

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА И ЛЕГКОПЛАВКОГО СТЕКЛА

О.В. Урецкая^{1,@}, ассистент, Н.Е. Дробышевская³, старший научный сотрудник, Е.Н. Подденежный³, главный научный сотрудник, А.И. Кравченко², доцент, Т.Н. Савкова², аспирант

¹ Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

² Кафедра «Физика»

³ НИЛ технической керамики и наноматериалов

Гомельский государственный технический университет (ГГТУ) имени П.О. Сухого,
г. Гомель, 246746 Беларусь

[@]Автор для переписки, e-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

В работе описан способ получения наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, основанный на методе горения нитратных солей в присутствии органического топлива. Оптимизированы режимы синтеза, структурные и спектрально-люминесцентные характеристики порошков, обеспечивающие получение граната состава $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0.02–0.06$) с размером частиц 40–60 нм, удельной поверхностью 50 м²/г, сферической формы. На основе указанных порошков получены люминофорные толстопленочные покрытия на стеклянных подложках. Выявлена зависимость спектрально-люминесцентных характеристик покрытий от концентрации люминофора, природы и концентрации диффузно-рассевающего компонента – порошка кварцевого стекла. При возбуждении на длине волн $\lambda=440–460$ нм люминофорные покрытия демонстрируют наибольшую интенсивность люминесценции в диапазоне 500–700 нм. Покрытия на основе порошка YAG:Ce и низкоплавкого стекла использованы при получении удаленных преобразователей светодиодных осветительных приборов. Изготовлены образцы дискретных керамических удаленных преобразователей в виде толстопленочных покрытий на гладких и рифленых стеклянных подложках с концентрацией люминесцентных порошков до 30 мас.% и макеты светодиодных светильников белого цвета излучения.

Ключевые слова: люминофорные преобразователи, наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легкоплавкое стекло, спектры люминесценции люминофорных покрытий, светодиодный светильник.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PHOSPHOR COATING BASED ON NANOSTRUCTURED YTTRIUM-ALUMINUM GARNET AND LOW-MELTING GLASS

**O.V. Uretskaya[@], N.E. Drobyshevskaya, E.N Poddenezhny,
A.I. Kravchenko, T.N. Savkova**

Gomel State Technical University, Gomel, 246746 Belarus

[@]Corresponding author e-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

The thick-film phosphor coating on glass substrates based on nanostructured cerium doped yttrium-aluminum garnet powder and low melting glass was prepared. A new method of obtaining nanostructured powders of yttrium-aluminum garnet doped by cerium ions, based on the combustion method of nitrate salts in the presence of organic fuel is developed. The modes of synthesis, structural and spectral-luminescent characteristics of the nanostructured powders are optimized leading to garnet of chemical composition $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x = 0.02–0.06$) with the particles

size of 40–60 nm, spherical form, a specific surface of 50 m²/g. The luminous composition was prepared by mixing of components with isopropanol, further the slurry was casted on a glass substrate and dried up. The glass substrate with a covering was located in the muffle furnace, gradually heats up to temperature of 650°C and is maintained within 30-60 minutes, then slowly cooled with the furnace. Dependences of spectral-luminescent characteristics of coatings with respect to concentration of phosphor powders, nature and concentration of diffusing components of silica glass powders are revealed. At excitation on $\lambda=440\text{--}460$ nm phosphor coatings based on cerium doped yttrium-aluminum garnet with silica glass powder as filling agent demonstrate the highest luminescence intensity in the range of 500–700 nm. Model samples of discrete ceramic remote converters in the form of a thick-film covering deposited on smooth and grooved glass substrates, with concentration of the phosphor powders up to 30 mas.% are fabricated. Nanostructured phosphor coatings based on YAG:Ce powders and low-melting glass were used in construction of remote converters of light-emitting-diode lighting devices. The models of white light LED lamps were made using nanostructured phosphor coatings.

Keywords: phosphor coatings, spectral-luminescent characteristics, yttrium aluminum garnet, nanostructured powders of luminescent YAG, LED lamp.

