

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. Функциональные материалы часто работают в условиях воздействия на них потоков оптического излучения. Воздействие излучения, особенно УФ диапазона, приводит к изменению свойств оптических, диэлектрических материалов, возбуждению люминесценции, стимулированию твердотельных реакций. УФ излучение поглощается в тонком поверхностном слое материала, то есть плотность экспозиционной поглощенной дозы может быть очень высокой. Это приводит к деградации поверхности и свойств всего изделия. За счет люминесценции часть поглощенной энергии при трансформации спектра из УФ в видимое или ИК может излучаться материалом, тем самым, снижая скорость деградации. Одним из основных факторов, приводящих к деградации является нагревание материала. Проблема установления природы процессов, в результате которых происходит нагревание материалов, является актуальной не только для люминофоров, но и широкого круга приложений, где покрытия играют активную роль в защите изделия, изменения его свойств. Поэтому работа Цзюй Янян, посвященная изучению одного из возможных процессов, приводящих к нагреванию при воздействии потоков оптического излучения, имеет широкую значимость и актуальность для физики конденсированного состояния.

Изучению процессов нагревания материалов при воздействии оптического излучения, разработке покрытий, люминофоров уделяется много внимания, посвящено много работ. Тем не менее, решается проблема медленно. Сложность в том, что широк круг материалов, для которых эта проблема важна. Материалы, используемые для изменения свойств поверхности (отражение, поглощение, трансформация спектра) являются сложными по структуре, часто композиционными, порошкообразными из нано - и микрорекристаллов, пленками. Такие материалы всегда содержат много разных дефектов структуры, что существенно затрудняет понимание совокупности процессов в них.

Структура и объем работы. Диссертационная работа Цзюй Янян состоит из введения, литературного обзор, описания методов и выбора материалов для исследований. Четыре главы содержат описание оригинальных результатов

исследований. Диссертация завершается заключением, в котором обобщены проведенные результаты исследований, сформулированы основные научные и частные 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 «белых» светодиодах, наиболее распространенных конструкциях. Показано, что основным наиболее перспективным способом получения белого света является использование комбинации: чип, излучающий в синей области спектра, и люминофор, преобразующий поглощенную часть этого излучения в люминесценции в более длинноволновой области. Показано, что наиболее распространенными в настоящее время являются ИАГ:Се люминофоры. Приведена информация об общих свойствах этих люминофоров. Показан уровень разработанности проблемы исследования, 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, характеристики регистрирующей аппаратуры, методов. Приведены в таблицах и показаны на примерах характеристики структуры и состава выбранных для исследований люминофоров. Следует подчеркнуть, что для исследований использовали современное, в том числе уникальное оборудование (например, для 3Д измерений спектров возбуждения-люминесценции).

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментальных исследований люминесцентных и световых характеристик исследованных люминофоров. Выполнен большой объем исследований люминофоров двух серий. Для исследований использовались разные способы возбуждения люминесценции и измерения. Результаты исследований демонстрируются только примерами исследований некоторых из них. В основном результаты представлены в виде обработанных для таблиц значений основных характеристик люминесценции.

В четвертой главе диссертации описан разработанный алгоритм теоретического расчета предельной энергетической эффективности

преобразования энергии излучения в люминесценцию. Разработанный алгоритм по известным спектрам люминесценции и возбуждения позволяет рассчитывать эту величину, а также потери энергии и световую отдачу с точностью, которая известна для спектров. Приведено достаточно подробно математическое описание расчетов. Приведены результаты расчетов предельных значений энергетической эффективности преобразования энергии излучения, минимальных потерь энергии и световой отдачи для исследованных пар чип-люминофоров.

В пятой главе приведено описание разработанной методики исследования температурной зависимости интенсивности и полуширины полос люминесценции люминофоров при возбуждении оптическим излучением от различных источников. Приведены результаты исследования зависимости спектральных характеристик излучения всех исследованных люминофоров. Показано, что тушение люминесценции происходит со временем, различным для разных люминофоров. В течение 30 - 200 мин после включения источника нагревания наблюдается спад люминесценции до некоторой предельной, остаточной. Дальше, со временем интенсивность люминесценции не изменяется. Наибольшая величина спад наблюдается для люминофоров, содержащих гадолиний. Поэтому люминофоры СДЛ2700 и YAG-06 были выбраны для оценки изменения температуры при воздействии оптического излучения.

