

УДК 535.375

*В.И. ОЛЕШКО\*, А.И. КУПЧИШИН\*\*, Д.Д. КЕРИМБАЕВ\*\*\*, Н.С. ЕРЕМИНА\*\*\*\*, Г.М. МОКРОУСОВ\*\*\*\*\**

## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ<sup>1</sup>

Представлены результаты исследования спектральных и кинетических характеристик фотолюминесценции люминофора ЛЕЙД-560 в порошке и в композиции с сополимером метилметакрилата с метакриловой кислотой. Установлено влияние ряда факторов на люминесцентные свойства композита, важных при совершенствовании люминофорных преобразователей спектра для вторичной оптики светодиодов.

**Ключевые слова:** белый светодиод, люминофор, композит, фотолюминесценция.

### Введение

В последние годы интенсивное развитие получила технология источников света, основанная на использовании кристалла синего светодиода (СД) и расположенного над ним желтого люминофора. Однородность цвета и эффективность источников белого света сильно зависят от пространственного расположения люминофора. Существуют различные варианты расположения люминофора внутри источника: ближнее и удаленное [1]. Основным недостатком источников света с ближним расположением люминофора является поглощение его излучения полупроводниковым кристаллом. Эту проблему можно решить, если люминофор пространственно отделить от полупроводникового кристалла, т. е. создать структуру с удаленным расположением люминофора [1]. Люминофор в этом случае помещают в полимерную матрицу и устанавливают ее в источник света при его окончательной сборке.

Светодиоды с преобразованием длины волны доминируют сегодня на рынке. Их основными преимуществами являются низкая стоимость, высокая световая отдача до 150 лм/Вт [2, 3] и простота требуемой схемы управления. Цветовые характеристики системы «синий светодиод-люминофор» определяются следующими параметрами: спектром люминесценции люминофора и синего СД ( $\lambda_{\max} = 450\text{--}465$  нм), содержанием порошка люминофора в полимерном преобразователе спектра (композите) и толщиной  $l$  последнего. Однако данная технология имеет ряд недостатков: во-первых, достаточно трудно точно проконтролировать равномерность нанесения люминофора в технологическом процессе (как следствие, не контролируется цветовая температура); во-вторых, люминофор при нагревании деградирует так же, как и сам светодиод.

Один из перспективных подходов к решению этой проблемы – создание новых композиционных материалов, сочетающих в себе ценные свойства матрицы (прозрачность, термическая стойкость, ударопрочность, электрическая прочность и др.) и люминофора [4–6]. Увеличить эффективность белого светодиода можно путем подбора параметров всех элементов светового прибора: спектра излучения полупроводникового кристалла, спектра возбуждения люминофора, люминесцентных свойств и состава люминофора, физико-химических и оптических свойств полимерной матрицы и рассеивающих добавок. Одним из важных моментов является совершенствование методов получения композитов на основе люминофора и полимерных материалов, так как это затрагивает практически все фотометрические и колориметрические характеристики светодиода. Равномерное диспергирование частиц в полимере и предотвращение их агрегации позволяет увеличить эффективность преобразования за счет доступности практически каждой из частиц люминофора к возбуждающему излучению и увеличению излучающей поверхности люминофорного компонента. Последний также может выступать в качестве рассеивателя.

Целью настоящей работы является получение и исследование композитных люминесцирующих материалов для применения в световых приборах с синими светодиодами.

### Материалы и методики эксперимента

В работе исследовали спектрально-люминесцентные свойства исходного люминофора ЛЕЙД 560 и его композиции с полимером. Люминофор ЛЕЙД 560 представлял собой мелкокри-

<sup>1</sup> Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. Грант № 14.В37.21.0888.