Введение

В большинстве современных технологий получения светодиодов белого цвета готовый компаунд, в который входит люминофор, органическая основа (эпоксидная или силиконовая смола) и стабилизирующие добавки, наносят на поверхность кристалла и/или группы кристаллов с последующей термической либо фотоиндуцированной полимеризацией [1].

С целью повышения срока службы, снижения стоимости мощных светодиодных осветительных приборов, а также повышения однородности излучения и равномерности светового потока предлагается использование так называемых удаленных люминесцентных светопреобразователей (remote converter), т.е. люминесцентных материалов, вынесенных на определенное расстояние от светодиодного кристалла (чипа) или матрицы кристаллов. Сам светопреобразователь может быть изготовлен из керамики [2], стеклокерамики [3, 4], люминофорного полимерно-керамического композита, либо представлять собой люминофорное покрытие на прозрачной полимерной или стеклянной подложке [5]. Конструкция с удаленным преобразователем имеет ряд существенных преимуществ перед технологией нанесения люминофора непосредственно на поверхность чипа [6]. Среди них:

- высокая длительность службы за счет вынесения люминофорного слоя от нагреваемого проходящим током чипа, сравнимая с живучестью самого кристалла (до 100 тыс. ч непрерывной работы);
- конструкционное многообразие преобразователя: он может быть плоским, полусферическим, сферическим, любой другой желаемой формы;
- повышение к.п.д. (выигрыш до 30%) вынесенного преобразователя за счет его конструкционных особенностей.

Целью настоящей работы явилось создание высокоэффективных люминофорных преобразователей

энергии для светодиодных осветительных приборов в виде толстопленочных композитов на неорганической основе, нанесенных на прозрачные стеклянные подложки.

Экспериментальная часть

Люминофорные покрытия получали в НИЛ технической керамики и наноматериалов ГГТУ им. П.О. Сухого.

Для получения прекурсора использовали следующие реагенты: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации ХЧ, ТУ 6-09-4676-83 (Новосиб. з-д редких металлов, РФ); $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, квалификации ХЧ, ГОСТ 3757-75 (РЕАХИМ ООО НП, Беларусь); $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации ХЧ; ТУ 6-09-4081-84 (Новосиб. з-д редких металлов, РФ); сахароза (ТУ 9197-114-54904577-04); уксусная кислота квалификации ЧДА, CAS № 64-19-7 (Eurochemicals). Методика синтеза порошков включала смешение расчетных количеств нитратов иттрия, алюминия и церия с раствором сахарозы до состояния однородной смеси, термообработку при температуре 125°C в термостойком стакане, в сушильном шкафу. Полученный вспененный прекурсор подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 700–1200°C. В процессе горения с последующей термообработкой на воздухе формируются порошки иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, ярко-жёлтого цвета, с выходом твердой фазы порядка 90%. Порошки легко диспергируются в водо- и спиртосодержащих, а также гидрофобных (кремний-органические лаки) средах. Отметим, что применение в качестве горючего уксусной кислоты в тех же условиях приводит к получению более плотных порошков с крупнозернистой структурой, состоящих из сросшихся кристаллитов в виде агломератов с размерами 10–200 мкм и с насыпной плотностью $\rho = 200\text{--}250$ г/дм³ [7].

К легкоплавкому стеклу для получения покры-

тия предъявляются следующие требования:

- температура начала размягчения стекла в пределах 450–530°C;
- температура полного растекания при термообработке – не выше 600–650°C;
- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла должен быть близким к значению ТКЛР стеклянной подложки (в пределах $80 \div 100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$);
- химическая устойчивость не ниже 3-го класса.
- показатель преломления – не менее 1.6.

Исходя из выше приведенных требований, в качестве основы для люминофорной композиции использовали два вида легкоплавкого стекла:

- малосвинцовое состава (в мас. %): 33.8 B_2O_3 – 20.2 ZnO – 26.4 PbO – 10 CaO – 9.6 Na_2O ;
- стекло висмуто-боратной системы состава (в мас. %): 30 Bi_2O_3 – 35 B_2O_3 – 15 ZnO – 10 SiO_2 – 10 K_2O с температурой размягчения не более 600°C [8, 9].

