

Франциска Штойдель (Franziska Steudel) | Флориан Вагнер (Florian Wagner) |
 А. Шарлотта Римбах (A. Charlotte Rimbach) | Бернд Аренс (Bernd Ahrens) |
 Питер В. Нольте (Peter W. Nolte) | Стефан Швейцер (Stefan Schweizer)
 Перевод: Василина Рочева

Новые люминофоры на основе стекла для белых светодиодов

Люминофоры всегда были ключевым компонентом белых светодиодов высокого качества. Благодаря высокой эффективности и высокой мощности современных синих светодиодов роль люминофоров в обеспечении надежности, стабильности цветовых характеристик и качества света в целом становится еще более важной. Ученые из Фраунгоферовского центра прикладных исследований неорганических люминофоров, лаборатории филиала Института микроструктуры материалов и систем (IMWS) Фраунгофера, исследовали различные люминофоры на основе стекла и керамики для белых светодиодов. Большинство белых светодиодов представляют собой синий светодиодный чип, покрытый органическим полимером, содержащим желтый люминофор. Тепловое разрушение полимерных соединений приводит к снижению эффективности и изменению цветовой температуры светодиода. Увеличение тепловыделения, происходящее с ростом тока питания светодиодов, делает тепловой менеджмент ключевым параметром при разработке светодиодов. Поэтому требуются люминофоры не только с хорошей термостойкостью, но и с высокой теплопроводностью. Люминесцентные стекла или стеклокерамика могут оказаться привлекательной альтернативой традиционным светодиодным люминофорам благодаря своей более высокой термической и химической стабильности. В рамках данной работы были исследованы люминесцентные свойства и коэффициент теплопроводности одно- и двукратно легированного лантанидом стекла и стеклокерамики. Коэффициент теплопроводности стеклокерамики на порядок выше, чем у стекла, что позволяет сравнивать ее с обычными люминофорами Ce:YAG.

Введение

Потребность в высоком световом потоке светодиодов (СИД) приводит к увеличению их рабочих токов и, следовательно, к увеличению плотности рассеиваемой мощности. Хотя современные СИД высокоэффективны, неизбежные потери приводят к нагреву системы, что вызывает спектральный сдвиг их излучения и снижение как эффективности, так и надежности. В СИД с люминофором дополнительные потери эффективности возникают из-за тепловыделения, обусловленного сдвигом Стокса. Таким образом, эффективность мощных белых СИД сильно зависит от их теплового режима. Существует несколько способов поддержания низкой температуры перехода с применением активного и/или пассивного охлаждения, но все эти системы охлаждения расположены на нижней части синего светодиодного чипа, что означает, что самая высокая температура в белых СИД будет внутри люминофора. Даже в случае, если температура *p-n*-перехода светодиодного чипа поддерживается ниже +60 °C, температура полимерного люминофора может достигать более +80 °C при рабочем токе 1000 мА [1]. Следовательно, светодиодные люминофоры требуют не только высокой термической стабильности, то есть высоких значений температуры, при которой происходит температурное тушение люминесценции, но и высокой теплопроводности, необходимой для эффективного рассеивания тепла из люминофора. Обычные люминофоры на полимерной основе имеют относительно низкую теплопроводность — около $0,2 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [2]. Более высокая теплопроводность приводит к более низкой температуре люминофора [3].

Люминесцентное стекло представляет собой привлекательную альтернативу в качестве люминофора для СИД. Боратные стекла, легированные Tb^{3+} и Eu^{3+} , имеют хорошую термическую стабильность, а также значения квантовой эффективности выше 85% [4]. Кроме того, координаты цветности стекла с двукратным легированием могут варьироваться в широком спектральном диапазоне.

