

02

## Исследование микроструктуры люминофоров для лазерных осветительных устройств

© С.М. Зуев, А.В. Кретушев

МИРЭА — Российский технологический университет,  
119454 Москва, Россия

e-mail: sergei\_zuev@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2023 г.

В окончательной редакции 14.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Представлено краткое описание люминофоров различных производителей, которые можно применять в осветительных устройствах с лазерной инжекцией в диапазоне 400–480 nm. Дана оценка их энергетического выхода и инерционности. Описана необходимость исследования различного типа видов люминесценции для оптимизации характеристик люминофорных осветительных устройств. Известно, что от качества люминофора зависят оптические характеристики лазерных осветительных устройств. Однако на данный момент отсутствуют отработанные методики исследования люминофоров на соответствие требованиям по яркости, световому потоку, термической деградации. Одним из таких методов может стать микроскопия, которая позволяет исследовать микроструктуру образцов. В работе рассматривается метод определения геометрических и оптических параметров отдельных частиц люминофоров, используемых для лазерных осветительных устройств при помощи микроскопии. На примере мелкодисперсной суспензии люминофоров получены изображения и определены некоторые оптические параметры отдельных частиц диаметрами от 40 до 150 nm. Проведенные исследования демонстрируют высокое разрешение метода микроскопии, который может быть использован для визуализации частиц люминофора.

**Ключевые слова:** люминофор, энергоэффективность, микроскопия, осветительное устройство, оптико-электронные приборы и системы.

DOI: 10.21883/OS.2023.03.55387.4616-22

В настоящее время светотехника переживает бум технологий, схемных решений, конструкций и новых идей в этой области. Наконец-то более чем через сто лет после изобретения лампочки накаливания и в этой области намечился прорыв, когда появились разрядные источники света, затем люминесцентные, светодиодные и, наконец, лазерные светильники. Во всех перечисленных типах источников света немалую роль играют люминофоры, при помощи которых реализуются самые невероятные проекты осветительных устройств. В связи с этим целью настоящей работы является исследование и описание физико-химических характеристик люминофорных систем, которые могут быть использованы в современных осветительных устройствах, а также технологических процессов их получения [1].

Как известно, люминофорами называются вещества, способные излучать свет под действием различного рода возбуждений. Эти вещества могут быть в газообразном, жидком или твердом состояниях. Твердые люминесцентные вещества составляют самую многочисленную группу веществ, используемых для получения люминесцентного излучения. Выделяют основные характеристики люминофоров: энергетический и квантовый выходы, спектры возбуждения и излучения, инерционность, стабильность, вакуумные свойства и стоимость. Отношение энергии люминесценции к поглощённой энергии возбуждения называется энергетическим выходом [2]. В виду

неизбежных потерь энергетический выход всегда меньше единицы. Отношение числа квантов люминесценции к числу поглощенных квантов, возбужденных излучением, называется квантовым выходом. Эта величина может быть меньше 1, равна или больше 1.

Спектр возбуждения определяется диапазоном длин волн, поглощаемых люминофором и вызывающих его сечение, а спектр излучения — диапазоном длин волн, излучаемых люминофором. Спектральным составом излучения определяется цвет свечения люминофора [3].

Под инерционностью люминофора подразумевается время, в течение которого он приобретает нормальную яркость после начала возбуждения или в течение которого люминофор перестает светиться после прекращения его возбуждения. Стабильность люминофора выражается в сохранении им своих основных светотехнических свойств на заданном уровне в течение определенного времени [4].

Активаторы во многих люминофорах являются той обязательной компонентой, которая определяет люминесценцию вещества, его цветность и т.д. В качестве активизирующего вещества используют медь, серебро, марганец, сурьму, титан и др. Иногда применяют не один активатор, а два или три. Место введения его в кристаллическую решетку основного вещества является центром люминесцентного излучения [5]. Активатор вводят в количестве тысячных и десятитысячных

**Таблица 1.** Виды люминесценции по типу возбуждения и по типу свечения

Название	Вид поглощенной энергии	Тип свечения
Фотолюминесценция	Электромагнитное излучение (УФ и видимый свет)	Быстрозатухающее
Рентгенолюминесценция	Электромагнитное излучение (рентгеновское)	Длительное
Катодолюминесценция	Кинетическая энергия электронов	Быстрозатухающее
Электролюминесценция	Энергия электрического поля	Быстрозатухающее
Хемилюминесценция	Энергия химической реакции	Длительное
Биолюминесценция	Энергия биохимической реакции	Длительное
Триболлюминесценция	Механическая энергия трения	Быстрозатухающее
Термоллюминесценция	Температурная энергия	Длительное

**Таблица 2.** Основные характеристики люминофора ЛСИД-560 (по данным производителя)

Наименование показателя	Норма	Значения
Внешний вид	Мелкодисперсионный порошок светло-жёлтого цвета*	Мелкодисперсионный порошок светло-жёлтого цвета*.
Характерный запах	Отсутствует	Отсутствует
Длина волны максимума спектра люминесценции в видимой области спектра, nm, при $\lambda_{max,ex} = 450\text{ nm}$	$550 \pm 10$	552
Длина волны главного максимума возбуждения люминесценции в видимой области спектра, nm	$450 \pm 10$	450
Яркость относительно стандартного образца, %, не менее	90	98
Средний размер частиц, $\mu\text{m}$	Факультативно	6,2
Термостойкость, °C, не менее	250	350
pH водной суспензии	6.0–8.0	7.0

