

Отзыв

Дополнительного члена диссертационного совета ТПУ ДС.ТПУ.03 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессора ОЭФ ИЯТШ, д.ф.-м.н. Тюрина Ю.И. на диссертацию Цзюй Янян «Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию», представленную на соискание ученой степени к.ф.-м.н по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Белые светодиоды со световой отдачей 120-150 Лм/Вт, в настоящее время становятся основными источниками света в системах индикации, подсветки, и т.д. Однако, наиболее важная область применения – создание на основе т.н. чипов (синих светодиодов InGaN/GaN) источников белого света, способных составить конкуренцию традиционным лампам накаливания, флуоресцентным и галогеновым лампам.

С точки зрения эффективности и стабильности, для белых светодиодов, перспективными являются люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), активированного трехвалентными ионами церия Ce^{3+} ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$). Они допускают управление полосой излучения в системе InGaN/GaN : YAG-Ce в диапазоне 525-585 нм и световой температурой в интервале 3000 - 6500 К.

Поскольку для люминофоров одной из актуальных проблем является проблема теплового тушения люминесценции и деградация люминофоров, то эффективность светоотдачи связки чип-люминофор при больших плотностях возбуждения будет существенно определяться процессами теплообмена в светодиоде и термостабильностью люминофора. Помимо разогрева люминофора непосредственно синим светодиодом, следует учесть разогрев за счет безызлучательных потерь энергии в люминофоре. Эта актуальная проблема, определения величины и скорости нагрева люминофора за счет безызлучательных потерь в белых светодиодах составила цель диссертационной работы Цзюй Янян.

С этой целью Цзюй Янян были:

- изучены люминофоры на основе YAG: Ce^{3+} , синтезированные в различных условиях;
- исследованы их структурные и люминесцентные характеристики;
- оценена минимальная предельная величина потерь энергии в люминофорах;
- исследованы кинетические параметры тушения люминофоров при нагревании и при воздействии лазерного излучения;

В работе сформулированы научные положения, выводы и рекомендации, кратко приведенные ниже:

Научные положения

1. Установлены особенности полос люминесценции YAG:Ce люминофоров серий СДЛ 2700 – 4000 и YAG 01 – 06, обусловленные различием их собственной дефектности.

2. Алгоритм и результаты расчётов стоксовых потерь энергии при преобразовании излучения для конкретных пар: чип – люминофор. Для «белых» светодиодов не менее 28% (возбуждение $\lambda_{\text{ex}}=460$ нм) и 40% ($\lambda_{\text{ex}}=340$ нм). Предельная светоотдача белого СД с люминофором YAG:Ce ($\lambda_{\text{ex}}=454$ нм) ≤ 362 Лм/Вт, ($\lambda_{\text{ex}}=344$ нм) – 303 Лм/Вт.

3. Конфигурационная модель температурного тушения люминесценции YAG:Ce³⁺. Вид конфигурационной кривой центра свечения в возбуждённом состоянии в YAG:Ce³⁺ определяется наличием иона замещения в окружении иона церия.

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

Основные выводы:

1. Тепловые потери определяются спектрами излучения чипа и люминофора. В светодиоде с чипом $\lambda_{\text{ex}}=460$ нм, для СДЛ и YAG люминофоров $\geq 27\%$ энергии уходит в тепло. Для чипов с $\lambda_{\text{ex}}=340$ нм, в тепло уходит $\geq 40\%$ энергии возбуждения (исследовано 139 люминофоров). При $\lambda_{\text{ex}}=240$ нм потери на нагрев люминофора достигают 49...56%
2. Потери энергии на преобразование спектра определяют физический предел световой отдачи светодиода. Предельные значения световой отдачи белого светодиода с люминофором на основе YAG:Ce при $\lambda_{\text{ex}}=454$ нм не превышают 362 Лм/Вт, при $\lambda_{\text{ex}}=344$ нм – не больше 303 Лм/Вт.
3. Установлена величина тушения люминесценции при 70–200 °С в люминофорах YAGG:Ce, содержащих гадолиний СДЛ 2700, YAG 01, YAG 06. При температуре 200 °С интенсивность люминесценции составляет 0,1...0,15 от исходной.
4. Различие в содержании кислорода от 49,43 до 58,26 ат% в исследованных люминофорах, свидетельствует о существовании высокой степени нестехиометрии в микрокристаллах, возможности формирования комплексов дефектов и нанодефектов.
5. В кинетике затухания люминесценции люминофоров СДЛ серии, при оптическом возбуждении, впервые выделен компонент с $\tau_1 \sim 1,5\text{--}4,0$ нс наряду с известным $\tau_2 \sim 60\text{--}68$ нс.

