

СТЕКЛОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Бобкова Н.М., Трусова Е.Е.

Приведены данные по фазообразованию и стеклообразованию в висмутборатных системах как основы для получения легкоплавких стекол с широким диапазоном изменения физических и оптических характеристик. Показана эффективность использования таких стекол в производстве светопреобразующих покрытий. Получены стеклокомпозиционные покрытия на подложках из листового стекла для использования в светодиодных преобразователях удаленного типа оптоэлектронных устройств

Ключевые слова: легкоплавкие стекла, люминофор, светопреобразующие покрытия, оксид висмута, оксид бора.

Светодиод или светоизлучающий диод (LED – англ. Light-emitting diode) – полупроводниковый прибор с электронно-дырочным переходом или контактом металл – полупроводник, создающий оптическое излучение при пропускании через него электрического тока. Излучаемый свет лежит в узком диапазоне спектра, его спектральные характеристики зависят, в том числе от химического состава используемых в нем полупроводников.

Не всякие полупроводниковые материалы эффективно испускают свет при рекомбинации. Лучшие излучатели относятся к прямозонным полупроводникам типа $A^{III}B^V$ (например, GaS или InP) и $A^{II}B^{VI}$ (например, ZnSe или CdTe). Варьируя состав полупроводников, можно создавать светодиоды для всевозможных длин волн – от ультрафиолета (GaN) до среднего инфракрасного диапазона (PbS).

Спектр современных люминофорных диодов аналогичен спектру люминесцентных ламп, которые давно используются в быту. Схожесть спектра обусловлена тем, что в этих светодиодах также используется люминофор, преобразующий ультрафиолетовое или синее излучение в видимое с хорошим спектром. Однако, одним из положительных качеств светодиодов является то, что они начинают излучать свет мгновенно после подачи питания, тогда как для долговечности работы люминесцентной лампы рекомендуется горячий запуск, когда происходит предварительный разогрев нитей накала.

Сам по себе светодиод не может излучать белый свет, так как белый свет является суммой всех цветов. Светоизлучающий диод излучает свет строго определенной длины волны. В частности, светодиоды повышенной мощности излучают синий свет. Для получения белого света на кристалл синего светодиода наносят слой люминофора, который под действием синего излучения испускает желтый и красный свет. В результате смешения синего, желтого и красного света получается белый холодного или теплого тона. Одним из таких люминофоров выступает алюмоиттриевый гранат $YAG:Ce^{3+}$.

Мощные светодиоды используются в уличном и промышленном освещении и в качестве массивов светодиодов в больших уличных экранах, бегущих строках (светодиодные кластеры) источников света в фонарях и светородах.

Активно решается задача создания светодиодных источников света общего назначения. Одной из задач создания таких источников является разработка составов стекол для получения светопреобразующих покрытий, обеспечивающих стабильность кристаллов люминофора в процессе получения покрытия. Наиболее

перспективным способом получения покрытий с оптическим преобразователем является применение бесщелочных бессвинцовых легкоплавких стекол.

Согласно [1], в качестве стеклянной подложки для таких светопреобразующих покрытий используются кроны или флинты с высоким показателем преломления – порядка 1,6–1,7, согласующегося с показателем преломления люминофора. В этом случае изготовление покрытия, состоящего из смеси (стекло + люминофор) в соотношении 3 : 1 производится при температуре порядка 780 °С. Следовательно, стекло для получения покрытия должно полностью растекаться на подложке при температурах 750–780 °С. Решение задачи использования в качестве подложки пластин из листового стекла потребовало существенного снижения температур нанесения покрытия до 600–650 °С, т.е. значительного повышения легкоплавкости стекла при обеспечении высокого показателя преломления.

Интерес к висмутсодержащим системам для этих целей обусловлен образованием в двойной системе $Bi_2O_3-B_2O_3$ достаточно легкоплавких эвтектик, способных полностью заменить легкоплавкие стекла на основе высокотоксичного оксида свинца PbO. К тому же свинецсодержащие стекла не обеспечивают необходимых показателей по плотности [2] и по показателю преломления.

Согласно диаграмме состояния системы $Bi_2O_3-B_2O_3$ [2] между оксидами висмута и бора образуется пять химических соединений с температурами плавления: 632 (инк) °С при соотношении $Bi_2O_3:B_2O_3$, равным 12:1, 675° (2:1), 722° (3:5), 708° (1:3) и 715° (1:4), а также 4 эвтектики с температурами плавления 622, 646, 698 и 696 °С.