\*Допускается наличие слабого оттенка

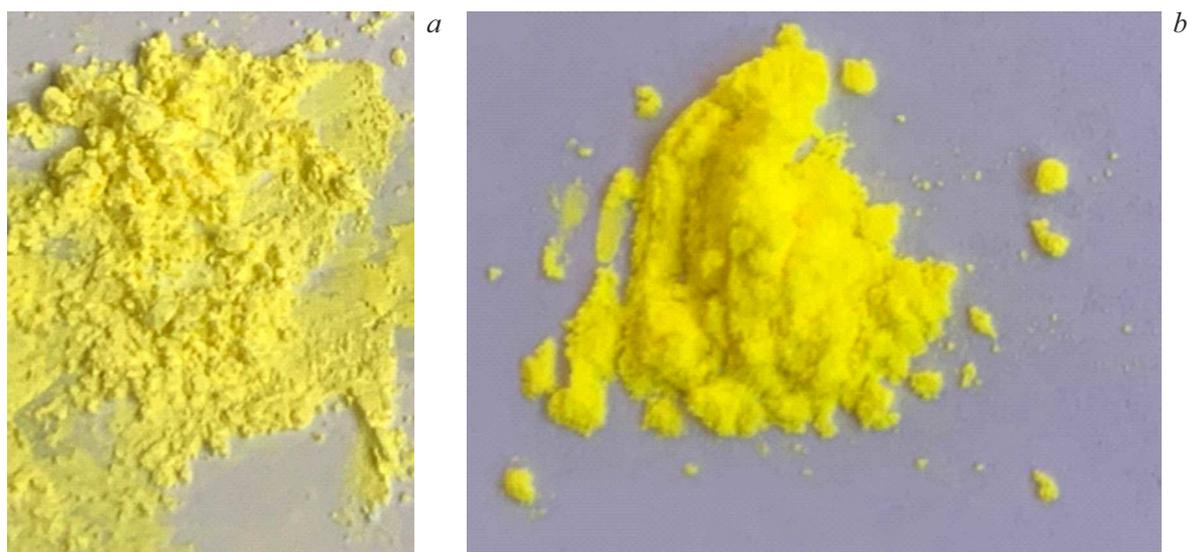
**Таблица 3.** Основные характеристики люминофора ФЛС-540

Наименование показателя	Результаты анализа
Яркость относительно стандартного образца, %, не менее	100
Средний размер частиц, $\mu\text{m}$	25.6
Наличие посторонних включений, видимых невооруженным взглядом	Отсутствует

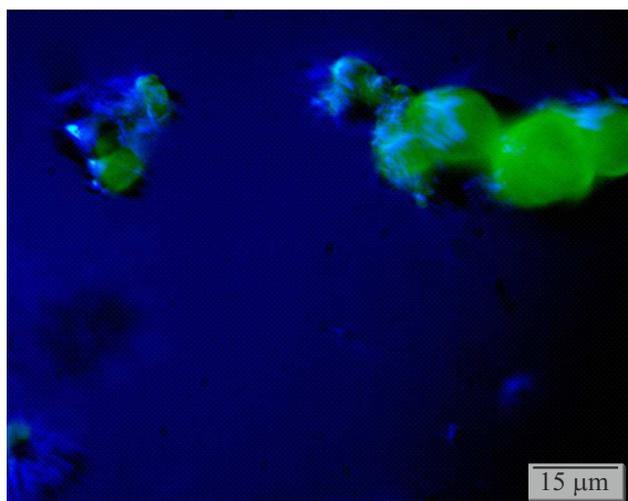
долей грамма на каждый грамм основного вещества. Он должен быть равномерно распределен по всей массе основания и находиться в связанном состоянии. Избыток активатора ухудшает стабильность и другие важные свойства люминофора [6].

Введение двух и более активаторов преследует две основные цели: получить излучение от активаторов в разных диапазонах длин волн и достичь возбуждения активного центра, если он непосредственно не может

возбуждаться обычным способом [7]. В этом случае специально вводимый для возбуждения активатор называется сенсibilизатором. Примером может служить галофосфат кальция, активированный сурьмой и марганцем. Здесь сенсibilизатором выступает сурьма [9]. Поглощая ультрафиолетовое излучение из области воздействующего излучения, сурьма часть этой энергии преобразует в собственную полосу излучения, а другую



**Рис. 1.** Внешний вид порошков люминофоров ЛСИД-560 (а) и ФЛС-540 (b), полученный при облучении светодионом с максимумом на 480 nm.



**Рис. 2.**

передает марганцу, который, возбуждаясь таким образом, излучает отличную от сурьмы полосу [10].

Специальная обработка порошка люминофора может предусматривать, например, создание на поверхности зерен люминофора, тончайших слоев соединения, повышающих агрегатную стойкость, стабильность в процессе эксплуатации, изменяющих электрические свойства материала и т.д. Эта обработка ведется в парах или растворах химических веществ. В настоящее время известно большое количество видов люминесценции, которые представлены в табл. 1.

В виду того, что имеется столько видов люминесценции, количество современных люминофоров исчисляется сотнями, а количество веществ для их изготовления — тысячами. Но не все они подходят для лазерных

осветительных устройств с ультрафиолетовой или синей лазерной инжекцией. В качестве примера люминофоров, которые могут применяться в лазерных осветительных устройствах такого типа, в табл. 2 и 3 представлены основные характеристики люминофоров ЛСИД-560 и ФЛС-540 российского производства, которые хорошо показали себя при применении в системах освещения с лазерной инжекцией синим лазерным диодом ( $\lambda = 400\text{--}480\text{ nm}$ )