Люминофорную композицию готовили смешением компонентов с изопропанолом, далее шликер наносили поливом на стеклянную подложку и высушивали. Стеклянную подложку с покрытием помещали в муфельную печь на керамическую подставку, постепенно нагревали до температуры 600°C и выдерживали при этой температуре в течение 30–60 мин, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Подложками для нанесения покрытий служили гладкие и рифленые стекла [10].

Для улучшения световых и спектрально-люминесцентных характеристик покрытий в состав шликера вводили диффузно-рассевающий компонент – порошок кварцевого стекла различного гранулометрического состава (средний размер частиц от 20 до 400 мкм).

Последовательность технологических операций приведена на рис. 1.

Тонкую структуру люминофорных покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega II LSH (Tescan).

Возбуждение люминесценции покрытий на ос-

нове YAG:Ce³⁺ производили в области полосы поглощения иона Ce³⁺, расположенной в синей области светодиодом LED-003W-07C-020-030LM-EL-P с длиной волны излучения в диапазоне 440–460 нм. Спектры люминесценции пересчитывали по спектру эталонного холодно-белого светодиода LED-003W-15C.

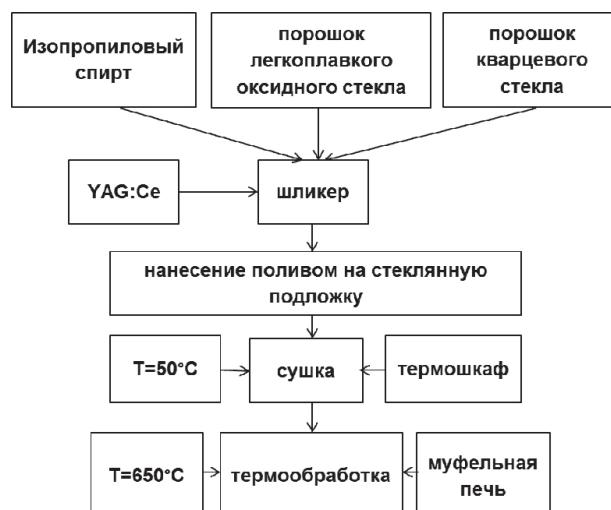


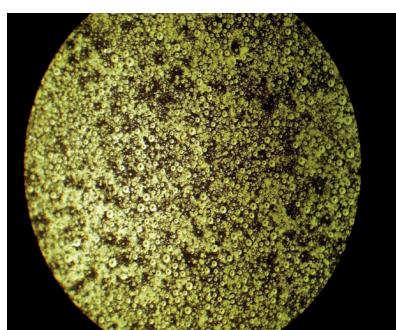
Рис. 1. Последовательность операций получения люминофорных покрытий.

Результаты и их обсуждение

Выполненные нами исследования показали, что использование метода горения нитратных солей обеспечивает получение порошков состава $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.02 \div 0.06$) в виде агломератов, состоящих из наночастиц с размерами 10–50 нм (nanostructured), ярко-жёлтого цвета, с насыпной плотностью $\rho = 12 \div 50 \text{ г/дм}^3$.

Установлено, что нанесение полученных nanostructured порошков на свинцово-боратные стекла приводит к получению неоднородных покрытий с многочисленными сквозными порами, а висмуто-боратные системы дают гладкие сплошные покрытия (рис. 2).

а



б



Рис. 2. Вид поверхности люминофорных покрытий в зависимости от состава легкоплавкого стекла:
а) покрытие на свинцово-боратном стекле [11]; б) люминофорное покрытие на стекле состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$ [12]. Увеличение 200x.

Стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$, характеризующиеся низкими температурами растекания, значениями ТКЛР, сопоставимыми с соответствующей величиной ТКЛР стеклянной подложки, и высоким показателем преломления, экологически более приемлемы, поэтому и были выбраны в качестве оптимальных стекол-матриц для изготовления светопреобразующих покрытий [9].

