

Отзыв официального оппонента

на диссертацию ЦЗЮЙ ЯНЯН «Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность работы. Одним из основных свойств люминесценции является сильная ее зависимость от температуры. Поэтому предпринимаются усилия, направленные на разработку синтеза люминесцирующих веществ с высокой устойчивостью к температуре, исследование и установление причин тушения люминесценции. Особенно остро проблема повышения температурной стойкости важна для люминофоров, используемых в светодиодах (СД). СД для освещения выпускаются в огромных количествах, люминофор в СД находится в контакте с чипом, который нагревается из-за омических потерь до температур 50 – 100 °С. На люминофор воздействует возбуждающее излучение от чипа с высокой плотностью мощности. Очевидно, при преобразовании энергии возбуждения люминофором в люминесценцию часть энергии теряется в люминофоре, нагревает его. Однако, величина потерь энергии в люминофоре до сих пор не оценивалась и не измерялась. Поэтому работа Цзюй Янян, направленная на оценку потерь энергии при преобразовании энергии возбуждения люминофором, является безусловно актуальной.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Цзюй Янян состоит из введения, литературного обзора, главы с описанием методов исследований. В четырех главах представлено описание собственных результатов исследований. Диссертация завершается заключением, в котором сформулированы основные и частные научные выводы. Список литературы состоит из 146 наименований. Результаты диссертационных исследований изложены на 155 страницах машинописного текста, 78 рисунках и в 17 таблицах.

Содержание диссертации. Во введении показана актуальность направления исследований и степень разработанности, сформулированы основные положения, научная и практическая значимость, новизна полученных выводов.

В первой главе диссертации приведены общие сведения о светодиодах, предназначенных для освещения. Показано, что наиболее перспективны светодиоды, состоящие из чипа, излучающего в синей области спектра, и люминофора. Приведена информация об общих свойствах наиболее распространенных ИАГ:Се люминофоров. Приведена информация о состоянии исследований процессов нагревания люминофоров в СД. Сформулирована цель работы, обозначены направления исследований.

Во второй главе обоснован выбор люминофоров для исследований, приводится описание экспериментальных методов исследования структурных и люминесцентных характеристик, выбранных стенов, аппаратуры, методов.

Приведено описание результатов исследования структуры и состава выбранных для исследований люминофоров.

В третьей главе диссертации приведено описание результатов экспериментальных исследований люминесцентных и световых характеристик люминофоров. Выполнен большой объем исследований люминофоров двух серий. Основные результаты обобщены и представлены в таблицах в виде значений основных характеристик люминесценции. В виде рисунков приведены только примеры результатов экспериментальных исследований.

Четвертая глава посвящена описанию разработанного алгоритма расчета предельной энергетической эффективности преобразования энергии излучения в люминесценцию. Приведены результаты расчетов предельных значений энергетической эффективности преобразования энергии излучения, минимальных потерь энергии и световой отдачи для исследованных пар «чип-люминофор».

В пятой главе приведено описание разработанной методики исследования температурной зависимости интенсивности и полуширины полос люминесценции люминофоров при возбуждении оптическим излучением от различных источников. Показано, что тушение люминесценции происходит в течение 30-200 мин после включения источника нагревания. Со временем наблюдается спад люминесценции до предельной. Далее со временем интенсивность люминесценции не изменяется. Наибольшая величина спада наблюдается для люминофоров, содержащих гадолиний.

Шестая глава посвящена описанию результатов исследования влияния лазерного излучения на изменение температуры люминофора. Для исследования был разработан оригинальный стенд, позволяющий регистрировать повышение температуры люминофора за счет потерь энергии при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию. В качестве источника возбуждения использовался азотный лазер, который излучает в области 337 нм. Стоксовы потери при таком возбуждении больше, чем при возбуждении излучением чипа. Были проведены исследования зависимости интенсивности люминесценции после предварительного возбуждения светом азотного лазера при выбранной заранее начальной температуре люминофора. Показано, что за счет потерь при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию при условиях эксперимента температура люминофоров увеличивается на 14 – 17 °С.

В заключении диссертации сделано обобщение результатов выполненных исследований, выделены и изложены с краткой аргументацией общие и частные выводы по работе.