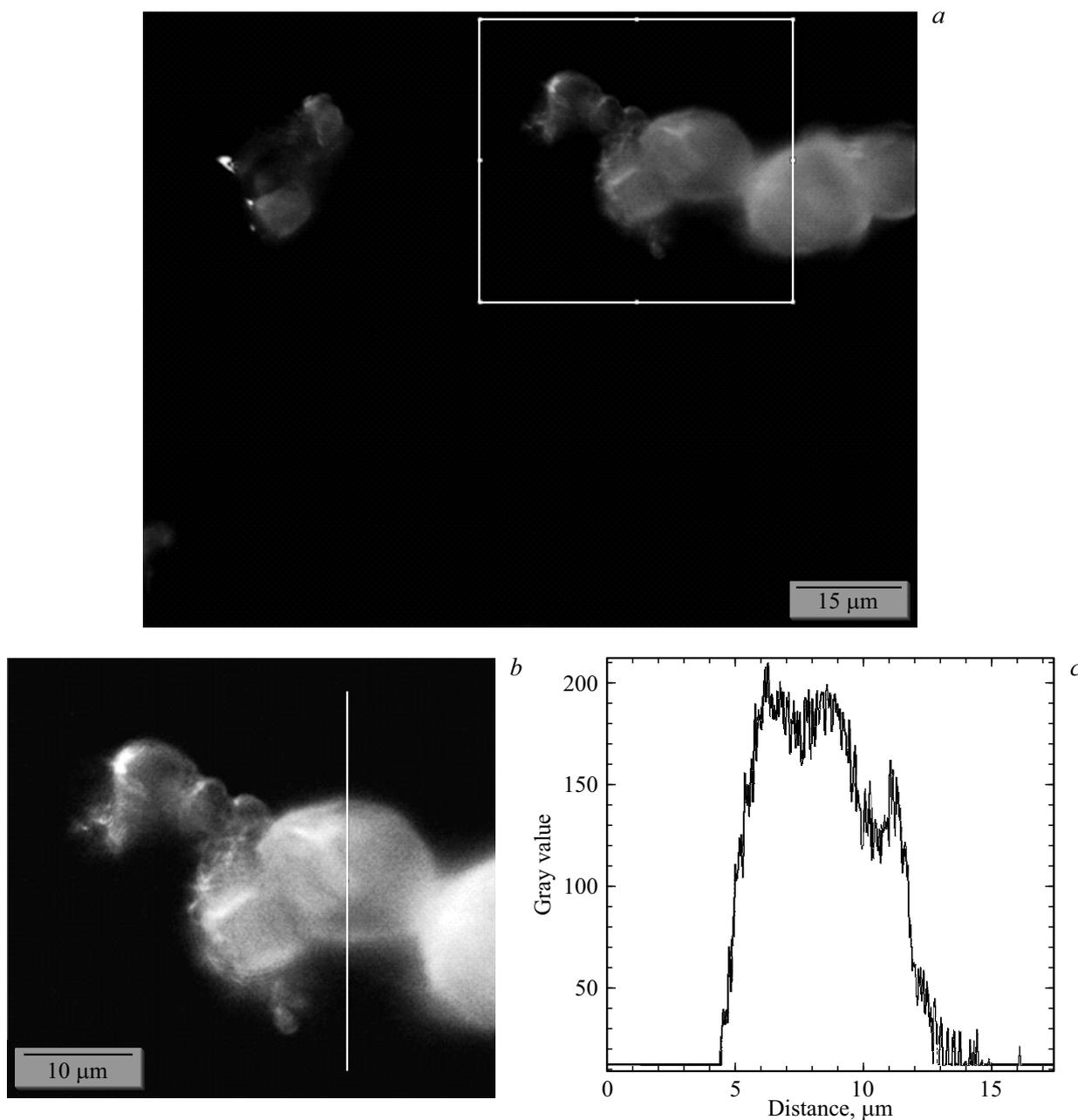
Характеристики используемого в лазерном осветительном устройстве люминофора ФЛС-540 представлены в табл. 3.

Внешний вид порошков люминофоров ЛСИД-560 и ФЛС-540 представлен на рис. 1. Оба люминофора — это фотолюминофоры, которые преобразуют УФ излучение лазера в видимый свет. Такой фотолюминофор представляет собой смесь: основы (хлоридов, сульфатов, боратов, фторидов или фосфатов щелочно-земельных металлов), металл-активатора, плавня (флюса).

Основой люминофоров ЛСИД-560 и ФЛС-540 является иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием ( $\text{YAG:Ce}^{3+}$ ). Рассмотрим характеристики данного соединения более подробно.

Система  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  известна как высокоэффективный люминофор для источников света. Ее отличительной особенностью является то, что она обладает удачно расположенной областью возбуждения фотолюминесценции с максимумом при длине волны 460 nm. Это совпадает с максимумом излучения чипов на основе индий-галлий-азота и близко к излучению лазерного УФ диода с длиной волны излучения в диапазоне 400–480 nm.

Рассмотрим измерения микрокристаллов люминофоров ЛСИД-560 и ФЛС-540 с помощью светового микроскопа. Измерения люминофоров проводились на све-