Измеренные спектры излучения люминофора имели широкую полосу в области 500–700 нм, что соответствовало переходам иона Ce^{3+} из состояния 5d на уровни 4f-оболочки с максимумом примерно при 550 нм (рис. 3).

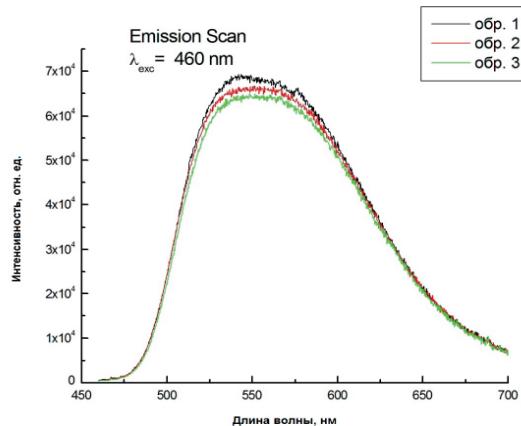


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов с разным количеством кварцевого порошка в составе покрытия: № 1 – 0.2 г; № 2 – 0.3 г; № 3 – 0.6 г.

Показано, что квантовый выход люминесценции зависит от размера частиц диффузно-рассеивающего компонента и от его количества. Так, с увеличением размеров частиц от 150 до 400 мкм квантовый выход люминесценции возрастает на 10–15% (рис. 4).

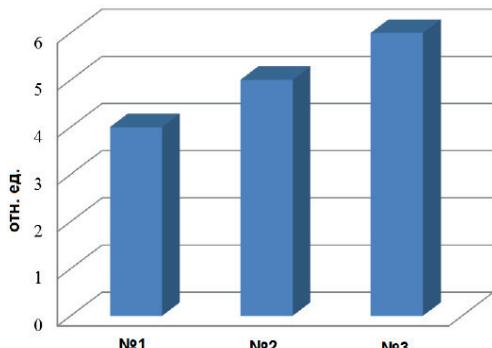


Рис. 4. Зависимость квантового выхода (энергии излучения) люминесценции от размера частиц кварцевого порошка: № 1 – 150 мкм, № 2 – 250 мкм, № 3 – 400 мкм.

Наибольшей интенсивностью люминесценции при возбуждении на длине волны $\lambda=440-460$ нм об-

ладают люминофорные покрытия, полученные с использованиемnanostructured порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, и с добавлением в качестве диффузно-рассеивающего компонента порошка кварцевого стекла в количестве 16.7 мас. % со средним размером частиц 400 мкм.

Эффективность переизлучения люминофорных покрытий зависит также от количества диффузно-рассеивающего компонента (рис. 5).

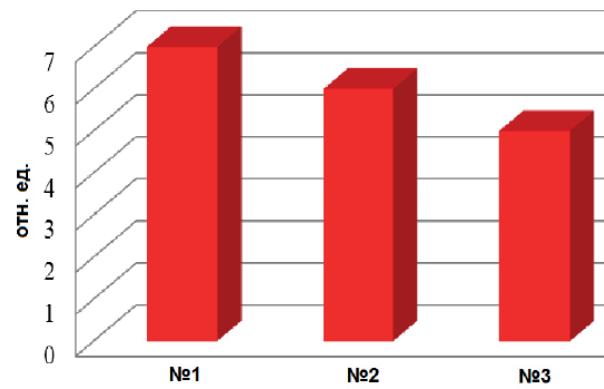


Рис. 5. Зависимость квантового выхода люминесценции от количества порошка кварцевого стекла: № 1 – 0.2 г, № 2 – 0.3 г, № 3 – 0.6 г.

Люминофорные покрытия на основе системы легкоплавкое стекло–гранат–кварцевый порошок были нанесены на гладкие и рифленые стеклянные подложки плоской и полусферической формы (рис. 6), и затем на основе таких удаленных фотолюминесцентных преобразователей излучения изготавлили макеты светодиодных светильников белого цвета излучения с оттенками от холодно-белого до теплого (рис. 7).