сталлический порошок на основе галлийгадолиниевого граната, излучающий в широком диапазоне видимого спектра и имеющий максимум люминесценции в желтой области спектра при фотозвуждении. В качестве исходного пленкообразующего состава использовали растворы сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (СП ММА-МАК) различной вязкости в органических растворителях. Изучение роли вязкости важно в плане более равномерного распределения в композиции люминофора с разной дисперсностью; чем выше вязкость, тем меньше расслоение/диспергирование композиции за время формирования полимерной пленки композита. Композитный материал в форме полимерных пленок получали методом полива смеси ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК на тщательно очищенные покровные стекла с последующим удалением растворителя (сушка). Концентрация исследуемого люминофора по отношению к раствору сополимера составляла 1, 5, 10, 15, 20, 25 и 35 мас. %. Толщину сформированных пленок измеряли микрометром; она в среднем составляла около 20 мкм.

Спектральные исследования образцов проводили на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь). Возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности, а стационарная фотолюминесценция (ФЛ) регистрировалась под углом  $45^\circ$ , что уменьшало вклад отраженного света от источника излучения.

Для возбуждения импульсной фотолюминесценции (ИФЛ) люминофоров и композитов применяли импульсный азотный лазер NL-100 с длиной волны 337,1 нм (длительность импульса  $\sim 4$  нс). Образец устанавливали под углом  $45^\circ$  к направлению распространения лазерного излучения. Угол между возбуждаемой поверхностью исследуемого образца и оптической осью системы регистрации излучения составлял  $45^\circ$ . Спектрально-кинетические измерения люминесценции производили методом последовательного измерения осциллограмм свечения образцов при различных длинах волн после возбуждения импульсным лазерным излучением. Данный метод позволял регистрировать спектры ИФЛ образцов с временным разрешением  $\sim 15$  нс с помощью монохроматора МДР-23 (обратная линейная дисперсия 1,3 нм/мм), ФЭУ-84 и осциллографа DPO 3034.

### Результаты и их обсуждение

#### Спектры фотолюминесценции люминофора и композитов при стационарном возбуждении

На рис. 1 приведены нормированные спектры возбуждения порошка люминофора, помещаемого между двумя стеклами (кривая 1) и в композиции СП ММА-МАК с ЛЕЙД 560 (25 мас. %) (кривая 2). Видно, что они полностью совпадают и по характеру и по положению максимумов возбуждения ( $\lambda_{\text{макс1}} \sim 340$  нм,  $\lambda_{\text{макс2}} \sim 450$  нм). Спектры фотолюминесценции ЛЕЙД 560 в порошке и полимере также имеют одинаковый характер при возбуждении люминофора как в его коротковолновую полосу поглощения излучением с  $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм, так и при возбуждении в его длинноволновую полосу поглощения излучением с  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм (рис. 2). Композит получали из пленкообразующего раствора с кинематической вязкостью 44 сСт (сантистокс). В последнем случае интенсивность фотолюминесценции существенно выше, поэтому в дальнейших исследованиях люми-

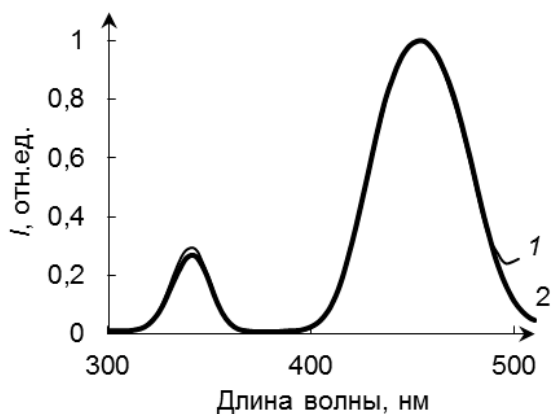


Рис. 1. Спектры возбуждения ЛЕЙД 560 в порошке (кр. 1) и в СП ММА-МАК (кр. 2) ( $\lambda_{\text{исп}} = 537$  нм)