Практические рекомендации

1. Различие в содержании кислорода от 49,43 до 58,26 ат% в изученных эффективных люминофорах, говорит о высокой степени нестехиометрии в микрокристаллах.
2. Повышение температуры от 70 до 200 °С у исследованных люминофоров YAG:Ce смещает полосы люминесценции в длинноволновую область на 5–10%, увеличивает полуширину на 20–30%.
3. Предложена модель температурного тушения люминесценции люминофоров от содержания в них ионов гадолиния, заместивших при синтезе ионы иттрия. Конфигурационные кривые для центра свечения, в ближайшем окружении которого есть или нет иона замещения, различаются формой и положением кривых в возбуждённом состоянии.
6. Полуширина полос YAG люминофоров меньше, чем у СДЛ. Соответственно качество света СД с люминофорами СДЛ выше, индекс цветопередачи больше. У YAG люминофоров полоса спектра возбуждения в области 460 нм шире, чем у СДЛ. При использовании люминофора YAG требования к чипу, его спектру излучения снижаются.

7. В YAGG:Ce полоса излучения смещена относительно YAG:Ce с ~ 540 до ~580 нм в люминофорах СДЛ серии и с 540 до 560 нм в люминофорах YAG серии и не зависит от содержания Gd^{3+} в решётке. люминесценции При этом форма и полуширина полосы не меняются. Центры свечения в YAGG:Ce находятся в области, где ионы Y^{3+} полностью или почти полностью замещены ионами Gd^{3+} .

Эти положения, выводы и рекомендации подробно обоснованы значительным объемом проработанной научной литературы (Гл.1), сформулированными задачами и целями исследований (Выводы к Гл.1), продуманно проведенными экспериментами (Раздел2) на большом количестве выбранных светодиодах, люминофорах производства различных фирм (11) с проведением элементного анализа люминофоров, энергодисперсионного анализ при электронном возбуждении, рентгеноструктурного анализа люминофоров с различной морфологией и микроструктурой с использованием сканирующий электронный микроскопии (SEM), ассоциированных с ними чипах. Спектры фотолюминесценции образцов измерялись с помощью спектрометра FLS980, источником возбуждения служила ксеноновая лампа (250–1000 нм) (Глава3). Положения максимумов полос в люминофорах СДЛ серии приходятся на 545–585 нм, в YAG серии – на 537–561 нм. Это область люминесценции всех YAG:Ce люминофоров, обусловленной переходами в центрах свечения, которыми являются ионы церия. На эту область, от 520 до 590 нм приходятся максимумы полос люминесценции YAG:Ce люминофоров. Отмечено различие в ширине полос. В люминофорах СДЛ серии полуширины полос имеют величину 0,48–0,49 эВ, в люминофорах YAG серии – 0,37–0,40 эВ. Для составления общего представления о связи спектров люминесценции со спектрами возбуждения проведены исследования с использованием возможности их представления в 3D виде с использованием прибора FluoroMax-4, имеющего способность разрешения на 0,2 нм, с высокой чувствительностью (>6000: 1) и высокой точностью (длина волны: $\pm 0,5$ нм) (Глава 3). Интегральные спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) группы близких по составу люминофоров YAG:Ce3+ серии СДЛ измерялись при возбуждении импульсом потока электронов со средней энергией 250 кэВ, длительность импульса составляла 10 нс. В спектральном диапазоне 200–1100 нм оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048 осуществлялась регистрация интегральных спектров излучения ИКЛ. Время интегрирования составляло 100 мс.(Глава 3). Измерение энергетического выхода излучения осуществлялось с использованием калиброванного спектрофотометра AvaSpec-ULS3648 и интегрирующей сферы (Глава 3). Кинетики затухания люминесценции в люминофорах СДЛ были выполнены с использованием спектрометра FLS980. Импульсный светоизлучающий диод EPLED с полосой на 375 нм и шириной около 10 нм, длительностью импульса 750 пс, использовался в качестве источника возбуждения (Глава 3). В качестве источников возбуждения используются чипы, генерирующие излучения в области полос возбуждения YAG:Ce люминофоров на 340 и 460 нм. (Глава 4). Для оценки величины потерь энергии на нагревание люминофора при преобразовании спектра были измерены спектры излучения промышленных люминофоров и гетероструктуры InGaN/AlGaIn/GaN (Глава 4). Исследования кинетики нарастания температуры чипа проводилось с использованием пирометра. Для измерений кинетики роста температуры применялась портативная тепловизионная система NEC TH-9100 (Глава 4).

