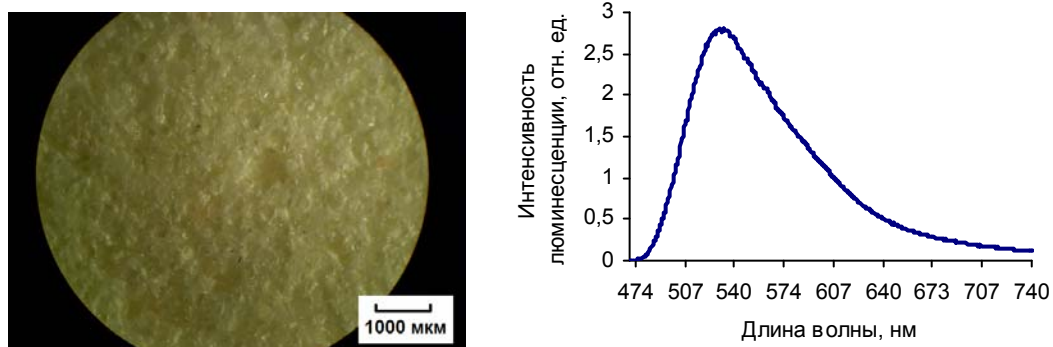


Рис. 1. Керамический композит $\text{SiO}_2\text{-YAG:Ce}$ и спектр его люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 455 \text{ нм}$), кварцевые зерна размером 0,2 мм

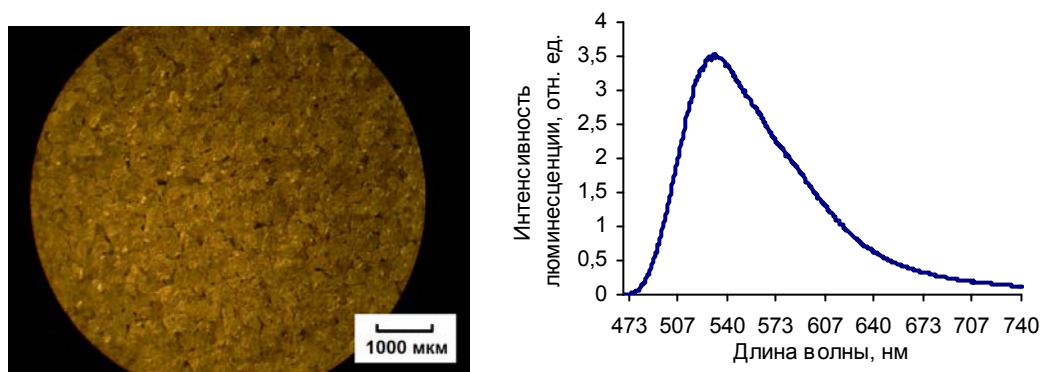


Рис. 2. Керамический композит $\text{SiO}_2\text{-YAG:Ce}$ и спектр его люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 455 \text{ нм}$), кварцевые зерна размером 0,5 мм

Из рассмотрения ИК-спектров пропускания керамического композита $\text{SiO}_2\text{-YAG:Ce}$ при различных температурах термообработки (рис. 3) можно сделать заключение, что количество свободной воды и гидроксидных групп резко уменьшается при повышении температуры обработки, состав композита остается практически неизменным, а деградации оптически-активной фазы наноструктурированного YAG:Ce при термообработке не происходит.

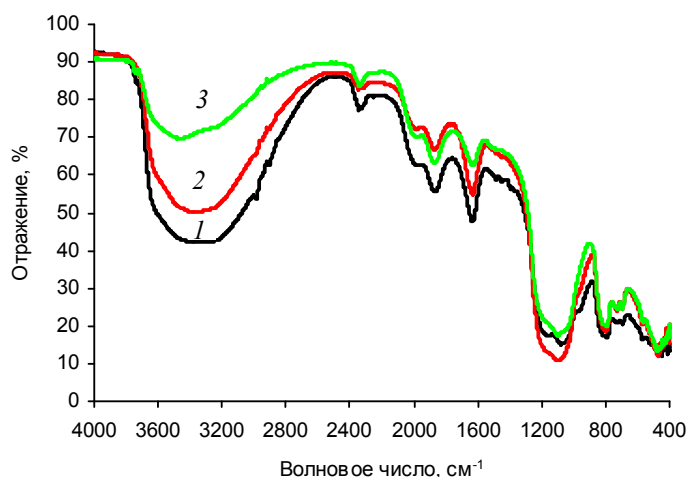


Рис. 3. ИК-спектр пропускания керамического композита $\text{SiO}_2\text{-YAG:Ce}$ при различных температурах термообработки: 1 – 20 °C; 2 – 600 °C; 3 – 1000 °C