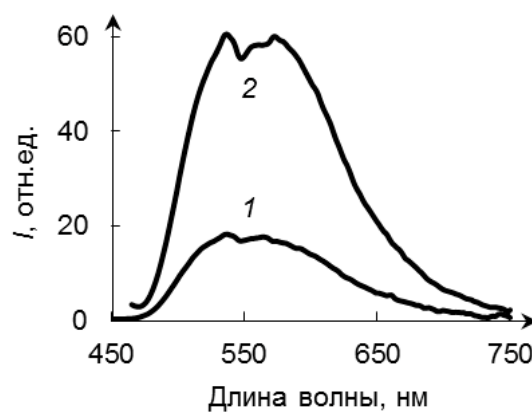


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ЛЕЙД 560 в СП ММА-МАК при  $\lambda_{\text{возб}} 340$  нм (кр. 1) и 450 нм (кр. 2)

нофор возбуждали излучением 450 нм. Все спектры фотолюминесценции имели вид широкой полосы в видимой области спектра с двумя небольшими максимумами:  $\lambda_{\text{мак1}} = 537$  нм,  $\lambda_{\text{мак2}} = 563$  нм.

Зависимость интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) ( $I$ ) композиции СП ММА-МАК с ЛЕЙД 560 при  $\lambda_{\text{фл}} = 537$  нм от содержания последнего представлена в табл. 1. Видно, что при увеличении содержания люминофора в исходном пленкообразующем растворе от 1 до 15–20 мас. % интенсивность излучения существенно возрастает, затем зависимость становилась менее выраженной. Причиной наблюдаемого эффекта может быть адсорбционное взаимодействие частиц люминофора с макромолекулами СП ММА-МАК с их последующей агрегацией и, как следствие, уменьшение излучающей поверхности. С увеличением содержания люминофора в полимере выше 20 мас. % наблюдали незначительный сдвиг максимума интенсивности флуоресценции от  $\lambda_{\text{мак1}} = 537$  нм до  $\lambda_{\text{фл2}} = 563$  нм (рис. 2). При меньшем содержании люминофора ( $\leq 20$  мас. %) полимерная матрица не влияет ни на спектр возбуждения люминофора, ни на его спектр люминесценции. Следовательно, рабочее содержание люминофора в композиции должно выбираться в пределах 20–35 мас. % с учетом коммерческих факторов (стоимости компонентов композиции, интенсивности люминесценции, световой отдачи).

Таблица 1

**Интенсивность ФЛ ( $I$  в максимуме 537 нм) ЛЕЙД 560 в СП ММА-МАК в зависимости от содержания люминофора ( $C$ ) в исходном пленкообразующем растворе с вязкостью 44 сСт**

| $C$ , мас. %  | 0<br>(полимер) | 1 | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 35 | 50 | 100<br>(люминофор) |
|---------------|----------------|---|----|----|----|----|----|----|----|--------------------|
| $I$ , отн. ед | нет            | 1 | 13 | 27 | 45 | 55 | 60 | 65 | 68 | 73                 |

Примечание. Интенсивность ФЛ ЛЕЙД 560 в порошке зависела от количества исследуемого вещества, находящегося между стеклами; при небольшом количестве последнего величина  $I$  плохо воспроизводится, поэтому сравнить ее с  $I$  полимерной композиции не удалось.

Интенсивность ФЛ полимерного композита, получаемого из исходного раствора сополимера с  $C_{\text{ЛЕЙД 560}}$  20 мас. %, существенно возрастала при увеличении кинематической вязкости последнего (табл. 2); ее изменение от 9 до 44 сСт приводило к увеличению интенсивности люминесценции примерно в 2,7 раза. Это может быть обусловлено как более равномерным распределением люминофора в вязкой среде, так и большим временем жизни пленкообразующей композиции до ее перестроения в соответствии с дисперсностью люминофора.

Таблица 2

**Интенсивность ФЛ (при  $\lambda_{\text{фл}} = 537$  нм) нанесенной композиции ЛЕЙД 560:СП ММА-МАК в зависимости от кинематической вязкости исходного раствора полимера**

| Композиция  | Кинематическая вязкость (сСт)<br>раствора СП ММА-МАК | $I_{\text{ФЛ}}$ , отн. ед. |
|---|--|----------------------------|
| ЛЕЙД 560:СП ММА-МАК<br>( $C_{\text{ЛЕЙД 560}} = 20$ мас. %) | 9  | 17                         |
|   | 33   | 34                         |
|   | 44   | 46                         |

Таким образом, проведенное исследование люминофора ЛЕЙД 560 в порошке и в композициях с сополимером метилметакрилата с метакриловой кислотой показало следующее.