В диссертации сформулированы следующие защищаемые положения.

1. Установлено существование различия в формах полос люминесценции ИАГ:Се люминофоров серий СДЛ 2700 – 4000 и YAG 01 – 06. Различие обусловлено разницей в состоянии и уровне собственной дефектности, вводимой в микрокристаллы при синтезе люминофоров в отличающихся условиях.

Установление механизмов возбуждения люминесценции и характеристик люминесценции возможно только при условии, когда известно состояние дефектности в материале. Однако установление видов дефектов, определение их концентраций представляет сложную задачу. Решение этой проблемы является особенно трудной для систем, имеющих сложный состав, структуру, изготовленных в плохо контролируемых экстремальных условиях. Поэтому важно находить новые подходы, методы к поиску проявлений влияния дефектов на разнообразные эффекты. Проведенными в настоящей работе исследованиями прямо показано, что состояние собственной дефектности проявляется в форме полос люминесценции.

2. Алгоритм и результаты расчётов стоксовых потерь энергии при преобразовании излучения чипа в люминесценцию для конкретных пар «чип – люминофор». Величина потерь энергии в «белых» СД с исследованными люминофорами не может быть менее 28% при возбуждении излучением чипа в области 460 нм и 40% при возбуждении излучением чипа в области 340 нм. Предельные значения величины световой отдачи белого СД с люминофором на основе ИАГ:Се при возбуждении излучением чипа на 454 нм не могут быть больше 362 Лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – 303 Лм/Вт.

Разработанный метод расчета потерь энергии при преобразовании потока возбуждения в люминесценцию хорошо обоснован, позволяет корректно оценивать минимальную величину потерь. Метод позволяет определить предельно возможную величину световой отдачи светодиода в конкретной паре «чип – люминофор», что важно для прогнозирования свойств и совершенствования светодиодов. Несомненно, это важно для оптимизации светотехнических характеристик при получении хорошего качества света, обеспечивающего высокий индекс цветопередачи.

3. Модель, описывающая зависимость температурного тушения люминесценции люминофоров от содержания в них ионов гадолиния, входящих при синтезе замещением ионов иттрия. Вид конфигурационной кривой центра свечения в возбуждённом состоянии в ИАГ:Ce³⁺ определяется наличием иона замещения в окружении иона церия.

Конфигурационная модель широко используется для демонстрации совокупности процессов возбуждения и люминесценции. В диссертации обращено внимание на то, что с введением модификатора – иона гадолиния, увеличивается взаимное расстояние между ионами, окружающими центр свечения. Поэтому энергетический уровень центра свечения – иона церия, в возбужденном состоянии должен иметь минимум при более удаленной конфигурационной координате. Положение же минимума в основном состоянии от наличия в близком окружении иона гадолиния не изменяется. Такая простая модель позволила показать причину снижения барьера для безызлучательного процесса релаксации возбуждения.

4. Возбуждение излучением лазера с $\lambda=337$ нм с плотностью мощности люминофоров 2 мВт/см² приводит к повышению их температуры: на 14 ± 2 °С в СДЛ 2700 и 18 ± 7 °С в YAG 06. Время нагревания составляет 30 минут в люминофорах типа СДЛ и 200 минут в YAG.

Положение основано на результатах прямых экспериментальных измерений. Существенным является то, что измеренное изменение

температуры отражает состояние собственно люминофора, а не интегральной температуры порошка, окружающей среды. Следует совершенствовать разработанный перспективный метод оценки роста температуры люминофора за счет потерь при преобразовании, учитывать полученные результаты при конструировании светодиодов.

В целом основные результаты работы Цзюй Янян, сформулированные в разделах научная, практическая новизна и значимость работы достаточно хорошо подтверждены проведенными в работе исследованиями. Как положительный пример следует отметить приведенное в диссертации «Заключение». В «Заключении» кратко и ясно описаны с достаточной аргументацией основные положения и выводы, общие и частные.