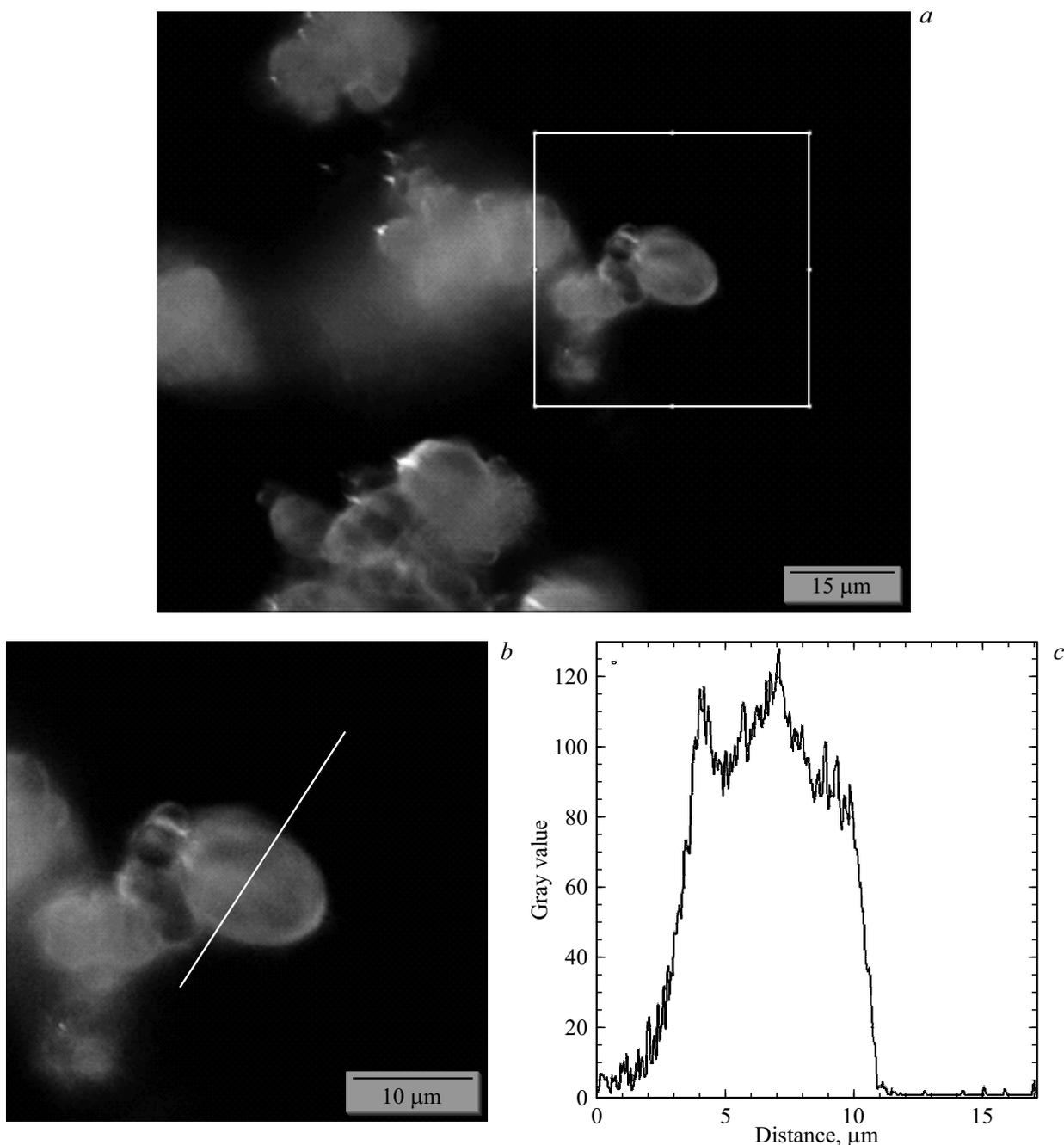
**Рис. 3.** (а) Распределение интенсивности люминесценции люминофора ФЛС-540 в канале зелёного цвета (показано в градации серого цвета). (б) Изображение выделенного участка на рисунке а. (с) Профиль распределения интенсивности люминесценции (в условных единицах) вдоль поперечного сечения микрокристалла (показано линией на изображении слева).

товом микроскопе. Подсветка люминофоров осуществлялась с помощью синего светодиода с максимумом на 480 nm и с помощью белого светодиода. Размер поля в изображениях с иммерсионным объективом ЛОМО 90x NA1,25 был  $88 \times 110 \mu\text{m}$ .

В начале рассмотрим микрокристаллы ФЛС-540. Исходное изображение микрокристаллов люминофора ФЛС-540 при подсветке синим светодиодом с максимумом на длине волны 480 nm показано на рис. 2. Разделение по каналам цветного изображения позволяет наблюдать распределение интенсивности люминесценции

в отдельных кристаллах люминофора без отрезающего светофильтра. В условиях эксперимента синий канал содержал блики и фоновую засветку возбуждающего излучения. В красном канале интенсивность излучения люминесценции отсутствовала. Распределение интенсивности люминесценции в зелёном канале показано на рис. 3 в градациях серого цвета.

В профиле на рис. 3,с видны границы микрокристалла с поперечным размером  $8 \mu\text{m}$ . Ещё одно распределение интенсивности люминесценции в зелёном канале показано на рис. 4.



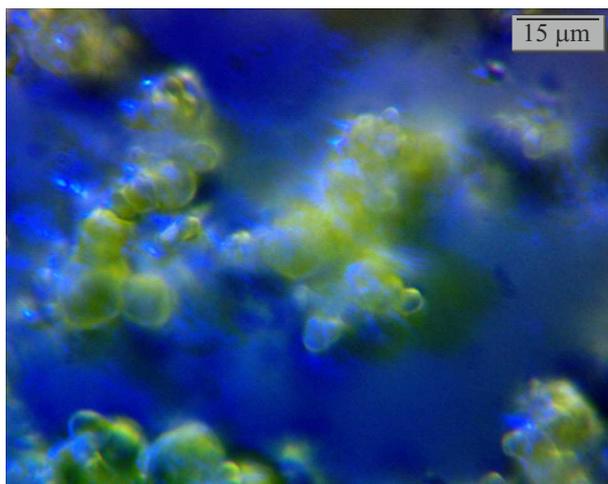
**Рис. 4.** (а) Распределение интенсивности люминесценции (в канале зелёного цвета) люминофора ФЛС-540. (б) Изображение выделенного участка на рисунке а. (с) Распределение интенсивности люминесценции вдоль поперечного сечения микрокристалла (показано линией на изображении слева).

В профиле распределения интенсивности люминесценции на рис. 4,с видны границы микрокристалла с поперечным размером  $8\ \mu\text{m}$ .

При использовании дополнительной подсветки белым светодиодом было получено изображение, показанное на рис. 5, в котором наблюдалось преобразование излучения люминофором в более широком диапазоне длин волн. Люминесценция кристаллов наблюдалась не только в зелёном, но в красном канале цветного

изображения. Распределения интенсивности в цветовых каналах исходного изображения и результат очистки от возбуждающего люминесценцию света показаны на рис. 6 и 7.