- Люминофор при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм интенсивно люминесцирует в исходном виде (порошок) и в композитах состава ЛЕЙД 560:СП ММА-МАК в широком диапазоне видимого спектра (450–750 нм). Спектр люминесценции имеет два небольших максимума на длинах волн 537 и 560 нм.

- Интенсивность люминесценции полимерного композита зависит от вязкости исходного пленкообразующего раствора и от содержания в нем люминофора, а соответственно и в полимере. Предпочтительнее использовать пленкообразующий раствор с вязкостью 44 сСт при содержании люминофора не менее 15 и не более 35 мас. %. По спектрально-люминесцентным свойствам композиты, полученные из исходного пленкообразующего раствора с  $C_{\text{ЛЕЙД 560}}$  до 15–20 мас. %, идентичны порошкообразному люминофору.

## Спектры и кинетика ИФЛ люминофора и композитов

Для выяснения особенностей ИФЛ композитов были измерены спектрально-кинетические характеристики порошков люминофора и полимерной пленки как составных частей композитов.

На рис. 3 и 4 приведены спектр ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560, полученный в момент импульса возбуждения, и кинетика затухания свечения люминофора. Видно, что спектр ИФЛ представляет собой широкую полосу с максимумом при  $\lambda_m = 540$  нм (ширина на полувысоте FWHM  $\sim 0,4$  эВ) с временем затухания  $\tau_3 \approx 60$  нс. Увеличение интенсивности ИФЛ в области  $\lambda = 340$  нм связано с рассеянным излучением азотного лазера ( $\lambda = 337,1$  нм), «хвост» которого распространяется в область 340–350 нм.

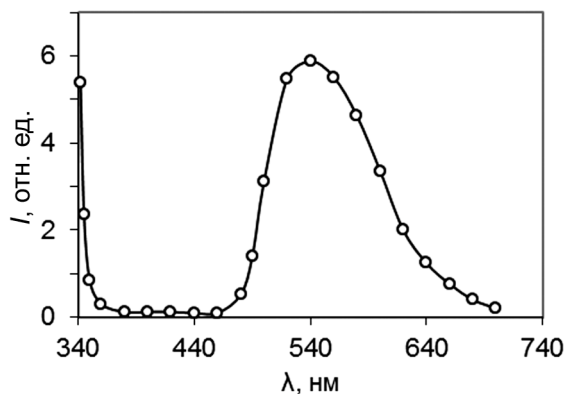


Рис. 3. Спектр ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560

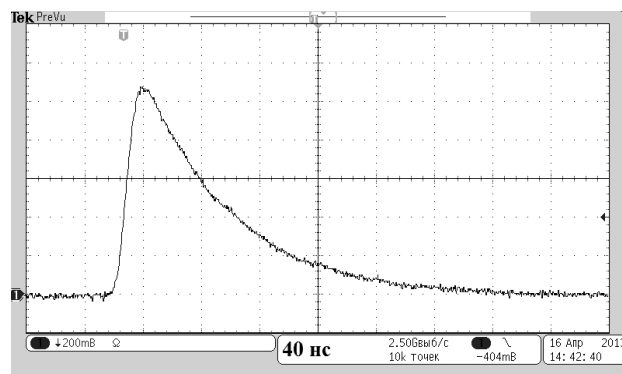


Рис. 4. Кинетика затухания ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560 ( $\lambda_m = 540$  нм,  $\tau_3 \approx 60$  нс,  $T = 300$  К)

На рис. 5 и 6 приведены спектр ИФЛ пленки СП ММА-МАК, полученный в момент импульса возбуждения, и кинетика затухания свечения полимерной пленки.

