

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СВІТЛОДІОДІВ З ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМ ПОКРИТТЯМ НА ОСНОВІ
ФОСФАТО-ВОЛЬФРАМАТНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ**

В. П. Чорній, кандидат фізико-математичних наук, старший викладач

В. В. Бойко, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Національний університет біоресурсів та природокористування України

*С. Г. Неділько, доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник*

М. С. Слободяник, доктор хімічних наук, професор

К. В. Тереміленко, кандидат хімічних наук, доцент

В. П. Щербацький, провідний інженер

В. О. Зозуля, аспірантка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

E-mail: vchornii@gmail.com

Анотація. Нині світлодіодні (СД) лампи є енергоефективними світловипромінюючими пристроями, спектр свічення яких може бути скорегований відповідно до конкретної практичної задачі. Однією з важливих характеристик є стабільність інтенсивності випромінювання в процесі роботи таких пристроїв. Актуальною задачею є розробка люмінесцентних покриттів для білих світлодіодів на основі стекол та склокерамік, адже вони, порівняно з полімерами, є більш стійкими до дії високих температур та потужних світлових потоків.

Метою дослідження було з'ясувати вплив температури на інтенсивність та спектральний склад випромінювання комбінованої системи «УФ світлодіод + люмінесцентна склокераміка» (СД+ЛКС) та порівняти одержані дані із температурними залежностями таких характеристик для комерційних світлодіодів білого світла.

У цій роботі досліджено зміну інтенсивності та спектра випромінювання модельної комбінованої системи «УФ світлодіод + склокераміка» при нагріванні до 105 °С. Одержані результати було проаналізовано разом із залежністю інтенсивності свічення комерційного білого СД від температури. Спектри свічення комбінованої системи містять вузькі піки люмінесценції, які пов'язані з випромінювальними переходами в іонах європію, а також широкі смуги, які пов'язані із випромінюванням УФ СД та люмінесценції скляної матриці. Положення смуги випромінювання дещо зміщується в довгохвильовий бік, як для комерційних УФ СД, так і для модельних комбінованих систем. З'ясовано, що в температурному

діапазоні 50 – 105 °С температурна стабільність модельних «білих» джерел світла, де покриття виготовлено на основі фосфато-вольфраматної склокераміки, є вищою за відповідну характеристику комерційних білих світлодіодів.