В аналогичных условиях были получены изображения микрокристаллов люминофора ЛСИД-560. В изображении при подсветке только синим светодиодом не наблюдалось люминесценции из-за более низкого коэффициента преобразования излучения этим люмино-

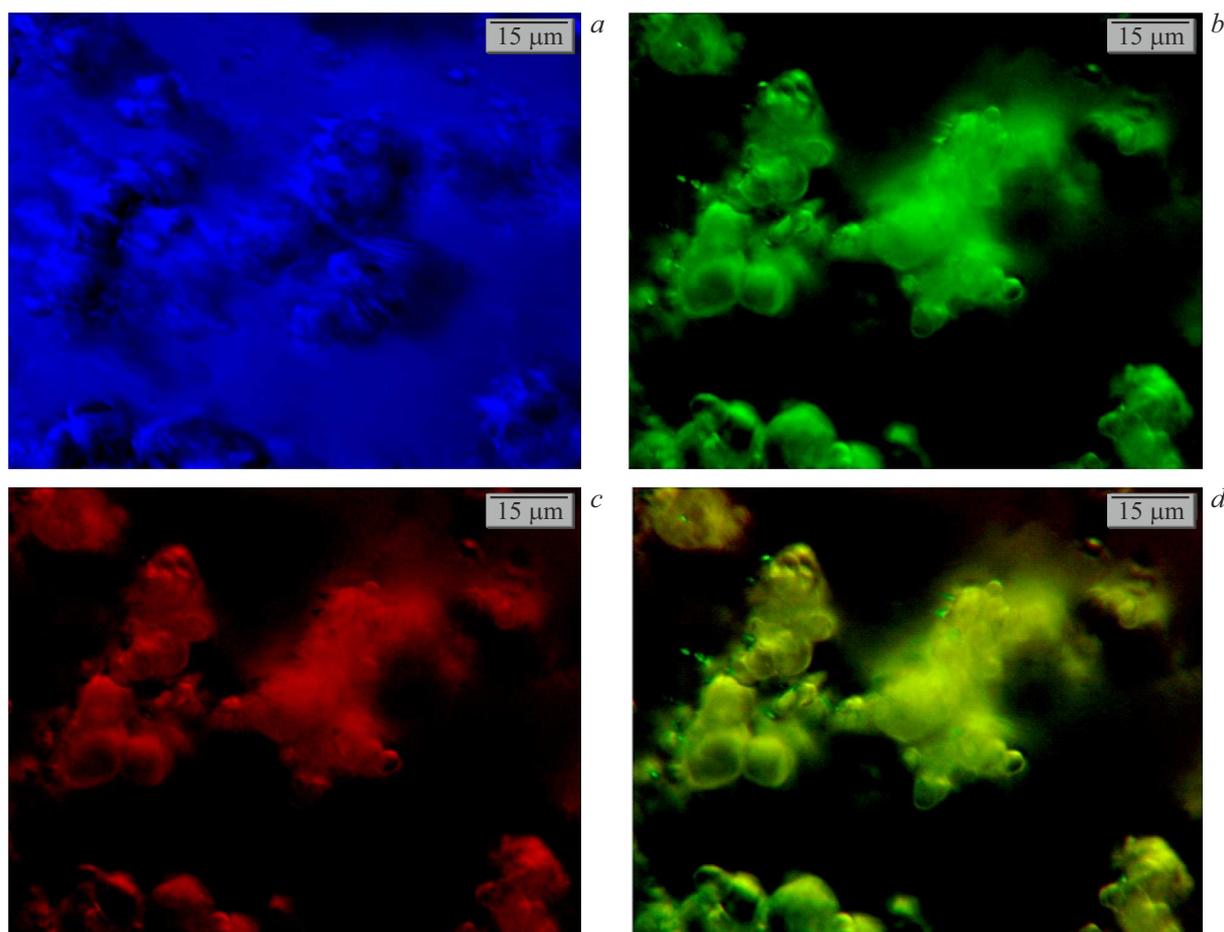


**Рис. 5.** Исходное изображение микрокристаллов люминофора при подсветке синим и белым светодиодами.

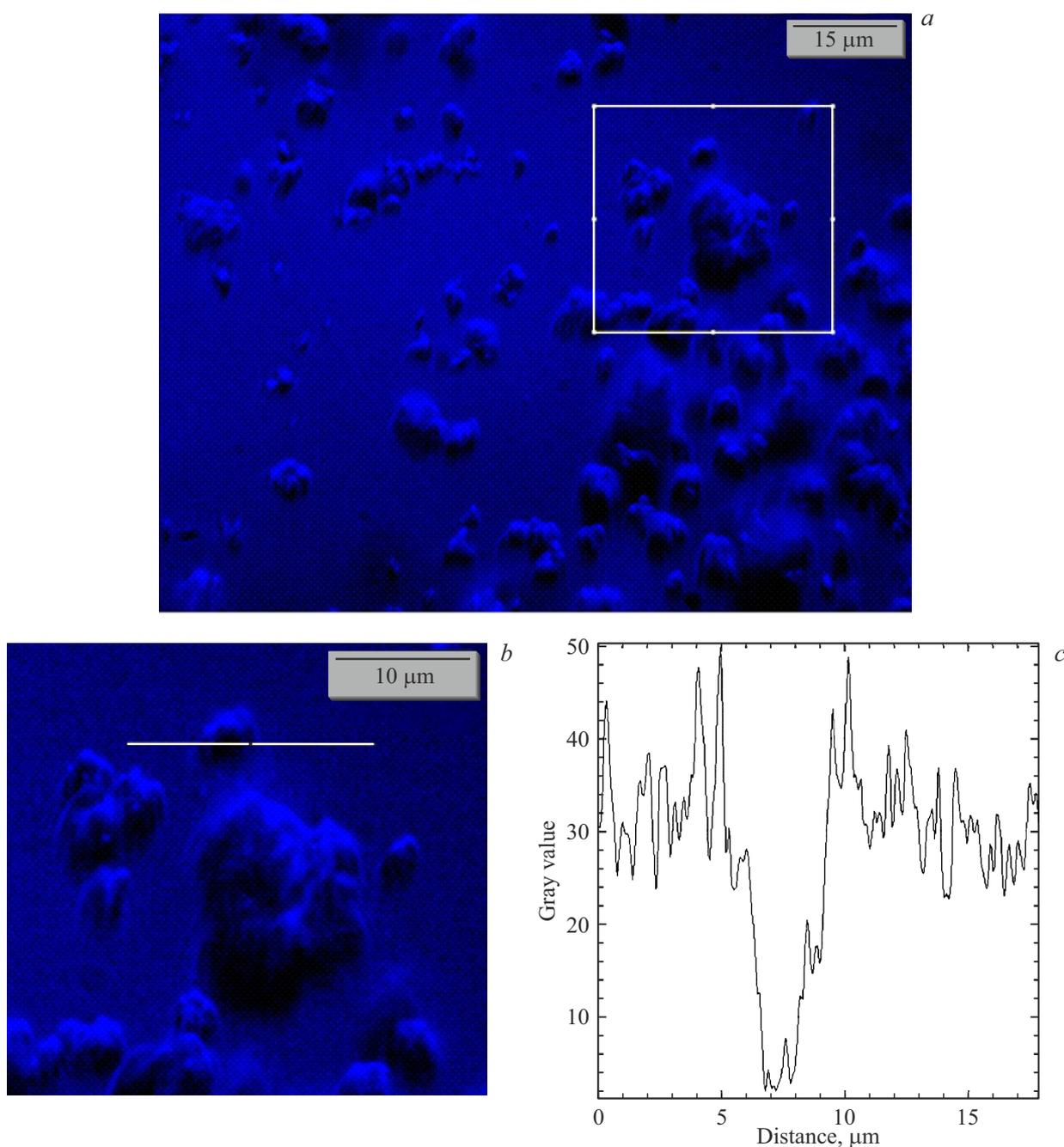
фором. При некоторой ориентации бокового освещения в изображении можно было различить микрокристаллы по бликам и поглощению света. В изображении (рис. 7) видно, что преобладают микрокристаллы с меньшим размером (в 2–4 раза), чем в ФЛС-540. Кроме того, поверхность этих кристаллов значительно менее гладкая по сравнению с ФЛС-540.

При использовании в подсветке микрокристаллов люминофора ЛСИД-560 синего и белого светодиодов было получено изображение (рис. 8), в котором наблюдалось преобразование излучения люминофором в широком диапазоне, но в сравнении с ФЛС-540 со значительно меньшим коэффициентом преобразования. Распределение интенсивности наблюдалось и в зелёном, и в красном каналах цветного изображения. Результат очистки от возбуждающего люминесценцию излучения в ЛСИД-560 показан на рис. 8.

Рассмотрим систему люминофор–стеклянная подложка, причем на люминофор подается лазерное излучение



**Рис. 6.** (a) Распределение интенсивности (в канале синего цвета) люминофора ФЛС-540 было наименее информативным. Падение интенсивности возбуждающего освещения в результате поглощения и блики можно ассоциировать с кристаллами люминофора. (b) Распределение интенсивности (в канале зелёного цвета) люминофора ФЛС-540 при одновременной подсветке белым и синим светодиодами. (c) Распределение интенсивности люминесценции (в канале красного цвета) люминофора ФЛС-540 при одновременной подсветке белым и синим светодиодами. (d) Изображение люминесценции кристаллов, очищенное от возбуждающего излучения (результат совмещения распределений на рисунках c и b).



**Рис. 7.** (а) Распределение интенсивности (в канале синего цвета) люминофора ЛСИД-560. В красном и синем каналах изображения люминесценция микрокристаллов не наблюдалась. (б) Изображение выделенного участка изображения на рисунке а. (с) Профиль распределения интенсивности света (в условных единицах) вдоль диаметрального сечения микрокристалла (показано линией на изображении). Поглощение света микрокристаллом с поперечным размером около  $4\ \mu\text{m}$  визуализировало его границы в профиле.