Условия эксперимента

Боратные стекла были изготовлены с использованием оксида лития (Li_2O) и оксида алюминия (Al_2O_3) в качестве модификатора структуры. Использовалось отношение

трех молей оксида бора (B_2O_3) к двум молям модификатора. Стекла дополнительно легировались оксидом европия (Eu_2O_3) и/или оксидом тербия (Tb_4O_7). Номинальный состав образцов приведен в таблице 1. Химические вещества взвешивали в тигле из сплава платины с золотом (Pt/Au 95/5) и плавил при $+1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение примерно трех часов. Затем расплав выливали на латунный блок при $+400\text{ }^\circ\text{C}$, что ниже температуры стеклования нелегированных литиево-боратных стекол ($T_g = +459\text{ }^\circ\text{C}$, см. раздел «Тепловые характеристики»). Стекло выдерживали при этой температуре в течение трех часов для устранения остаточного механического и термического напряжения, прежде чем позволить ему медленно охлаждаться до комнатной температуры. Затем образцы стекла разрезали на квадраты 15×15 мм толщиной от 1 до 1,8 мм и полировали до оптического качества (рис. 1, слева). Для инициирования кристаллизации образцы отжигали при температуре $+530\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Это аналогично процедуре, описанной Эпплби и др. [5]. Стеклокерамика показана на рис. 1 справа.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с помощью коммерческой системы, работающей с температурами до $+1700\text{ }^\circ\text{C}$ (ДСК Netzsch 404 F1 Pegasus). Образцы разрезали на мелкие кусочки около 25 мг, измельчали в ступке до тонкого порошка и затем помещали в платино-родиевый тигель (Pt/Rh 80/20). В качестве образца сравнения использовался пустой тигель. Температуру увеличивали со скоростью 10 К/мин. Во время измерений поток азота был установлен на уровне 20 мл/мин. Для описания исследуемых свойств материала использовались значения температуры начала пика, за исключением значений T_p (табл. 2). В этом случае использовалось пиковое значение.

Температуропроводность анализировали с помощью синхронной инфракрасной (ИК) термографии. ИК-камера (InfraTec ImageIR 8380S) на основе матричного сенсора из антимонида индия (InSb) установлена в фокальной плоскости, разрешение матрицы 640×512 пикселей, спектральный диапазон от 2 до 5,7 мкм. Образцы периодически возбуждались лазерным диодом 980 нм (THORLABS L980P100) с максимальной мощностью 100 мВт, сфокусированным на центре образца. Лазер и ИК-камера были подключены к блоку синхронизации, который синхронизирует захват изображения с лазерными импульсами с определенной частотой синхронизации f . Вся установка была помещена в черную закрытую камеру, чтобы экранировать образец от внешнего теплового излучения.

Измерения фотолюминесценции проводились с помощью коммерческой системы измерения квантового выхода (Hamamatsu C9920-02G), подключенной к 3,3' интегрирующей сфере с ксеноновой лампой (150 Вт) в качестве источника возбуждения и фотонному многоканальному анализатору (Hamamatsu PMA 12) в качестве детектора.

Результаты и обсуждение. Тепловые характеристики

На рис. 2 показаны кривые ДСК образцов стекла. Полученные характеристические температуры приведены в таблице 2. Образец нелегированного стекла показывает увеличение теплового потока при приблизительно $+460\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует температуре стеклования T_g . При температуре $T_x = +587\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается появление экзотермического пика с его максимумом при

Таблица 1. Номинальный состав исследуемых образцов (лантанид = Ln^{3+})

Легированная примесь	Состав / моль%					Содержание Ln^{3+} /%
	B_2O_3	Li_2O	Al_2O_3	Tb_4O_7	Eu_2O_3	
-	60	33,3	6,7	-	-	-
Tb^{3+}	57,6	35,5	6,4	0,5	-	0,5
Eu^{3+}	59,3	33,1	6,6	-	1	0,5
Tb^{3+}/Eu^{3+}	57,4	35,6	6,4	0,5	0,1	0,5/0,05