Ключові слова: *фотолюмінесценція, склокераміка, світлодіод, європій*

Актуальність. Питання енергоефективності та енергозбереження є ключовими для сучасної техніки. Зважаючи на те, що значна кількість електроенергії витрачається на освітлення, розробка ефективних джерел випромінювання є важливою технічною задачею. Нині світлодіодні (СД) лампи є найбільш ефективними світловипромінюючими пристроями, спектр свічення яких може бути скорегований відповідно до конкретної практичної задачі. Це може бути як «холодне», так і «тепле» біле випромінювання для освітлення офісних та житлових приміщень, так і випромінювання з максимумами в синій та червоній спектральних областях, більш привабливе для застосування в оранжереях та теплицях. Однією з важливих характеристик є стабільність інтенсивності випромінювання в процесі роботи пристрою. Для потужних світлодіодів характерним явищем є їх помітне нагрівання, яке пов'язане з перетворенням частини електроенергії в тепло. Переважна більшість сучасних комерційних світлодіодів базується на напівпровідникових гетероструктурах (чіпах) з випромінюванням в ультрафіолетовій (УФ) або синій спектральних ділянках. Для корегування спектра випромінювання такого чіпу на нього наносять люмінесцентний конвертер – порошковий люмінофор, здатний частково поглинати свічення чіпу та випромінювати у видимому діапазоні. Нанесення люмінофору на чіп здійснюється з допомогою полімеру (наприклад, силікон), в якому «розчиняють» порошок, і власне» погіршення оптичних властивостей цього полімеру при нагріванні змінює як спектр випромінювання, так і енергоефективність світлодіода. Тому актуальною задачею є розробка люмінесцентних покриттів для білих СД на основі стекол та склокерамік, адже вони, порівняно з полімерами, є більш стійкими до дії високих температур та потужних світлових потоків. У цій роботі досліджено залежність інтенсивності та спектра випромінювання системи «УФ світлодіод + склокераміка» від температури в діапазоні від 20 до 105 °С. Одержані дані порівнюються із відповідними залежностями для комерційного білого СД.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Синтез та дослідження люмінесцентних стекол та склокерамік привертає значну увагу науковців. Нині розроблено різноманітні методи одержання склокерамік, серед яких найбільш перспективними вважаються методи кристалізації скла, низькотемпературного співвідпалу та золь-гельний синтез [1]. Стосовно матеріалів можна зазначити, що завдяки невисоким температурам одержання, цікавими є системи, які містять оксиди молібдену, вольфраму та/або ванадію. Наявність в таких стеклах та склокераміках молекулярних аніонів MoO_4 , WO_4 , WO_6 та VO_4 забезпечує ефективне поглинання світла в УФ та синій спектральних ділянках. У той же час прозорість в області випромінювання люмінофора становить $\sim 80\%$ [2], що є недоліком. Фосфатні та силікатні стекла мають гарну прозорість в видимій області, однак температури їх одержання є суттєво вищими. З погляду люмінесцентних характеристик гарними склом та склокерамікою є такі, що містять іони бісмуту та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) [2,3]. Комбіновані склоутворюючі системи, що містять фосфатні та вольфраматні молекулярні аніони, наразі практично залишаються не дослідженими і це, переважно, стекла на основі свинцю [4, 5]. У нашій роботі використовується склокераміка на основі скла $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, яка має гарні оптичні властивості, а спосіб її одержання є досить простим [6].

Мета дослідження – з'ясувати вплив температури на інтенсивність та спектральний склад випромінювання комбінованої системи «УФ світлодіод + люмінесцентна склокераміка» (СД+ЛКС) та порівняти одержані дані із температурними залежностями таких характеристик для комерційних світлодіодів білого світла.

Матеріали і методи дослідження. Для тестових досліджень застосовано промислові УФ світлодіоди $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}/\text{GaInN}$ марки TW-UV365P1WE10, виготовлені методом MOCVD на сапфіровій підкладці з максимумом довжини хвилі випромінювання (за даними виробника) $\lambda = 365$ нм, електричною потужністю $P_{\text{ел}} \approx 1$ Вт та площею структури 1 мм^2 . Структура таких світлодіодів містить n -область легованого Si, p -область Mg та квантову яму – шар $\text{In}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{N}$ з товщиною близько $30 \text{ \AA}$. Детально зі структурою СД такого типу можна ознайомитися в роботі

[7]. Як люмінесцентне покриття (ЛСК) було використано скло $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ леговане 5 мол. % Eu_2O_3 , яке, по суті, є прозорою склокерамікою з невеликим вмістом кристалічної компоненти. Процедура одержання вихідних стекол такого складу та їх характеристика методами інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та дифракції рентгенівських променів детально описана в нашій попередній роботі [6]. Для порівняння проведено також дослідження теплової стабільності комерційного «білого» світлодіода, в якого покриття виготовлено із силікону, інкорпорованого порошком «жовтого» люмінофору – $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$.

Оскільки спектри та інтенсивність випромінювання комерційних СД залежать від струму, що проходить через пристрій, то для їх живлення використовувалося стабілізоване джерело струму. При вимірюваннях температурної залежності спектрів та інтенсивності випромінювання комбінованих систем «СД+ЛКС» величина струму складала 257 мА. У інтервалі температур 21 – 105 °С струм через такий «білий» світлодіод зростав від 104 мА до значення 113 мА. Спектри випромінювання зазначених джерел світла вимірювалися за допомогою спектрометра ДМР-4 із фотопомножувачем ФЕП-106.