Предлагаемые конструкции светильников позволяют получить белый рассеянный свет при использовании светодиодов синего цвета излучения и плафона-рассеивателя, выполненного в виде дискретного светопрерабатывателя – стеклянной пластины с гладкой или рифленой с внутренней стороны поверхностью в форме углублений, заполненных композицией, состоящей из легкоплавкого стекла, диффузно-рассеивающего компонента и наполнителя – агломератов наноразмерных частиц люминофора. Удаление люминофора от нагретого кристалла светодиода в значительной степени уменьшает термическую деструкцию люминофора. Это увеличивает срок службы светильника и позволяет использовать более мощные светодиоды. Введение люминофорного покрытия только в углубления плафона в значительной степени уменьшает расход люминофора при сохранении равномерности светового потока светильника и однородности излучения.

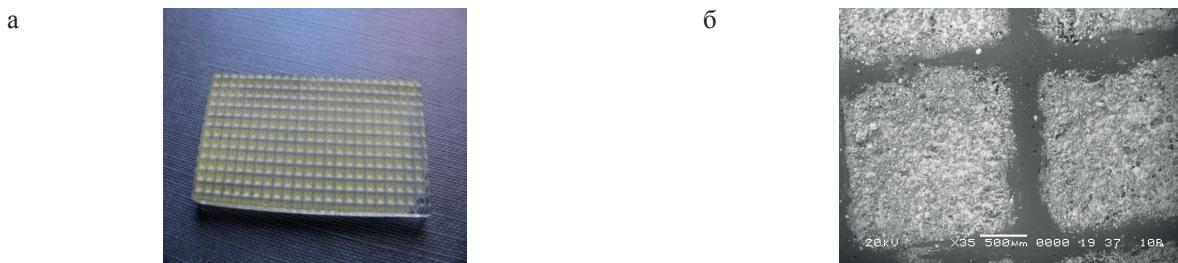


Рис. 6. Общий вид покрытия, нанесенного в углубления рифленой подложки:
а – светопреобразователь; б – РЭМ-изображение люминофорного покрытия.



Рис. 7. Макет светодиодного светильника с полу-
круглым фотolumинесцентным преобразователем
на стеклянной подложке.

Выводы

1. Получены и исследованы люминофорные толстопленочные покрытия на основеnanoструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, причем в качестве основы для люминофорной композиции использовано легкоплавкое стекло состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$, а в качестве диффузно-рассевающего компонента – порошок кварцевого стекла с размером частиц от 20 до 400 мкм.

2. Установлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции с максимумом при 550 нм и возбуждении на длине волны $\lambda = 440\text{--}460$ нм обладают люминофорные покрытия, полученные с добавлением в качестве диффузно-рассевающего компонента порошка кварцевого стекла со средним размером частиц 400 мкм в количестве 16.7 мас. %.

3. С использованием люминофорных покрытий на основе системы легкоплавкое стекло–гранат–кварцевый порошок, нанесенных на гладкие и рифленые стеклянные подложки плоской и полусферической формы, изготовлены макеты светодиодных светильников белого цвета излучения с оттенками от холодно-белого до теплого. Технология нанесения компаунда на плафон достаточно проста и совместима с промышленными методами нанесения компаундов и шликерного литья толстопленочных покрытий, используемыми на предприятиях светотехнической и приборостроительной промышленности.

Список литературы:

- Narendran N. // Photonics Spectra. 2006. V. 7. P. 58–62.
- Митрофанов А.В., Орловский В.Н., Холодилов В.И. // Светотехника. 2008. № 4. С. 51–53.
- Mueller G.O. Luminescent ceramic for a light emitting device: пат. 7361938 В2 США. № 10/861172; заявл. 03.06.2004; получ. 22.04.2008. 10 с.
- Fujita S., Sakamoto A., Tanabe S. // IEEE J. Select. Topics Quant. Electron. 2008. V. 14. P. 1387–1391.
- Ohara K., Makumoto S., Goto N. Luminous glass ceramics: пат. 6204211 США. № 09/585442; заявл. 02.06.2000; получ. 20.03.2001. 12 с.
- ChromaLit™ technology // Intematix [Электронный ресурс]. 2012. Режим доступа: <http://www.intematix.com/technology/chromalit-technology>. Дата доступа: 05.10.2012.
- Урецкая О.В., Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н., Добродей А.О. // Вестник Гомельского гос. техн. ун-та им. П.О. Сухого. 2013. № 3. С. 50–57.
- Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
- Бобкова Н.М., Трусова Е.Е., Подденежный Е.Н., Урецкая О.В., Колонтаева Т.В. // «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2014). Материалы IV Междунар. научной конференции. Минск, 7–10 октября 2014 г. Минск, 2014. С. 120–121.
- Бобкова Н. М. // Стекло и керамика. 2009. № 6. С. 12–15.
- Урецкая О.В., Дробышевская Н.Е., Гришкова Е.И., Подденежный Е.Н., Бобкова Н.М., Трусова Е.Е. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2012. Т. 17 № 1. С. 75–78.
- Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Урецкая О.В., Бобкова Н.М., Трусова Е.Е. Люминофорная композиция: пат. 18119 Респ. Беларусь. № а 20111620; заявл. 30.11.2011; опубл. 30.04.14, Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2014. № 2 (97). С. 116

References:

- Narendran N. // Photonics Spectra. 2006. V. 7. P. 58–62.
- Mitrofanov A.V., Orlovskij V.N., Kholodilov V.I. //

- Svetotekhnika (Lighting). 2008. № 4. P. 51–53.
3. Pat: 7361938 US: B2 № 10/861172; appl. 03.06.2004; Obt. 22.04.2008. 10 p. Mueller G.O. Luminescent ceramic for a light emitting device.
4. Fujita S., Sakamoto A., Tanabe S. // IEEE J. Select. Topics Quant. Electron. 2008. V. 14. P. 1387–1391.
5. Pat.; 6204211; US № 09/585442; appl. 02.06.2000; Obt. 20.03.2001. 12 p. Ohara K., Makumoto S., Goto N. Luminous glass ceramics.
6. ChromaLit™ technology // Intematix [Electronic resource]. 2012. Rezhim dostupa: <http://www.intematix.com/technology/chromalit-technology>. Date of access: 05.10.2012.
7. Ureckaya O.V., Drobyshevskaya N.E., Poddenezhnyj E.N., Dobrodej A.O. // Bull. of the Gomel state technical. Univ named P. O. Sukhoi. 2013. № 3. P. 50–57.
8. Zhreb V.P. Metastabil'nye sostoyaniya v oksidnykh vismutsoderzhashchikh sistemakh (Metastable States in bicontaining oxide systems). M.: MAKS Press, 2003. 162 p.
9. Bobkova N.M., Trusova E.E., Poddenezhnyj E.N., Ureckaya O.V., Kolontaeva T.V. // «Nanostruktururnye materialy – 2014: Belarus’ – Rossiya – Ukraina» (NANO-2014) («Nanostructured materials – 2014: Belarus – Russia – Ukraine»(NANO-2014)). Materialy IV Mezhdunar. nauchnoj konferencii (Abstracts of IV International scientific conference). Minsk, 7-10 october 2014 year. Minsk, 2014. P. 120–121.
10. Bobkova N. M. // Steklo i keramika (Glass and ceramics). 2009. № 6. P. 12–15.
11. Ureckaya O.V., Drobyshevskaya N.E., Grishkova E.I., Poddenezhnyj E.N., Bobkova N.M., Trusova E.E. // Materialy Tekhnologij. Instrumenty (Materials. Technology. Tools.). 2012. V. 17 № 1. P. 75–78.
12. Pat. 18119; Blr. № a 20111620, publ. 30.04.14, appl. 30.11.2011; Official bull. National center intellectual property 2014. № 2 (97). P. 116: Drobyshevskaya N.E., Poddenezhnyj E.N., Bojko A.A., Ureckaya O.V., Bobkova N.M., Trusova E.E. Lyuminofornaya kompoziciya (The phosphor composition).