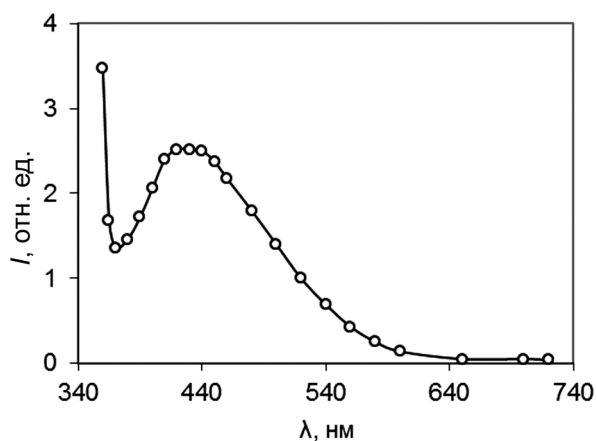


Рис. 5. Спектр ИФЛ полимерной пленки СП ММА-МАК

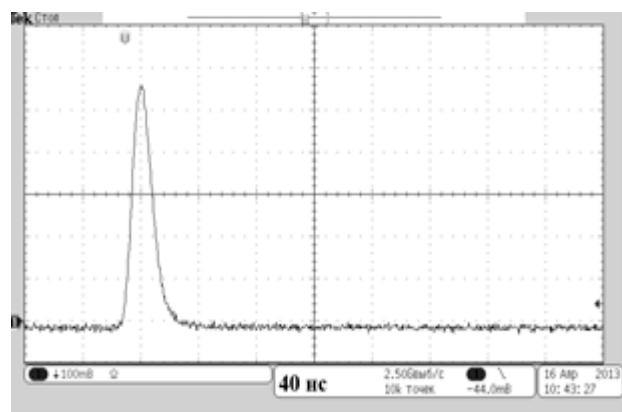


Рис. 6. Кинетика затухания ИФЛ полимерной пленки СП ММА-МАК ( $\lambda_m = 430$  нм,  $\tau_3 \leq 14$  нс,  $T = 300$  К)

Видно, что спектр ИФЛ пленки СП ММА-МАК состоит из широкой полосы с максимумом, расположенным в области  $\lambda_m = 410$ – $450$  нм (ширина на полувысоте FWHM  $\sim 0,78$  эВ). Длительность этого свечения на полувысоте составляет  $t \sim 15$  нс и не превышает временное разрешение импульсного спектрометра.

Спектры люминесценции ЛЕЙД 560 в зависимости от содержания в композиции с СП ММА-МАК приведены на рис. 7.

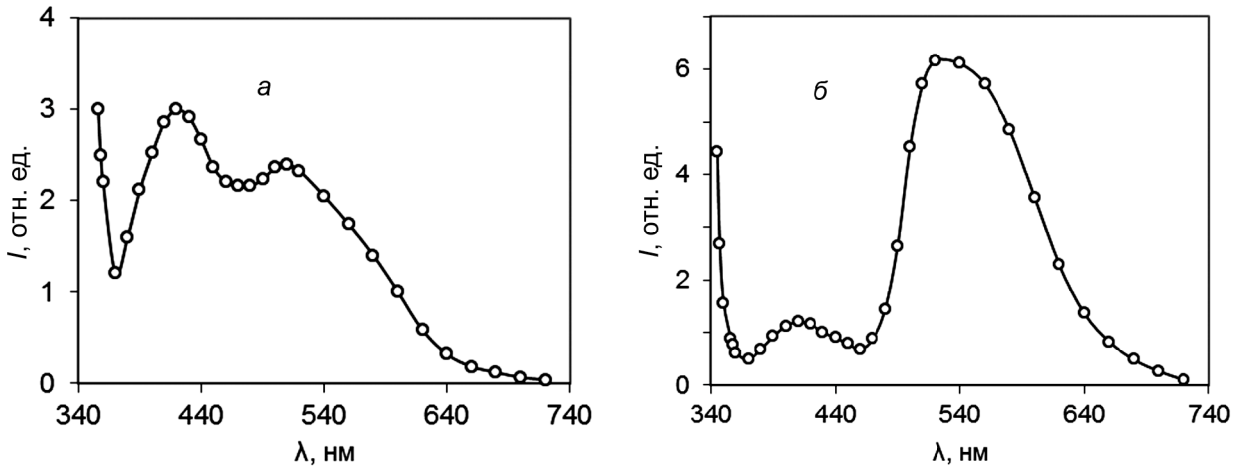


Рис. 7. Спектры ИФЛ композитов ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК: *a* – 1 % люминофора; *б* – 35 % люминофора