Результати дослідження та їх обговорення. На рис. 1 наведено спектри випромінювання комерційного «білого» СД, одержані при різних його температурах. Для зручності аналізу спектри зміщено вздовж вертикальної осі.

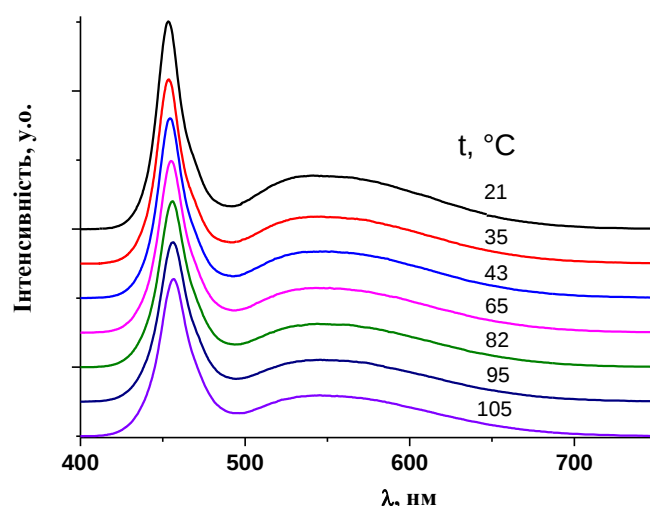


Рис. 1. Спектри випромінювання комерційного «білого» світлодіода (температуру пристрою зазначено біля спектрів).

Як бачимо, в видимій області є дві смуги випромінювання: смуга в діапазоні 420 – 480 нм, що пов'язана з електролюмінесценцією безпосередньо СД, та смуга в діапазоні 450 – 750 нм, що відповідає люмінесценції конвертера – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Саме суперпозиція цих двох смуг і дає білий, на око, колір випромінювання. При зростанні температури від 21 до 105 °С форма смуг змінюється слабо, в той же час має місце зниження інтенсивності обох смуг.

Детальний аналіз спектрів показує, що з підвищенням температури смуга електролюмінесценції зміщується в довгохвильовий бік, а її інтенсивність падає (рис. 2).