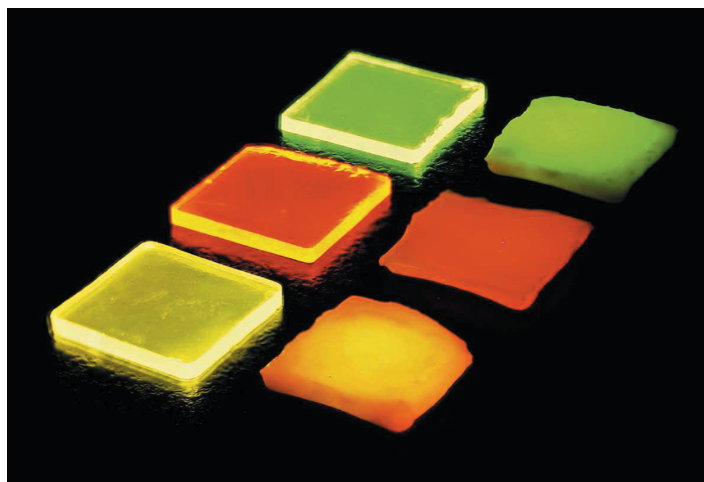


Рис. 1. Ln^{3+} -легированные боратные стекла (слева) и стеклокерамика (справа): легирование примесью Tb^{3+} (наверху), примесью Eu^{3+} (посередине) и двукратное легирование Tb^{3+}/Eu^{3+} (внизу) при облучении ультрафиолетом

Таблица 2. Тепловые свойства исследованных стекол: температура начала стеклования (T_g), температура начала кристаллизации стекла (T_x), пиковая температура кристаллизации стекла (T_p) и различные температуры начала плавления стекла (T_m). Все значения приведены в $^\circ\text{C}$

Легированная примесь	T_g	T_x	T_p	T_{m1}	T_{m2}	T_{m3}
-	459	587	608	705	725	787
Tb^{3+}	459	595	608	702	719	-
Eu^{3+}	468	615	634	706	-	-
Tb^{3+}/Eu^{3+}	457	592	607	700	716	-

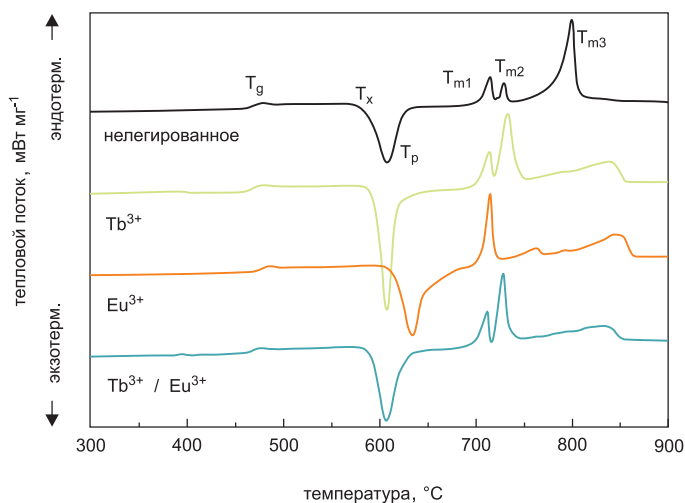


Рис. 2. Данные ДСК нелегированного эталонного стекла (черный), легированного Tb^{3+} (зеленый), легированного Eu^{3+} (оранжевый), боратное стекло с двойным легированием Tb^{3+}/Eu^{3+} (синий)

$T_p = +608$ °С. Этот пик обусловлен кристаллизацией стекла. Между $+700$ и $+800$ °С расположены три эндотермических пика, которые происходят из-за процесса плавления стекла.

При однократном легировании Tb^{3+} или двойном легировании Tb^{3+}/Eu^{3+} температура стеклования и пиковая температура кристаллизации стекла не показывают значительных изменений по отношению к нелегированному стеклу, тогда как для стекла с однократным легированием Eu^{3+} температура стеклования и пиковая температура кристаллизации стекла возрастают примерно на 10 и 20 °С соответственно. Обратите внимание, что в стекле с двойным легированием концентрация Eu^{3+} ниже, чем концентрация Tb^{3+} , что обусловлено необходимостью получения соответствующего цвета. Ионы лантанидов существенно влияют на температуру начала кристаллизации стекла и на плавление стекол. Самая низкая T_x получена для стекла с двойным легированием, за которым следует стекло с однократным легированием Tb^{3+} . Стекло с однократным легированием Eu^{3+} имеет самую высокую температуру кристаллизации стекла. Первый пик плавления стекла, T_{m1} , аналогичен для всех четырех стекол и равен примерно $+705$ °С. Второй пик плавления стекла находится при приблизительно $+725$ °С и увеличен для стекла с однократным легированием Tb^{3+} и стекла с двойным легированием Tb^{3+}/Eu^{3+} по сравнению с нелегированным стеклом. Для стекла с однократным легированием Eu^{3+} этот второй пик плавления стекла не наблюдается. Либо эта фаза не существует в результате кристаллизации в стекле Eu^{3+} с однократным легированием, либо пик сдвигается до более низких температур и сливается с первым пиком. И для стекла Eu^{3+} , и для стекла Tb^{3+} с однократным легированием более широкие эндотермические пики возникают при $+760$ и $+850$ °С соответственно. Широкая форма этих пиков указывает на испарение материала стекла [6, 7]. Известно, что бор испаряется при высоких температурах [8].