Это же подтверждается анализом кривых ДТА и ТГА (рис. 4), из которых следует, что после удаления из структуры композита свободной и связанной воды (эндотермический пик на 100–120 °С) и удаления органических остатков после выгорания продуктов гидролиза ТЭОС (400–500 °С) потери массы практически не происходит. Это говорит о стабилизации состава и дальнейшем уплотнении структуры композита, чему способствуют процессы жидкофазного спекания с участием силикатных прослоек между зернами прозрачного кварцевого стекла.

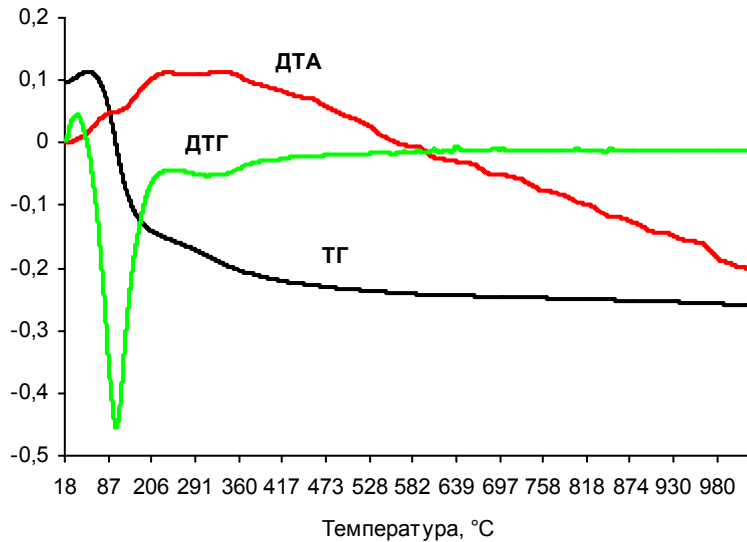
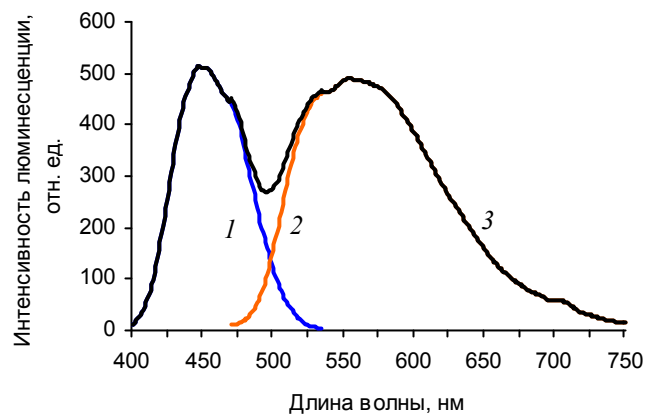


Рис. 4. ДТА и ТГА керамического композита $\text{SiO}_2\text{-YAG:Ce}$

При облучении такой композиционной пластины синим СД ($\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$) визуально фиксируется пятно яркого белого цвета (рис. 5, а), формируемое из комбинации синего излучения, частично проходящего через кварцевые зерна и желтого, возбуждаемого в люминофоре YAG:Ce ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$), что может быть представлено в виде интегрального спектра (рис. 5, б).



а)



б)

Рис. 5. Визуализация света, проходящего через композиционную структуру, при возбуждении люминесценции синим светодиодом (а), и интегральный спектр излучения (б):

1 – спектр излучения светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$); 2 – спектр люминофора

($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$); 3 – интегральный спектр излучения

Заключение

Разработан состав и методика формирования стеклокомпозита «кварцевое стекло – наночастицы YAG:Ce» с введением спекающих силикатных добавок ($\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ce}_2\text{O}_3$) и гидролизата ТЭОС при пониженных температурах спекания (1200–1300 °С).

Установлены условия формования и определены характеристики полученных образцов, в зависимости от размера зерна кварцевого стекла, температуры и длительности термообработки композиционных образцов.