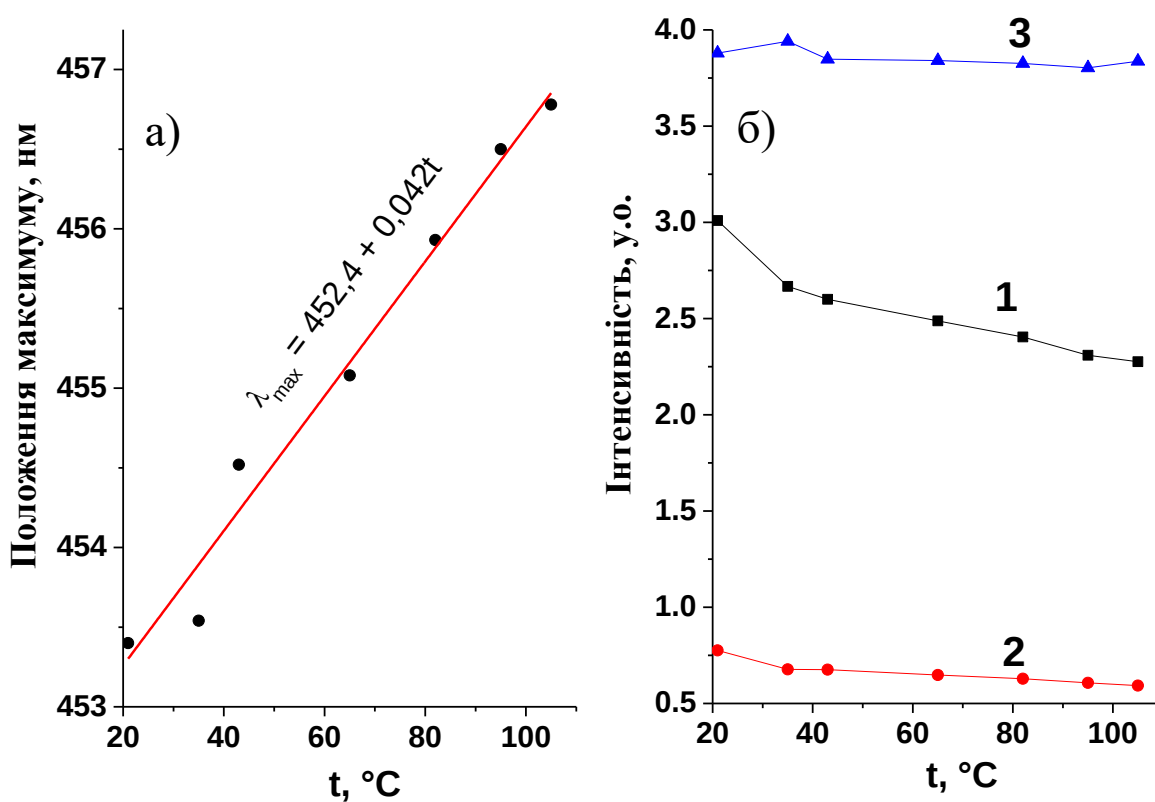


Рис. 2. *а* – Положення максимуму короткохвильової смуги в спектрах свічення «білого» СД в залежності від температури; *б* – залежність від температури пікової інтенсивності короткохвильової (1) та довгохвильової смуг (2) випромінювання та їх відношення (3)

Зміщення максимуму цієї смуги в діапазоні температур 21 – 105 °С є близьким до лінійного і складає близько 3,5 нм (рис. 2, *а*). Щодо довгохвильової смуги, то її інтенсивність також дещо зменшується при зростанні температури. При цьому

відношення пікових інтенсивностей короткохвильової та довгохвильової компонент випромінювання комерційного СД залишаються практично незмінними в діапазоні температур 21 – 105 °С (крива 3 на рис. 2, б). Це, в свою чергу, вказує на відсутність зміни кольору свічення СД при його короткочасному нагріванні. Оскільки форма смуг комерційного світлодіода залишається незмінною, то відношення пікових інтенсивностей повинно мати ту ж зміну з температурою, що і відношення інтегральних інтенсивностей під смугами.

Такого ж типу тестові вимірювання впливу температури на характеристики свічення було виконано і для модельного «білого» СД, виготовленого нами. Відповідні спектри випромінювання модельного СД в усьому діапазоні можна бачити на рис. 3.