Температуропроводность σ стекла и стеклокерамики была проанализирована с помощью синхронной инфракрасной термографии. Образцы периодически возбуждались с передней стороны лазерным диодом, генерирующим в материале тепловые волны. Фазовая задержка волны ϑ регистрировалась

на обратной стороне образца, ее можно выразить следующим образом [9, 10]:

$$\Phi = \frac{r}{\sqrt{\sigma/(\pi \times f)}}, \quad (1)$$

где: r — толщина образца, f — частота лазерного импульса (синхронизирующая).

На рис. 3 слева показаны экспериментально определенные значения фазовой задержки (точки) и соответствующие аппроксимирующие кривые (сплошные линии). Из-за предела обнаружения ИК-камеры точно можно определить только фазовые задержки, полученные для сигналов амплитудой более 10 мК, что приводит к различным возможным значениям частоты синхронизации f . Стекла имеют фазовые задержки σ_{glass} приблизительно от 70 до 180° , тогда как стеклокерамика показывает фазовые задержки $\sigma_{\text{GC}} \approx$ от 20 до 60° . Обратите внимание, что задержки фазы на рис. 3 слева не скорректированы для учета толщины образца. Переписав уравнение (1), можно получить фазовую задержку, скорректированную по толщине, которая прямо пропорциональна температуропроводности σ :

$$\pi \times \left(\frac{r}{\Phi}\right)^2 = \frac{\sigma}{f}. \quad (2)$$

Это соотношение показано на рис. 3 справа. В этом случае температуропроводность может быть непосредственно получена из крутизны, которая совпадает со значениями, полученными из аппроксимации (1) в пределах погрешности аппроксимации. Температуропроводность для стекол и стеклокерамики, полученная из результатов аппроксимации, составляет $\sigma_{\text{glass}} \approx (0,4...0,6) \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ и $\sigma_{\text{GC}} \approx (6...16) \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно. Следовательно, кристаллизация боратных стекол в боратную стеклокерамику увеличивает коэффициент температуропроводности более чем на один порядок. Сравнение результатов с данными из справочной литературы показывает более высокую температуропроводность стеклокерамики, чем обычного Се:YAG ($\sigma \approx 4 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [11]).