Зависимость спектров люминесценции от температуры исследована на люминофорах серий СДЛ (2700,3500 и 4000) и YAG (01-06). Измерения выполнялись с использованием специально созданного стенда. Интенсивность люминесценции регистрировалась спектрометром AvaSpec-3648 (Глава 5).

Для экспериментальной оценки приращения температуры частиц люминофора при преобразовании энергии возбуждения создан стенд (Глава 6). В качестве источника возбуждения использован азотный лазер NL 100. Мощность лазерного излучения определена с помощью измерителя мощности ИМО-2 (Глава 6).

Таким образом, выводы и рекомендации, сформулированные научные положения, кратко приведенные выше, являются обоснованными и новыми. Они базируются на высоком уровне представленного аналитического обзора, ясной и четкой постановке задачи и цели исследования, подкреплены использованием современного оборудования и экспериментальном решении поставленных вопросов. Глубокой продуманностью выбора исследуемых образцов и подходов в изучении морфологии, спектров, кинетических и теплофизических характеристик люминофоров белых светодиодов. Моделью явлений стоксовых потерь в системах чип-люминофор, обоснованием зависимости температурного тушения люминофоров от содержания в них ионов гадолиния, вида конфигурационных кривых центра свечения и положительными результатами их экспериментальной проверки.

По диссертации имеются замечания.

1. При обсуждении энергетической структуры иона Ce^{3+} в решетке иттрий алюминиевого граната рассматривается расщепление $5d^1$ и $4f^1$ уровней в кристаллическом поле, соответствующее симметрии D_2 объема кристалла (рис.1.24, 2.1). Вместе с тем микрокристаллический характер YAG- Ce^{3+} (рис.2.3,2.4) люминофора предполагает значительный вклад в общую совокупность процессов переноса энергии чип-люминофор и процессы поглощения и преобразования энергии в люминофоре поверхностных состояний с пониженной C_2 по сравнению с D_2 симметрией и другие типы электронно-колебательных переходов по сравнению с объемом. Возможно, стоило обсудить их вклад в общую совокупность излучательных и безызлучательных процессов при оценке предельной эффективности белых светодиодов.

2. В Гл.5 при обсуждении линейной зависимости положения максимума полосы люминесценции фосфоров СДЛ 2700 и YAG 06 от температуры (слово «максимума» в подписи к рис.5.3 и 5.4. пропущено) используется модель конфигурационных кривых. Смещение положения максимума полосы люминесценции объясняется увеличением среднего параметра (постоянной) решетки с температурой. Но не разъяснено, как связаны между собой средний параметр решетки и положение максимума полосы излучения, как и в каком приближении, мы получаем линейную зависимость положения максимума полосы люминесценции от температуры?

3. Диссертация написана понятным языком, хорошо оформлена. К сожалению, качество многих рисунков не высокое, часть заимствованных рисунков без ссылок на первоисточник (Гл.1), допускается путаница со шрифтами (латинский, кириллица).

Указанные замечания носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Цзюй Янян.

Основные материалы исследований, изложенные в диссертации, опубликованы в 9 статьях в журналах из списка рекомендованных ВАК и в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus, WOS.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 146 наименований. Работа содержит 156 страницы машинописного текста, 78 рисунков и 15 таблиц.

Диссертация Цзюй Янян представленную на соискание ученой степени к.ф.-м.н по специальности 01.04.07 –физика конденсированного состояния является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи «Нагревание светодиодных люминофоров при преобразовании энергии возбуждения в люминесценцию», имеющей значение для развития физики конденсированного состояния (физ-мат науки), а автор Цзюй Янян заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 –физика конденсированного состояния

Дополнительный член диссертационного совета ТПУ ДС.ТПУ.03:

Тюрин Юрий Иванович

Доктор физико-математических наук , Профессор , ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» , профессор отделения экспериментальной физики 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, tyurin@tpu.ru

Подпись профессора Тюрина Ю.И. заверяю, Ученый секретарь ТПУ

Ананьева О.А.