Показано, что при облучении композиционной пластины синим светодиодом ($\lambda_{\text{max}} = 455$ нм) визуально фиксируется пятно яркого белого цвета, формируемое из комбинации синего излучения, частично проходящего через кварцевые зерна и желтого, возбуждаемого в люминофоре YAG:Ce ($\lambda_{\text{max}} = 560$ нм).

Литература

- 1 Fujita, S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED / S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe // IEEE J. Select. Topics Quant. Electron. – 2008. – Vol. 14. – P. 1387–1391.
2. 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.
3. Remote Phosphor Light Source / Intematix ChromaLit // Datasheet. – 2012. – 12 p.
4. Remote phosphors yield better light bulbs // Compound Semiconductor. – 2012. – Vol. 18, № 6. P. 37–41.
5. Solid state lighting system with optic providing occludent remote phosphor : пат. 8118454 В2 США, МПК7 F 21 V 9/00 / J.C. Rains Jr., D.P. Ramer (US) ; заявитель ABL IP Holding LLC. – № 12/629618 ; заявл. 02.12.2009 ; получ. 21.02.2012. – 17 с.
6. Remote phosphor led illumination system : пат. 8083364 В2 США, МПК7 F 21 V 9/16 / S.C. Allen (US) ; заявитель Osram Sylvania Inc. – № 12/345172 ; заявл. 29.12.2008 ; получ. 27.12.2011. – 16 с.
7. Yole Developpement Concludes: «Independent Phosphor Companies Free the Market from IP Blocking by Market Leaders» / Business. General News & Reports // LED professional [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <http://www.led-professional.com/business/reports/yole-developpement-concludes-independent-phosphor-companies-free-the-market-from-ip-bblocking-by-market-leaders>. – Дата доступа: 20.10.2012.
8. Барцев, А. А. Объективное сравнение белых светодиодов и конструкций с удаленным люминофором / А. А. Барцев // Светотехника. – 2012. – № 6. – С. 64–66.
9. Multi-grain luminescent ceramics for light emitting devices : пат. 7902564 В2 США, МПК7 H 01 L 33/00 / R.B. Mueller-Mach [et al.] (US), P.J. Schmidt [et al.] (DE) ; заявитель Philips Lumileds Lighting Company, LLC, Koninklijke Philips Electronics N.V. – № 11/615372 ; заявл. 22.12.2006 ; получ. 08.03.2011. – 11 с.
10. Light emitting device including luminescent ceramic and light-scattering material : пат. 7521862 В2 США, МПК7 H 01 J 1/62 / G.O. Mueller, R.B. Mueller-Mach (US); заявитель Philips Lumileds Lighting Company, LLC. – № 11/561859 ; заявл. 20.11.2006 ; получ. 21.04.2009. – 7 с.

11. Sintered Glass ceramic and method for producing the same : пат. 7910505 В2 США, МПК7 С 03 С 10/02 / К. Seneschal-Merz (DE) [et al.] ; заявитель Schott AG. – № 11/757534 ; заявл. 04.06.2007 ; получ. 22.03.2011. – 9 с.
12. Fujita, S. Fabrication, microstructure and optical properties of Er³⁺:YAG glass-ceramic / S. Fujia, S. Tanabe // Optical Materials. – 2010. – Vol. 32, № 9. – P. 886–890.
13. Fluorescent substance composite glass, fluorescent substance composite glass green sheet, and process for producing fluorescent substance composite glass: заявка на пат. 1880983 ЕПВ, МПК С 09 К 11/00 / I. Massaru, Y. Umayahara, заявитель Nippon Electric Glass Co., Ltd. – № 06731570.5 ; заявл. 11.04.2006 ; опубл. 23.01.2008. – 12 с.
14. Luminescence conversion led : заявка на пат. 2009/0206352 А1 США, МПК7 Н 01 L 33/00 / D. Becker (DE) [et al.]. – № 11/920757 ; заявл. 11.05.2006 ; опубл. 20.08.2009. – 7 с.
15. Композиционные материалы на основе иттрий-алюминиевого граната для белых светодиодов / А. О. Добродей [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы докл. 9-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 29–30 сент. 2010 г. / Ин-т порошковой металлургии. – Минск, 2010. – С. 45–46.

Получено 19.02.2014 г.