Шестая глава посвящена описанию результатов исследования влияния лазерного излучения на изменение температуры. Использованный азотный лазер излучает в области 337 нм, что точно соответствует положению широкой полосы люминофоров на 340 нм. При таком возбуждении стоксовы потери больше, чем при возбуждении излучением синего чипа с длиной волны 460 нм. Поэтому в такой схеме проще заметить возможный эффект нагрева люминофора. Результатом проведенных интересных исследований 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 градусов.

В заключении диссертации обобщены результаты выполненных исследований, сделаны общие и частные выводы.

Достоверность полученных результатов работы и выводов обеспечивается использованием различных диагностических методов при проведении

экспериментов, согласием результатов, полученных разными методами, согласием с имеющимися данными других авторов, обоснованностью использованных теоретических зависимостей, допущений и ограничений, корректностью поставленных задач и согласованностью результатов теоретических исследований с экспериментальными данными.

Основные результаты работы сформулированы в заключении диссертации и в разделах: Научная новизна, Научная значимость работы, Практическая значимость работы.

В целом все сформулированные тезисы достаточно хорошо аргументированы приведенными в диссертации результатами исследований и их анализом. Следует отметить, что в заключении кратко и четко выделены и описаны с аргументацией основные и частные выводы. На мой взгляд, следует выделить следующее:

1. Получена дополнительная информация о том, что в люминофорах на основе ИАГ:Се формируются комплексные дефекты – нанодефекты. Их существованием и структурой определяются свойства люминесценции. В пользу возможности существования нанодефектов свидетельствует слабая зависимость эффективности преобразования излучения возбуждения в люминесценцию (не более 10%) при существенном изменении технологии синтеза (большое различие компонентов состава, разные производители) и структуры синтезированных микрокристаллов. Люминофоры серий СДЛ 2700-4000 и YAG 01-06 различаются формой полос люминесценции и возбуждения, что хорошо укладывается в рамки представлений о том, что центр свечения, ион Се, находится в нанодефекте. Подтверждением существования комплексных дефектов является наличие большого количества собственных дефектов, что однозначно свидетельствует из представленных результатов.
2. Разработан алгоритм расчёта минимальных предельных значений потерь энергии излучения чипа при преобразовании энергии в люминесценцию для конкретных пар чип-люминофор. Методика расчетов проста, для их выполнения нужна только информация о спектрах люминесценции и возбуждения в цифровом виде. . Очевидно, внимание к этой методике будет расти по мере совершенствования СД, повышения внимания к качеству света (индексу цветопередачи).
3. Разработана методика и создан стенд для исследования температурной зависимости тушения люминесценции. На основе этой методики может быть выполнен большой круг исследований нагревания люминофоров при воздействии разных источников возбуждения. Такие исследования нужны не только для люминофоров, но и разного рода покрытий, которые подвергаются воздействию мощных потоков оптического излучения.

4 Экспериментально показано, что люминофор нагревается за счет потерь при преобразовании в люминесценцию энергии возбуждения излучением азотного лазера. При возбуждении излучением лазера температура люминофоров СДЛ 2700 и YAG 06 повышается на 14 – 17 градусов.

5. Установлено, что предельная остаточная интенсивность люминесценции зависит от состава ИАГ люминофора, и в частности, от содержания гадолиния. В люминофорах, содержащих большие Gd (СДЛ 2700, YAG 06) остаточная интенсивность люминесценции достигает величины 0,05...0,10 от исходной при температурах около 200°C, тогда как в люминофорах, не содержащих Gd, около 0.70 от исходной.