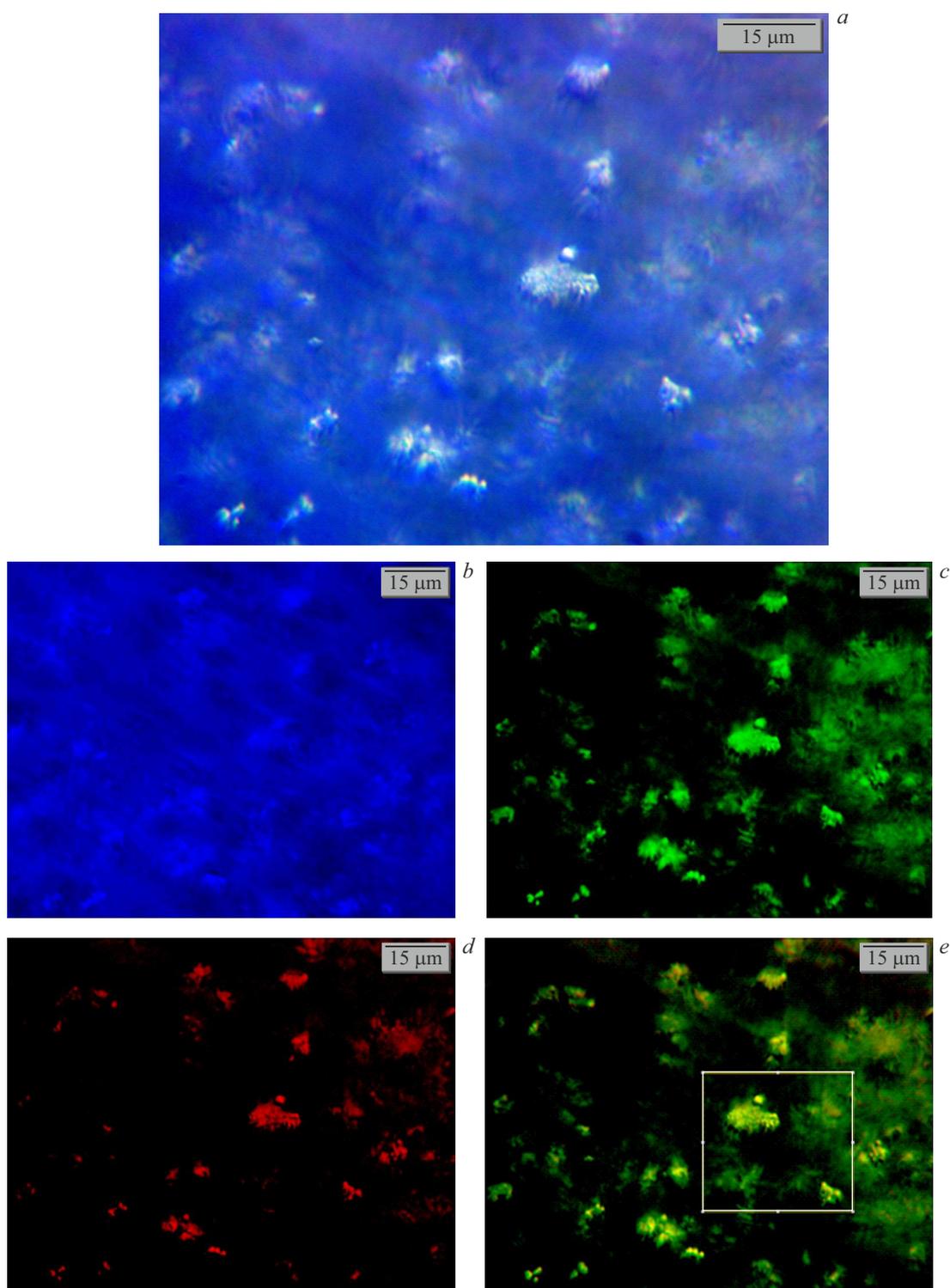
с  $\lambda = 405\ \text{nm}$ . Пленка люминофора, как было показано на рис. 1-8, представляет собой набор шарообразных частиц с разными диаметрами  $d_1, d_2, \dots, d_n$ . В общем случае площадь пленки люминофора будет описываться формулой

$$S = S_{\text{люом}} + S', \quad (1)$$

где  $S_{\text{люом}}$  — площадь частиц люминофора,  $\text{m}^2$ ;  $S'$  — площадь пор между частицами люминофора,  $\text{m}^2$ .

Суммарную площадь частиц люминофора можно описать уравнением вида

$$S_{\text{люом}} = \frac{1}{N} \left( \frac{\pi d_1^2}{4} + \frac{\pi d_2^2}{4} + \dots + \frac{\pi d_N^2}{4} \right) = \frac{\pi}{4N} \sum_{i=1}^N d_i^2. \quad (2)$$



**Рис. 8.** (а) При дополнительной подсветке люминофора ЛСИД-560 белым светодиодом получено изображение, в котором наблюдалось преобразование излучения люминофором в широком диапазоне. (b) Распределение интенсивности (в канале синего цвета) люминофора ЛСИД-560 наименее информативно. Падение интенсивности возбуждающего освещения в результате поглощения и блики можно ассоциировать с кристаллами люминофора. (c) Распределение интенсивности (в канале зелёного цвета) люминофора ЛСИД-560 при одновременной подсветке белым и синим светодиодами. (d) Распределение интенсивности (в канале красного цвета) люминофора ЛСИД-560 при одновременной подсветке белым и синим светодиодами. (e) Изображение люминесценции кристаллов, очищенное от возбуждающего излучения (результат совмещения распределений интенсивности люминесценции на рисунках c и d). (f) Изображение выделенного участка изображения на рисунке e. (g) Распределение интенсивности люминесценции вдоль поперечного сечения микрокристалла (показано линией на изображении слева). В профиле распределения интенсивности люминесценции видны границы микрокристалла с поперечным размером  $4\ \mu\text{m}$ .