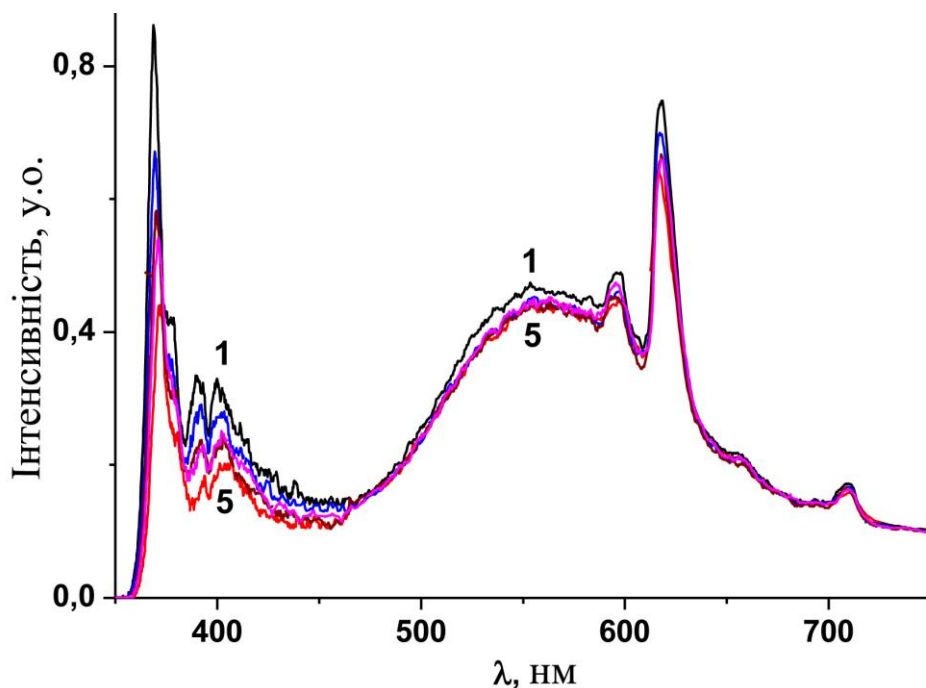


Рис. 3. Спектри випромінювання комбінованої системи «СД+ЛКС» при температурах від 22 (1) до 96 °С (5)

Як і для випадку комерційного «білого» СД, тут спостерігається дві смуги випромінювання: короткохвильова – в діапазоні 350 – 450 нм та довгохвильова – в діапазоні 465 - 750 нм. Обидві смуги є складнішими за структурою, якщо порівнювати із комерційним «білим» СД. Неважко зрозуміти, що спектральні деталі,

спостережені в діапазоні 360 – 460 нм, обумовлено особливостями поглинання УФ свічення базового СД в склокерамічному покритті. У першу чергу це поглинання обумовлено $f-f$ переходами в РЗЕ іонах Eu^{3+} . Вузькі лінії в спектрі довгохвильової смуги на рис. 3, навпаки, обумовлено радіаційними $f-f$ переходами в РЗЕ іонах Eu^{3+} . Широку ж смугу люмінесценції в діапазоні 465 - 750 нм обумовлено люмінесценцією скляної матриці.

Подібно до випадку комерційного «білого» СД, смуга свічення базового СД зазнає довгохвильового зміщення, а її інтенсивність зменшується при підвищенні температури (рис. 4).

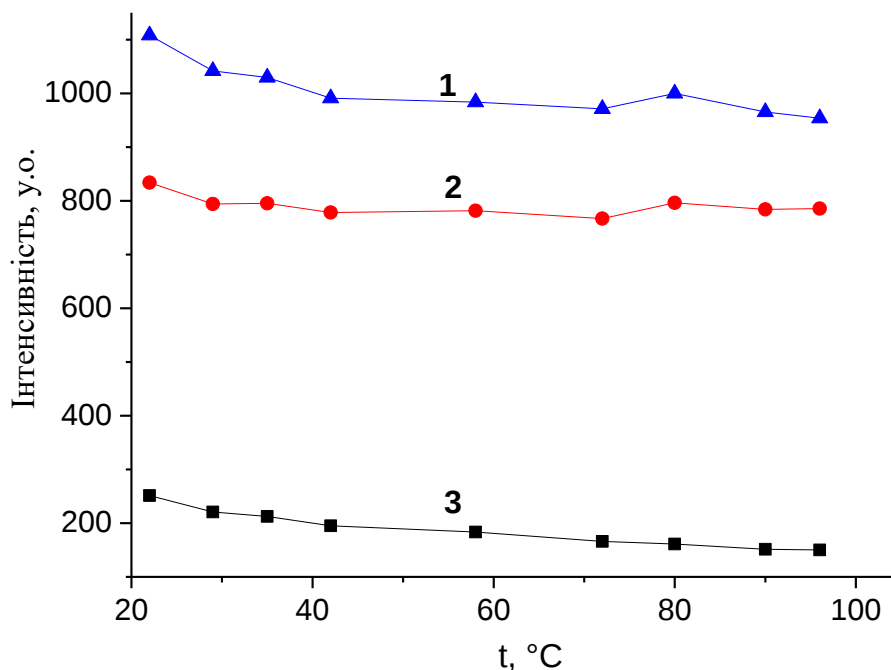


Рис. 4. Температурна залежність інтенсивності випромінювання комбінованої системи «СВД+ ЛКС»:

1 – інтегральна за спектром, 2 – область випромінювання покриття ЛКС (465 – 750 нм), 3 – область випромінювання базового світлодіода (350 – 450 нм)

На відміну від спектрів комерційного «білого» СД, тут оцінювання впливу температури на випромінювання комбінованої системи «СД+ЛКС» ми виконуємо з урахування інтегральної за спектром інтенсивності випромінювання на двох, згаданих вище, ділянках спектра (350 - 450 та 465 – 750 нм), а також у повному спектральному діапазоні 350 – 750 нм. Легко бачити, що як і у випадку

комерційного СД інтенсивність випромінювання базового СД (діапазон 350 – 450 нм) помітно зменшується із підвищенням температури (рис. 4, крива 3). Разом із тим, спостерігається і відмінність, яка полягає в тому, що інтенсивність свічення виготовленого нами покриття (рис. 4, крива 2) зменшується повільніше, ніж інтенсивність свічення базового СД. Останнє є перевагою покриття, виконаного нами на основі оксидного скла, порівняно із покриттям, виготовленим на основі полімерної матриці (комерційний «білий» світлодіод).

Цей висновок підтверджується наведеними нижче нормованими температурними залежностями інтегральної інтенсивності випромінювання комерційного «білого» СД та розробленої нами системи (рис. 5). Очевидною перевагою розробленої нами системи, як це впливає із рис. 5, є те, що, для температур вищих за 50 °С, інтенсивність свічення нашої системи із підвищенням температури зменшується помітно повільніше, ніж для випадку комерційного «білого» СД (4 % різниці в точках з найвищою температурою).

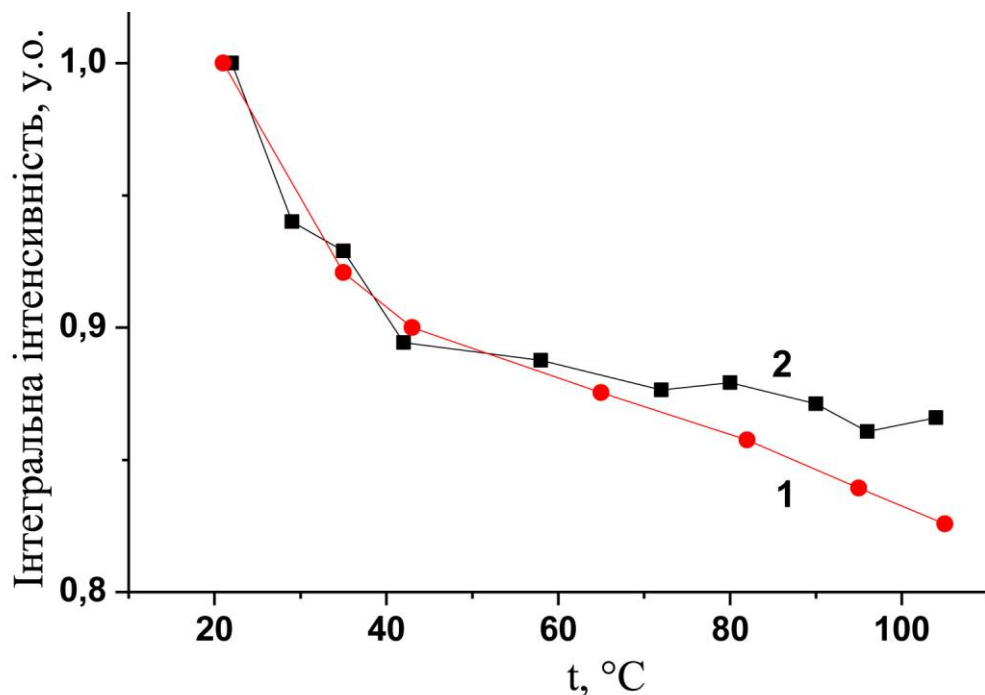


Рис. 5. Нормовані залежності від температури інтегральної за спектром інтенсивності випромінювання комерційного СД (1) та комбінованої системи «СД+ЛКС» (2)