6. Предложена модель, описывающая температурное тушение люминесценции люминофоров, содержащих ионы гадолиния, входящие в структуру ИАГ при синтезе замещением ионов иттрия в решётке. Очевидно, изменение формы конфигурационных кривых больше в возбуждённом состоянии. Смещается при замещении ионов и положение минимума кривой в возбуждённом состоянии. Конфигурационные кривые для центра свечения, в ближайшем окружении которого есть или нет ион замещения, различаются формой и положением кривых в возбуждённом состоянии.

7. Показано, что физический предел световой отдачи в светодиоде с преобразованием спектра определяется потерями энергии при преобразовании. Предельные значения величины световой отдачи белого СД при возбуждении излучением чипа на 454 нм с исследованными люминофорами не могут быть больше 362 Лм/Вт, излучением чипа на 344 нм – не больше 303 Лм/Вт. Предельные значения величины световой отдачи СД зависят от вида спектра люминесценции люминофора. У СД “тёплого” света световая отдача всегда меньше, чем у СД “холодного” света.

8. Использование люминесцентных методов, люминофоров в качестве модельных для изучения природы процессов нагревания и оценок величин нагревания при оптическом воздействии представляется перспективным направлением.

Имеются замечания по работе:

1. В разделе 1.3.3. Теплоотвод указаны 3 типа теплопередачи. Для двух из них (теплопроводность, конвекция) приведены уравнения, для третьего-излучения не приведено. Почему?

2. В работе при характеристике выбранных люминофоров проведен комплекс исследований структурных и люминесцентных свойств. К сожалению, в диссертации результаты этих исследований описаны очень кратко и приведены только в качестве примеров. Результаты исследований обобщены в таблицах. Подробное описание комплексных исследований двух серий люминофоров и их

анализ могли бы быть полезными и очень нужными для развития представлений о процессах в ИАГ:Се люминофорах.

3. Нагревание люминофора при возбуждении оптическим излучением, в том числе и излучением азотного лазера, может быть не только за счет стоковых потерь. Нагревание может происходить и при поглощении на дефектах решетки, неконтролируемых входящих при синтезе других примесей. Почему такая возможность не рассматривается в работе?

4. В главе 3 (стр. 106-109) представлены результаты экспериментальных исследования зависимости от температуры люминофоров положения максимума полос и их полуширины, но отсутствуют зависимости интенсивности полос и светосуммы, определяющих физические процессы гашения интенсивности полос.

5. Отсутствует математическая зависимость интенсивности полос люминесценции от температуры (стр. 106-111), которая позволяет определить энергию активации и по ее величине получить информацию о физике процесса тушения.

6. Полученная зависимость потерь энергии для трех длин волн возбуждения (240, 340 и 460) нм люминофора при математической обработке могла бы в какой-то степени универсальной при определении энергетических потерь для люминофоров данного и других типов. Но такая обработка не проведена.

6. При достаточно грамотном оформлении диссертации существуют некоторые неточности. Например, в подписи к рисунку 3.12 написано: Кинетика времени затухания.....

7. В качестве пожелания хотелось бы видеть результаты исследования излучательной способности и ее зависимости от состава люминофоров для светодиодов при различной температуре.

Работа хорошо апробирована. Материалы исследований, изложенные в диссертации, опубликованы достаточно полно в 9 основных 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.

Аннотация полностью и точно отражает содержание диссертации и опубликованных работ.

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.

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

С учётом сказанного выше считаю, что диссертация **«Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию»**, является законченной научно-исследовательской работой, удовлетворяющей требованиям пункта 9 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.

Доктор физико – математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения

Михайлов Михаил Михайлович

20.05.2019 

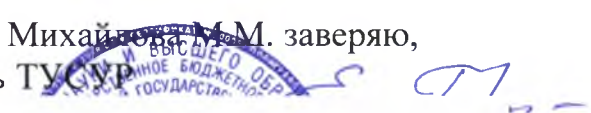
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники».

634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 40, тел. +7 (3822) 70-15-96,

E-mail: membrana2010@mail.ru

Подпись д.ф.-м.н. Михайлова М.М. заверяю,

Ученый секретарь ТУСУР



/Е.В. Прокопчук/