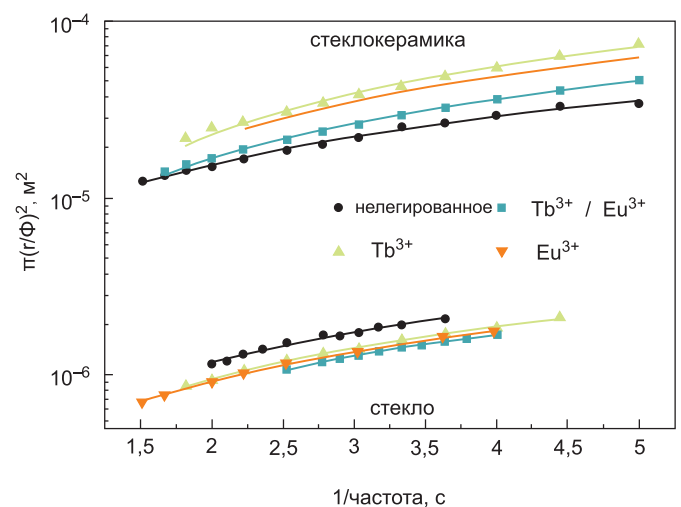
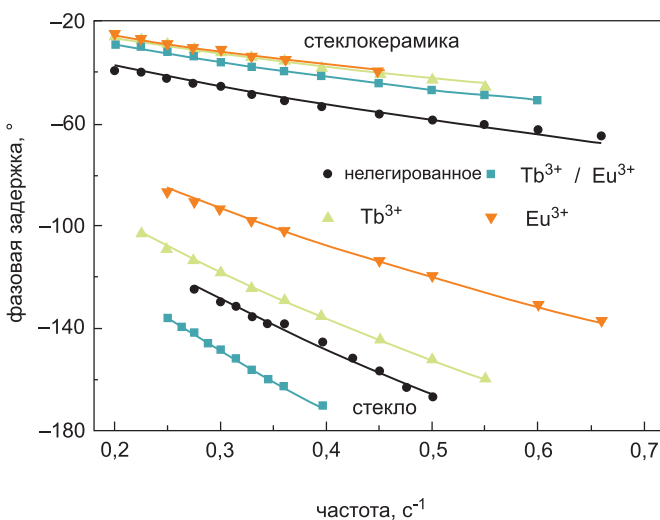


Рис. 3. Измеренная (слева) и скорректированная по толщине (справа) фазовая задержка для стекол и стеклокерамики (точки), а также соответствующие кривые аппроксимации (сплошные линии)

Люминесцентные свойства

На рис. 4 показаны нормированные спектры излучения при возбуждении длиной волны 376 нм и соответствующие энергетические уровни. Легированные Tb³⁺ стекло (черная кривая) и стеклокерамика (оранжевая кривая) показывают характерные для Tb³⁺ полосы излучения в зеленом спектральном диапазоне с пиками при 490, 543, 583 и 622 нм, которые могут быть отнесены к переходам из возбужденного состояния ⁵D₄ к уровням основного состояния ⁷F_J (J = 6, 5, 4 и 3) соответственно. Типичные для Eu³⁺ полосы в красном спектральном диапазоне обусловлены переходами из возбужденного состояния ⁵D₀ на уровни основного состояния от ⁷F₀ до ⁷F₄ (от 580 до 700 нм). Электродипольный переход с ⁵D₀ на ⁷F₂ при 613 нм сверхчувствителен к изменениям симметрии кристалла [12]. Высокая интенсивность этого перехода в боратном стекле указывает на неупорядоченную природу материала матрицы с низкой инверсионной симметрией для иона Eu³⁺. И спектр излучения стекла с однократным легированием, и спектр стеклокерамики имеют одинаковое спектральное поведение. Напротив, стекло с двойным легированием Tb³⁺/Eu³⁺ показывает изменение интенсивности излучения при кристаллизации. Интенсивность типичных для Tb³⁺ полос ниже, а интенсивность полос Eu³⁺ выше в образце стеклокерамики, что является следствием увеличения передачи энергии от Tb³⁺ к Eu³⁺. Это смещение в красную область спектра излучения четко видно на рис. 1: стекло с двойным легированием имеет желтый цвет, в то время как стеклокерамика имеет оранжевый. Кроме того, у стеклокерамики с двойным легированием полосы излучения Eu³⁺ показывают штарковское расщепление, а соотношение между переходами ⁵D₀ на ⁷F₂ (613 нм) и ⁵D₀ на ⁷F₁ (592 нм) уменьшается по сравнению со стеклокерамикой с однократным легированием. Оба эти эффекта происходят из-за изменения кристаллического поля вокруг ионов Eu³⁺, то есть часть ионов Eu³⁺, возможно, включена в кристаллы. Для стеклокерамики с двойным легированием степень кристаллизации, вероятно, выше, чем для стеклокерамики с однократным легированием, из-за более низких температур кристаллизации стекла T_x и T_p.