Из приведенных рисунков следует, что спектр ИФЛ композита состоит из двух полос: коротковолновой с максимумом в области 410–430 нм, связанной с полимерной пленкой, и длинноволновой с максимумом в области 510–540 нм, которая принадлежит люминофору ЛЕЙД 560. Кинетические характеристики ИФЛ люминофора, введенного в полимерную матрицу, идентичны кинетическим характеристикам исходного (порошок) люминофора ЛЕЙД 560, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы на процесс возбуждения люминофора. Изменение интенсивностей полос  $\lambda = 430$  и 540 нм с увеличением содержания люминофора в композите приводит к изменению положения максимумов полос ИФЛ, что связано с наложением близко расположенных полос люминесценции люминофора и полимера.

Зависимости интенсивности ИФЛ композита ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК ( $\lambda = 540$  нм) и полимерной пленки ( $\lambda = 430$  нм) от содержания люминофора в композите с СП ММА-МАК приведены на рис. 8 и 9.

Сопоставление спектральных и кинетических характеристик ИФЛ исходных компонентов композита (люминофора ЛЕЙД 560 и СП ММА-МАК) и композита ЛЕЙД 560: СП ММА-МАК свидетельствует об отсутствии влияния полимера (матрицы) на процесс возбуждения люминофора. С увеличением содержания люминофора в композите до 20 мас. % наблюдается рост интенсивности полосы  $\lambda = 540$  нм (рис. 8). Замедление роста интенсивности ИФЛ с увеличением содержания люминофора ( $S_{\text{ЛЕЙД 560}} > 20$  мас. %), как было отмечено выше, связано с агрегатизацией частиц люминофора в полимерной матрице.

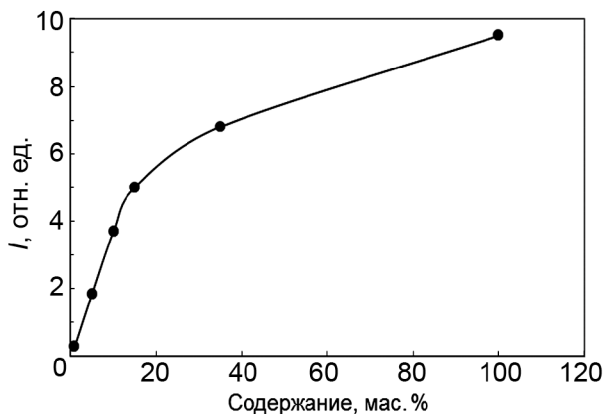


Рис. 8. Зависимость интенсивности ИФЛ люминофора ЛЕЙД 560 ( $\lambda = 540$  нм) от его содержания в композиции с СП ММА-МАК

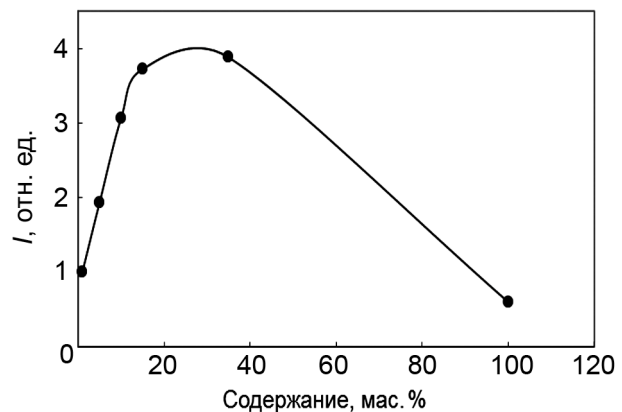


Рис. 9. Зависимость интенсивности ИФЛ полимерной пленки ( $\lambda = 430$  нм) от содержания люминофора в композиции с СП ММА-МАК

Необычным является поведение коротковолновой полосы ИФЛ композита  $\lambda = 430$  нм, принадлежащей полимерной пленке, а именно: с увеличением содержания люминофора в композите

вначале наблюдается рост интенсивности коротковолновой полосы, ее насыщение при  $S_{\text{СЛЕЙД } 560} = 20$  мас. %, а затем резкий спад интенсивности свечения.