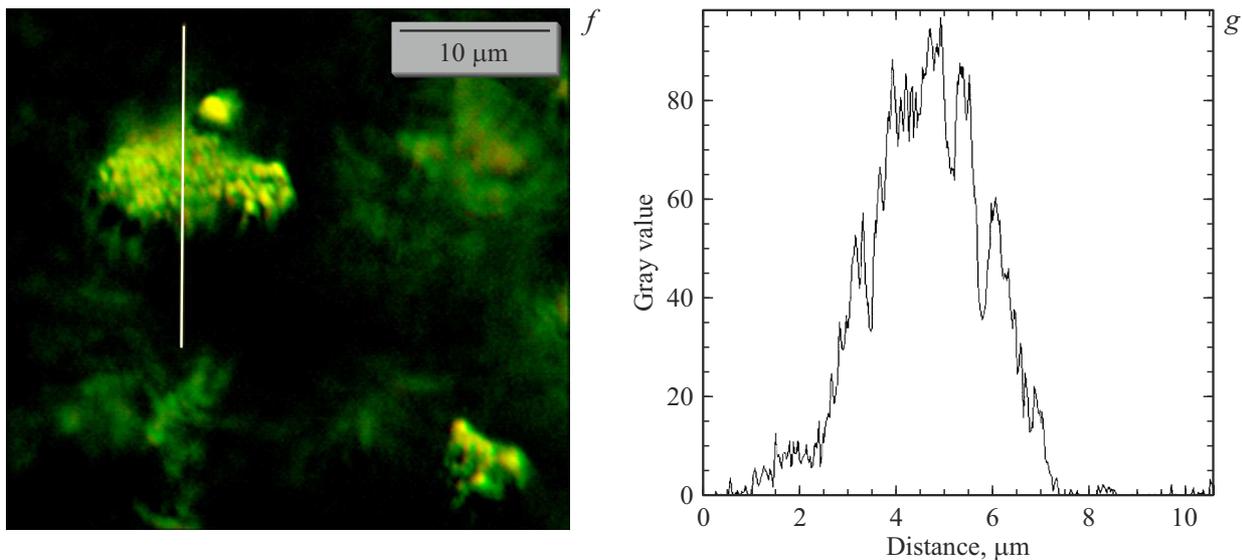


Рис. 8. Продолжение.

По теореме Муавра распределение частиц люминофора стремится к нормальному т.е.

$$d(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(N-a)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3)$$

Тогда

$$S_{\text{люм}} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{ad_{\text{max}}^2}{2}\right), \quad (4)$$

где  $a$  — плотность распределения. Зная размер частиц, в дальнейшем можно определить световой поток и другие оптических характеристики люминофора, что выходит за рамки настоящего исследования.

## Выводы

Анализ результатов микроскопии люминофоров ЛСИД-560 и ФЛС-540 показал следующее.

1. В красном и синем каналах изображения люминесценция микрокристаллов люминофора ЛСИД-560 не наблюдалась.

2. При использовании в подсветке микрокристаллов люминофора ЛСИД-560 синего и белого светодиодов было получено изображение (рис. 7), в котором наблюдалось преобразование излучения люминофором в широком диапазоне, но в сравнение с ФЛС-540 со значительно меньшим коэффициентом преобразования.

3. Полученные изображения микрокристаллов люминофора ЛСИД-560 позволяют сделать вывод о более низком коэффициенте преобразования излучения этим люминофором по сравнению с люминофором ФЛС-540 в виду отсутствия люминесценции при подсветке только синим светодиодом. В ЛСИД-560 преобладают микрокристаллы с меньшим размером (в 2–4 раза) по сравнению с размерами микрокристаллов люминофора

ФЛС-540. Кроме того, поверхность этих кристаллов значительно менее гладкая по сравнению с ФЛС-540, что наблюдается на рис. 1 и 6. Проведенный анализ светового потока показывает, что световой поток люминофора ФЛС-540 превышает аналогичный показатель люминофора ЛСИД-560 при одинаковых условиях инжекции лазерным диодом с  $\lambda = 400\text{--}480\text{ nm}$ , что говорит о влиянии размера и формы (более гладкая и менее гладкая) микрокристаллов люминофора на параметры его фотолюминесценции.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрен метод определения геометрических и оптических параметров отдельных частиц люминофоров, используемых для лазерных осветительных устройств при помощи микроскопии. На примере мелкодисперсной суспензии люминофоров получены фазовые изображения и определены оптические параметры отдельных частиц диаметрами от 40 до 150 nm.

Проведенные исследования демонстрируют высокое разрешение метода микроскопии и могут быть использованы для визуализации частиц люминофоров.

## Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-29-00079, <https://rscf.ru/project/23-29-00079/>.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] B. Bhaduri, H. Pham, M. Mir, G. Popescu. *Optics Lett.*, **37** (6), 4 (2012). DOI: 10.1364/OL.37.001094
- [2] С.М. Зуев, Д.О. Варламов, В.В. Кукса. *Приборы и техника эксперимента*, **6**, 57 (2022). DOI: 10.31857/S0032816221060148
- [3] С.М. Зуев, Д.О. Варламов, В.В. Кукса, В.П. Аверин, С.В. Корнильев. *Сб. докл. МНТК ИППИП РТУ МИРЭА*, **311** (2022).
- [4] С.М. Зуев, Д.О. Варламов, Д.А. Прохоров. *Вопросы электротехнологии*, **4**, 28 (2022).
- [4] M. Fanous, M.P. Caputo, Y. Jae Lee, L.A. Rund, C. Best-Popescu, M.E. Kandel, R.W. Johnson, T. Das, M.J. Kuchan, G. Popescu. *PLOS ONE*, **15** (11), e0241084 (2020). DOI: 10.1371/journal.pone.0241084
- [5] Z. Wang, L. Millet, M. Mir, H. Ding, S. Unarunotai, J. Rogers et al. *Optics Express*, **19** (2), 16 (2011). DOI: 10.1364/OE.19.001016
- [6] C. Joo, T. Akkin, B. Cense, B.H. Park, J.F. de Boer. *Opt. Lett.*, **30** (16), 2131 (2005). DOI: 10.1364/OL.30.002131
- [7] Y. Zhao, G. Popescu. *Optics Express*, **30** (26), 47280 (2022). DOI: 10.1364/OE.474294
- [8] N. Ozana, N. Lue, M. Renna, M.B. Robinson, A. Martin, A.I. Zavriyev, B. Carr, D. Mazumder, M.H. Blackwell, M.A. Franceschini, S.A. Carp. *Front. Neurosci.*, **16**, 1 (2022). DOI: 10.3389/fnins.2022.932119
- [9] X. Cheng, D. Tamborini, S.A. Carp, O. Shatrovov, B. Zimmerman, D. Tyulmankov et al. *Opt. Lett.*, **43**, 2756 (2018). DOI: 10.1364/OL.43.002756
- [10] L. Colombo, M. Pagliuzzi, S.K.V. Sekar, D. Contini, A.D. Mora, L. Spinelli et al. *Neurophotonics*, **6** (3), 035001(2019). DOI: 10.1117/1.NPh.6.3.035001