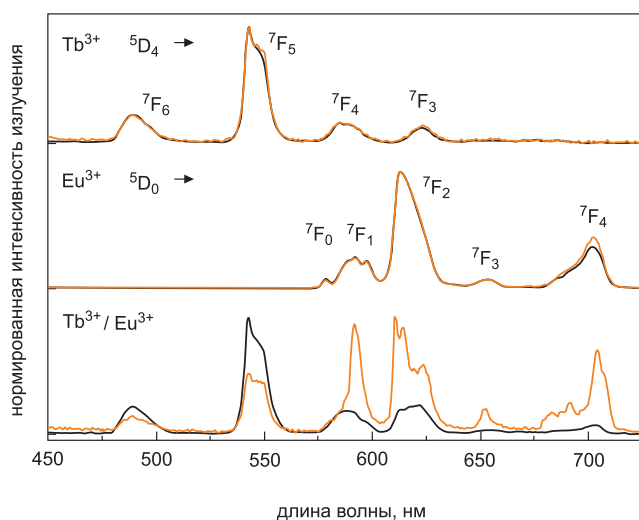


Рис. 4. Спектры излучения стекол (черная кривая) и стеклокерамики (оранжевая кривая), легированных Tb³⁺ (сверху), Eu³⁺ (посередине) и Tb³⁺/Eu³⁺ (снизу). Все спектры излучения измерены при возбуждении длиной волны 376 нм

Заключение

Была проанализирована температуропроводность однократно легированных Tb³⁺ и Eu³⁺, двукратно легированных Tb³⁺ и Eu³⁺ литиево-боратных стекол и стеклокерамики. Преобразование стекол в стеклокерамику увеличивает коэффициент температуропроводности более чем на порядок, то есть $\sigma_{\text{glass}} = (0,4...0,6) \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ для стекла до $\sigma_{\text{GC}} = (6...6) \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ для стеклокерамики, что делает ее сравнимой с традиционно применяемым Ce:YAG. Спектры излучения однократно легированных стекол не меняются при кристаллизации, тогда как спектры излучения стеклокерамики с двойным легированием показывают увеличение переноса энергии от Tb³⁺ к Eu³⁺. ●

Оригинал статьи опубликован в журнале LED professional, март 2017.

Литература

1. F. P. Wenzl, P. Fulmek, C. Sommer, S. Schweitzer, W. Nemitz, P. Hartmann, P. Pachler, H. Hoschopf, F. Schrank, G. Langer, J. Nicolics. Impact of extinction coefficient of phosphor on thermal load of color conversion elements of phosphor converted LEDs // Journal of Rare Earths. 2014. № 32.
2. AZoM. Silicone Rubber. www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=920
3. P. Fulmek, J. Nicolics, W. Nemitz, S. Schweitzer, C. Sommer, P. Hartmann, F. Schrank, F. P. Wenzl. The impact of the thermal conductivities of the color conversion elements of phosphor converted LEDs under different current driving schemes // Journal of Luminescence. 2016. № 169.
4. F. Steudel, S. Loos, B. Ahrens, S. Schweizer. Luminescent Glasses and Glass Ceramics for White LEDs // LED professional Review. 2016. № 55.
5. G. Appleby, A. Edgar, G. Williams, P. Vontobel. Structure and neutron imaging characteristics of lithium borate-barium chloride glass-ceramics, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A: Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip. 564 (1), 2006.
6. T. Hatakeyama, F. X. Quinn. Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science. Second ed. John Wiley & Sons Ltd. 1999.
7. L. A. Hansen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, H. S. Sørensen. Quantification of fusion in ashes from solid fuel combustion // Thermochim. Acta 326 (1-2), 1999.
8. M. E. Brown, P. K. Gallagher. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry // Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials. 2003. Vol. 2. Elsevier B. V.
9. C. Schmidt, F. Altmann, O. Breitenstein. Application of lock-in thermography for failure analysis in integrated circuits using quantitative phase shift analysis // Materials Science and Engineering. 2012. B. 177.
10. L. I. Giri, S. Tuli, M. Sharma, P. Bugnon, H. Berger, A. Magrez. Thermal diffusivity measurements of templated nanocomposite using infrared thermography // Materials Letters. 2-14 № 115.
11. Scientific Material Corporation, Laser Materials Ce:YAG www.scientificmaterials.com/products/ce-yag.php
12. G. Blasse, B.C. Grabmaier. Luminescent Materials. Springer-Verlag. 1994.