Слід зазначити, що ми використовували не дуже потужні світлодіоди (~ 1 Вт), і розігрівання досліджених систем відбувалося не за рахунок внутрішнього тепла, що виділяється внаслідок проходження струму, а за рахунок зовнішнього нагрівання. Ця обставина може зменшити прояв теплових ефектів. Підтвердженням цього міркування є той факт, що різниця в нормованій інтенсивності зростає втричі ($\sim 12\%$), якщо досліджені джерела витримувати при температурі $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом однієї години. Отже, для одержання більш коректних результатів з описаного питання слід провести додаткові експерименти з використанням потужних світлодіодних джерел світла.

Висновки і перспективи. Розроблені склокераміки можуть розглядатися як потенційний матеріал для заміщення люмінесцентних конвертерів світла на основі силікону в потужних білих світлодіодах. Зокрема, тестові дослідження впливу температури на характеристики випромінювання показали, що температурна стабільність модельних «білих» джерел світла є вищою за відповідну характеристику комерційних білих світлодіодів.

Список використаних джерел

1. Chen D., Xiang W., Liang X., et al. Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes. A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. Vol. 35, № 3. P. 859-869.
2. Чорній В., Бойко В., Панько О., та ін. Ві-вмісна молібдатна склокераміка як люмінесцентне покриття для створення білих світлодіодів. *Енергетика та автоматика*. 2019. №. 6. С. 122-132.
3. Jha K., Jayasimhadri M. Structural and emission properties of Eu^{3+} -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 100. №. 4. P. 1402-1411.
4. Koudelka L Rösslerová I., Černošek Z., Mošner P. Structure and properties of lead tungstate phosphate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2012. Vol. 53. №. 3. P. 86-92.
5. Poirier G., Nalin M., Cescato L., et al. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material? *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125. №. 16. P. 161101
6. Терещенко К. В., Зозуля В. О., Чорній В. П., та ін. Вплив концентрації ванадію (V) на будову скла $\text{K}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{WO}_3—\text{V}_2\text{O}_5$. *Доповіді НАН України*. 2021. №. 3. С. 72-77.

7. AlGaIn-InGaIn-GaIn near ultraviolet light emitting diode / L. Dimitroenco, J. Grube, P. Kulis [et al.]. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. 2008. Vol. 45. P. 25-32.

References

1. Chen, D., Xiang, W., Liang, X., Zhong, J., Yu, H., Ding, M., ... Ji, Z. (2015). Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes. A review. Journal of the European Ceramic Society, 35(3), 859-869. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.002
2. Chornii, V., Boyko, V., Pan'ko, O., Nedilko, S., Slobodyanik, M., Terebilenko, K., Scherbatskyi, V. (2019). Bi-containing molybdate glass-ceramics as luminescent coating for elaboration of white light emitting diodes. Energy and Automation, 6, 122-132. doi: 10.31548/energiya2019.06.122
3. Jha, K., Jayasimhadri, M. (2017). Structural and emission properties of Eu^{3+} -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications. Journal of the American Ceramic Society, 100(4), 1402-1411. doi: 10.1111/jace.14668
4. Koudelka, L., Rösslerová, I., Černošek, Z., Mošner, P. (2012). Structure and properties of lead tungstate phosphate glasses. Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B, 53(3), 86-92.
5. Poirier, G., Nalin, M., Cescato, L., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. (2006). Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material?. The Journal of chemical physics, 125(16), 161101. doi: 10.1063/1.2364476
6. Terebilenko, K. V., Zozulya, V. O., Chornii, V. P., Nedilko, S. G., Slobodyanik, M. S. (2021). Influence of the vanadium(V) concentration on the structure of $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glasses. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 3, 72-77. doi: 10.15407/dopovidi2021.03.072
7. Dimitroenco, L., Grube, J., Kulis, P., Marcins, G., Polyakov, B., Sarakovskis, A., ... Tale, I. (2008). AlGaIn-InGaIn-GaIn near ultraviolet light emitting diode. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 45(4), 25-32. doi: 10.2478/v10047-008-0017-3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОДИОДОВ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ФОСФАТО-ВОЛЬФРАМАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