Объяснить такое поведение коротковолновой полосы люминесценции в композите можно следующим образом. Композит является диффузно рассеивающей средой. С увеличением содержания люминофора в композите в диапазоне от 1 до 20 мас. % доля рассеянного излучения в направлении измерения ИФЛ возрастает, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции полосы  $\lambda = 430$  нм. Дальнейшее увеличение содержания люминофора в композите приводит к росту поглощения коротковолнового излучения полимерной пленки зернами люминофора и его дополнительному возбуждению.

При высоком содержании люминофора в композите коротковолновая полоса полностью поглощается и в спектре люминесценции композита преобладающей является полоса  $\lambda = 540$  нм.

### Заключение

Исследование люминесцентных свойств люминофора ЛЕЙД 560 в порошке и в композициях с сополимером метилметакрилата с метакриловой кислотой показало следующее.

- Люминофор при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм интенсивно люминесцирует в исходном виде (порошок) и в композитах состава ЛЕЙД 560:СП ММА-МАК в широком диапазоне видимого спектра (450–750 нм). Спектр люминесценции имеет два небольших максимума на длинах волн 537 и 560 нм.

- Интенсивность люминесценции полимерного композита зависит от вязкости исходного пленкообразующего раствора и от содержания в нем люминофора. Предпочтительнее использовать пленкообразующий раствор с вязкостью 44 сСт при содержании люминофора не менее 15 и не более 35 мас. %. По спектрально-люминесцентным свойствам композиты, полученные из исходного пленкообразующего раствора с СЛЕЙД 560 до 15–20 мас. %, идентичны порошкообразному люминофору.

- Результаты исследования время-разрешенной фотолюминесценции композитов свидетельствуют о возможности люминесцентного контроля не только свойств люминофора (интенсивности, спектра, кинетики свечения), но и полимерной матрицы, что важно при определении оптимального состава люминофорных преобразователей спектра для вторичной оптики светодиодов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуберт Ф. Е. Светодиоды / пер. с англ. под ред. А.Э. Юновича. – М.: Физматлит, 2008. – 496 с.
2. Струхляк Н. Я., Заячук Д. М., Круковский С. И. и др. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2006. – № 3. – С. 8–11.
3. Юнович А. Э. // Светотехника. – 2007. – № 6. – С. 13–16.
4. Сошин Н. П., Гальчина Н. А., Коган Л. М. и др. // ФТП. – 2009. – Т. 43. – № 5. – С. 700–704.
5. Лазарева Т. К. Композиционные люминесцентные материалы с улучшенными светотехническими характеристиками на основе поликарбоната: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – М., 2011. – 18 с.
6. Лазарева Т. К., Андреева Т. И., Осипчик В. С. Полимерная люминесцентная композиция для получения белого света, возбуждаемая синим светодиодом // Патент 2405804 Рос. Федерация № 2009128146/05; заявл. 22.07.2009; опубл. 10.12.2010.

\*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Поступила в редакцию 24.05.13.

г. Томск, Россия

\*\*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,

г. Алматы, Республика Казахстан

\*\*\*Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов,

г. Томск, Россия

\*\*\*\*Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

E-mail: oleshko@tpu.ru

Олешко Владимир Иванович, д.ф.-м.н., профессор;  
Купчишин Анатолий Иванович, д.ф.-м.н., профессор;  
Керимбаев Дамир Джамалитдинович, начальник лаборатории;  
Еремина Нина Степановна, к.х.н., ст. науч. сотр.;  
Мокроусов Геннадий Михайлович, д.х.н., профессор.