Следует отметить большой объем важной фактической информации о двух сериях люминофоров разных фирм. Сопоставление структурных и люминесцентных свойств двух серий люминофоров, различающихся предысторией, позволило доказать существование влияния собственных дефектов решетки на процессы возбуждения люминесценции. Получена дополнительная информация о том, что в люминофорах на основе ИАГ:Се при синтезе формируются комплексные дефекты – нанодефекты. Такие дефекты входят в кристалл при синтезе для компенсации разницы в зарядах, размерах ионов примесей. Центром формирования нанодефекта является ион активатора. Поэтому многие свойства люминесценции определяются структурой нанодефекта.

Представляет интерес разработанный стенд для исследования температурной зависимости тушения люминесценции за счет оптической энергии, подводимой извне. Такие исследования могут быть полезными для установления возможности поглощения средой оптической энергии от разных источников возбуждения.

Представляют интерес и другие частные выводы по работе.

Достоверность полученных результатов работы и выводов обеспечивается использованием различных методов измерений структурных и люминесцентных характеристик при проведении экспериментов, согласием полученных результатов с имеющимися данными других авторов, обоснованностью использованных теоретических расчетов, допущений и ограничений, корректностью поставленных задач и соответствием результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Имеются замечания по работе:

1. В главе 2, раздел 2.2 автор исследует морфологию образцов и приводит данные по размеру зерна. На мой взгляд, для более корректной и информативной интерпретации результатов необходимо было по данным СЭМ построить графики распределения частиц по размерам и проанализировать полученные результаты. К сожалению, в работе также отсутствует анализ взаимосвязи

морфологии и люминесцентных свойств исследуемых светодиодных материалов.

2. В разделе 2.4 при проведении рентгеноструктурного анализа образцов автором не была проведена оценка степени кристалличности, хотя это было заявлено в начале указанного раздела. Не ясна также природа изменения соотношения интенсивностей дифракционных пиков YAG из-за введения ионов церия и гадолиния.

3. В разделе 3.3 в табл.3.2 приведены усредненные значения энергетической эффективности преобразования излучения для различных марок светодиодов. При этом констатируется, что измерения каждого значения проводились пять раз. Возникает вопрос, какова была погрешность измерений и насколько достоверными являются обсуждаемые различия энергетического выхода излучения различных светодиодов?

4. На с. 94 указано, что в табл. 4.2 приведены значения предела световой отдачи (η_e) светодиодов, хотя ранее (с. 85) данное обозначение использовалось для энергетической эффективности преобразования. Необходимо уточнить смысл этого параметра в табл. 4.2.

5. При построении графиков рис.5.3 использовалась линейная аппроксимация зависимостей длины волны излучения от температуры. Имеет ли линейный закон изменения длины волны какое-либо физическое обоснование?

6. Формула (5.4) на с. 118 приведена некорректно. Из нее следует, что при больших t $J=J_0$, хотя должно быть $J=J_{пре}$, где $J_{пре}$ – остаточная интенсивность люминесценции. Не ясен также физический смысл параметра τ (характеристическое время тушения).

7. На рис.6.10 авторы приводят спектры поглощения ИАГ:Се люминофоров с различным размером частиц, взятые из литературы. Вопрос: почему нельзя было использовать результаты измерения поглощения для своих образцов, которые, согласно данным главы 2, имеют разный размер зерна?

8. На с.91 должна быть указана табл. 4.1, а не табл.1.

Апробация. Материалы исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в 9 статьях в журналах из списка рекомендованных ВАК и в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus, WOS. Все положения, выносимые на защиту, достаточно полно опубликованы. Результаты работы обсуждались на 11 конференциях, в том числе и международных.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и опубликованных работ.

Изложенные выше замечания по работе не снижают высокой оценки полученных соискателем результатов и значимости диссертационной работы в целом.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния в пунктах: 4) теоретическое и экспериментальное исследование

воздействия различных видов излучений на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

С учётом сказанного выше считаю, что диссертация «Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию», является законченной научно-исследовательской работой, удовлетворяющей требованиям пункта Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор ЦЗЮЙ ЯНЯН заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

17 мая 2019 года.

/ Никифоров Сергей Владимирович /

Никифоров Сергей Владимирович – доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07, доцент, профессор кафедры физических методов и приборов контроля качества Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Тел.: (343) 374-10-50,

email: s.v.nikiforov@urfu.ru.

ПС
38