***В. П. Чорний, В. В. Бойко, С. Г. Неделько, Н. С. Слободяник,
К. В. Теребиленко, В. П. Щербацкий, В. О. Зозуля***

Аннотация. На сегодня светодиодные (СД) лампы являются наиболее энергоэффективными светоизлучающими устройствами, спектр свечения которых может быть скорректирован в соответствии с конкретной практической задачей. Одной из важных характеристик является стабильность интенсивности излучения в процессе работы таких устройств. Актуальной задачей является разработка люминесцентных покрытий для белых светодиодов на основе стекол и стеклокерамики, ведь они, по сравнению с полимерами, являются более устойчивыми к воздействию высоких температур и мощных световых потоков

Целью исследования было выяснить влияние температуры на интенсивность и спектральный состав излучения комбинированной системы УФ светодиод +

люминесцентная стеклокерамика (СД+ЛКС) и сравнить полученные данные с температурными зависимостями таких характеристик для коммерческих светодиодов белого света.

В этой работе исследованы изменение интенсивности и спектра излучения модельной комбинированной системы «УФ светодиод + стеклокерамика» при нагревании до 105 °С. Полученные результаты проанализированы вместе с зависимостями интенсивности свечения коммерческого «белого» СД от температуры. Спектры излучения комбинированной системы содержат узкие пики люминесценции, связанные с переходами в ионах европия, а также широкие полосы, которые относятся к излучению чипа СД и люминесценции стеклянной матрицы. При нагревании положение полосы излучения чипа несколько смещается в длинноволновую сторону, как для коммерческих СД, так и для модельных комбинированных систем. Установлено, что в температурном диапазоне 50 - 105 °С температурная стабильность модельных «белых» источников света на основе фосфато-вольфраматной стеклокерамики является выше, чем соответствующей характеристики коммерческих белых светодиодов.

Ключевые слова: *фотолюминесценция, стеклокерамика, светодиод, европий*

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF LEDS WITH A LUMINESCENT COATING BASED ON PHOSPHATE-TUNGSTANE GLASS-CERAMICS

V. Chornii, V. Boyko, S. Nedilko, M. Slobodyanik, K. Terebilenko, V. Scherbatskyi, O. Zozulya

Abstract. Nowadays, the light-emitting diode (LED) lamps are the most energy-efficient light-emitting devices, the emission spectrum of which can be adjusted in accordance with a specific practical task. One of the important characteristics is the stability of the emission intensity during the operation of such devices. An urgent task is the development of luminescent coatings for white LEDs based on glasses and glass ceramics, because, in comparison with polymers, they are more resistant to high temperatures and powerful light fluxes.

The aim of the study was to determine the effect of temperature on the intensity and spectral composition of radiation of the combined system "UV LED + Fluorescent Glass Ceramics" (SD + LCS) and to compare the obtained data with temperature dependences of such characteristics for commercial white LEDs.

In this work, the change in the intensity and spectrum of the light emission of the model combined system "UV LED + glass ceramics" when heated up to 105 °C was studied. The results obtained were analyzed together with the dependences of the luminescence intensity on temperature for a commercial white LED. The emission spectra of the combined system contain both narrow luminescence peaks associated with transitions in europium ions and broad bands related with the emission from the LED chip and the luminescence of the glass host. When heated, the position of the emission band of the chip is slightly shifted to the long-wavelength side, both for commercial LEDs and for model combined systems. It was also found that the temperature stability of model "white" light sources based on phosphate-tungstate glass ceramics is higher than the

corresponding characteristic of commercial white LEDs in the temperature range of 50 - 105 °C.

Key words: *photoluminescence, glass-ceramics, light emitting diode, europium*