В [3] по висмутсодержащим стеклам приедена кривая температуры ликвидуса в системе $Bi_2O_3-B_2O_3$, находящейся в пределах 600–700 °С, что соответствует необходимым требованиям по легкоплавкости. По данным [4], в этой системе получены стекла с невысоким содержанием B_2O_3 <10 мол.%. Это свидетельствует о том, что Bi_2O_3 может выступать в качестве стеклообразователя. На рис. 1 представлен возможный тип структуры стекол со связями B–O–Bi–O–B, в частности, структуры стекол с концентрацией BiO_3 – 60 и 75 мол. %.

Возможность получения стекол с высоким содержанием Bi_2O_3 (до 80 мол. % или 62,5 мас.%) в двойной боровисмутовой системе подтверждена в работах [5–7].

Значительный интерес проявлен к висмутсодержащим стеклам в тройной системе BaO– Bi_2O_3 – B_2O_3 . В ней подробно изучены процессы фазо- и стеклообразования [8–12].

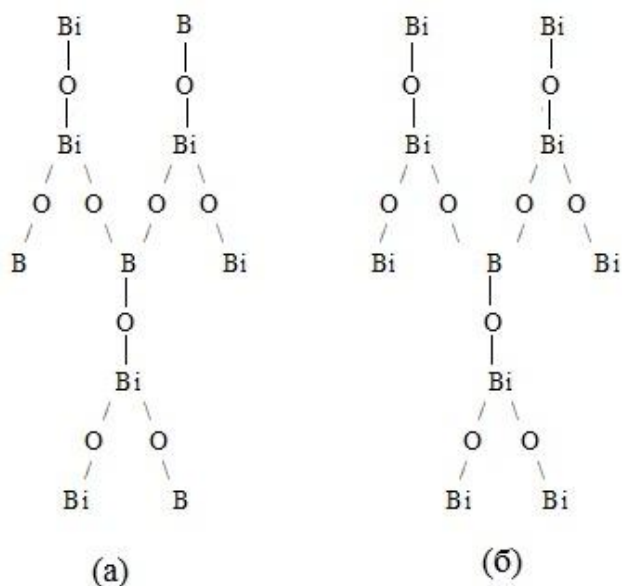


Рисунок 1 – Структура стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$:
а – 60; б – 75 мол. % Bi_2O_3

Установлены составы двух трехкомпонентных эвтектик в этой системе [13]. Их составы, мас. %: 31,4 ВаО; 27,1 Bi_2O_3 ; 41,5 V_2O_5 (температура плавления – 600°C) и 23,4 ВаО; 62,4 Bi_2O_3 ; 14,2 V_2O_5 с температурой плавления также 600°C , послужили основанием для разработки составов достаточно легкоплавких стекол для получения стеклокомпозиционных покрытий с люминофором.

В этой системе также обращают на себя внимание высокие предельные концентрации оксида висмута, которые могут быть введены в трехкомпонентные стекла. По данным [13], такая концентрация может достигать в системе ВаО– Bi_2O_3 – V_2O_5 60 мол.%, а по некоторым данным может превышать 70 и даже 80 мол.% [6]. Это подтверждает вывод о возможной роли Bi_2O_3 как стеклообразователя, хотя и с некоторой условностью, т.к. присутствие хотя бы 10 мол.% типичного стеклообразователя, например, V_2O_5 или SiO_2 требуется.

Стекла на основе системы ВаО– Bi_2O_3 – V_2O_5 удовлетворяют требованиям к легкоплавким стеклам и по таким параметрам, как показатель преломления и термическое расширение [14–17]. Учитывая показатель преломления люминофора $\text{YAG}:\text{Ce}^+$, находящийся в пределах 1,7–1,8, стекла для стеклокомпозиционного покрытия также должны обладать высоким показателем преломления – не ниже 1,6–1,7.

Для получения светопреобразующих стеклокомпозиционных покрытий на пластинках из листового стекла нами исследовались стекла на основе системы ВаО– Bi_2O_3 – V_2O_5 при дополнительном введении постоянных добавок: SiO_2 – 5 и K_2O – 10 мас.%. При изменении концентрации Bi_2O_3 в стеклах от 25 до 46 мас.% экспериментальные значения ТКЛР изменяются в пределах $(100\text{--}110)\cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$, увеличиваясь с ростом содержания Bi_2O_3 , температура начала размягчения находится в пределах 460–540, показатель преломления – 1,60–1,67. По этим показателям практически все исследуемые стекла полностью отвечают необходимым требованиям. Несмотря на

значительную величину ионного радиуса Bi^+ , равную 1,2, в многовисмутовых стеклах преобладает тройная координация Bi по кислороду, что подтверждено также в работе [3]. Это обусловлено высокой поляризующей способностью ионов Bi . Однако допускается и вероятность частичного структурного состояния Bi в группах $[\text{BiO}_6]$ [7].

Наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием $\text{YAG}:\text{Ce}$ со средним размером наночастиц $d_0 \sim 50\text{--}60$ нм и порошок разработанного легкоплавкого стекла смешивался при соотношении компонентов в широком соотношении стекло : люминофор – 70: 30; 75 : 25; 80 : 20; 85 :15. Люминофорная композиция получена смешиванием компонентов с изопропанолом до получения однородной массы. Полученный шликер наносится методом полива на стеклянную подложку, и обжигается при $600\text{--}620^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 минут. В качестве подложки использованы как гладкие, так и рифленые листовые стекла, причем во втором случае процесс нанесения покрытия остается практически неизменным, а расход шликера значительно уменьшается. Низкие температуры нанесения покрытий позволяют применять в качестве подложек пластины оконного или светотехнического стекла.

С целью изучения влияния способов изготовления и дополнительной термообработки порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного церием в различных газовых средах (в воздушной атмосфере и в среде аргона) при температурах $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ на интенсивность желто-зеленой люминесценции композиционных покрытий изготовлены люминесцирующие покрытия с введением $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, полученные сосаждением и горением без обработки в Ar; порошки $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, полученные горением в лимонной кислоте с обработкой в Ar; порошки $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, полученные сосаждением с обработкой в Ar (рис. 2). Как видим, обработка наноструктурированного порошка $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ в среде аргона приводит к увеличению интенсивности люминесценции покрытия примерно в 3 раза и сдвигу правого плеча кривой люминесценции в «красную» область спектра.

На рис. 3 приведены результаты микроскопических исследований структуры разработанных покрытий. Как видим из приведенных данных, структура носит стеклокристаллический характер. Полного наплавления покрытия на подложку не происходит. Структура материала характеризуется равномерно распределенным люминофором $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ в составе покрытия. Анализ кристаллической фазы показал отсутствие растворения кристаллов люминофора в стеклянной матрице.

Экспериментальные образцы светопреобразующих покрытий испытаны в качестве элемента макета светильника с удаленным светопреобразователем. Установлено, что наибольшую освещенность и равномерность распределения света по площади светопреобразующего покрытия создает светильник прожекторного класса с девятью синими светодиодами мощностью каждый 1 Вт и фольгированным отражателем, а спектр излучения прибора соответствует спектру квазибелого света.

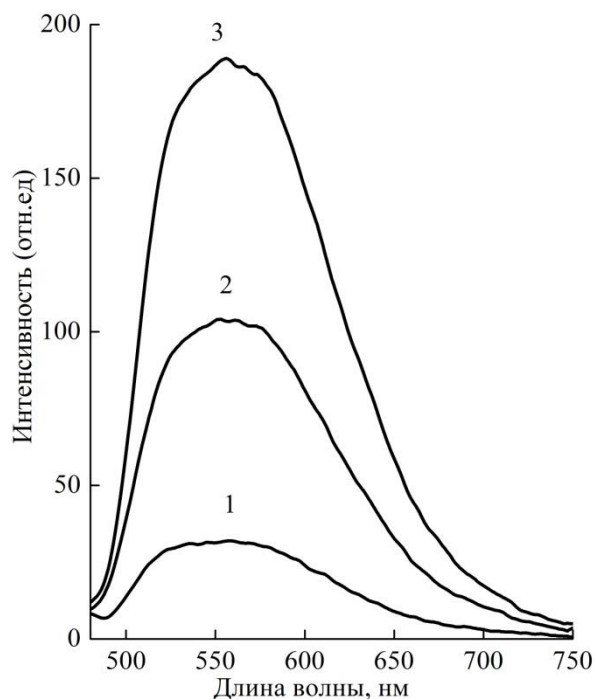


Рисунок 2 – Спектры люминесценции стеклокомпозиционных материалов, сформированных на основе легкоплавкого стекла и порошков $YAG:Ce^{3+}$ полученного соосаждением и горением без обработки в Ar (1); горением в лимонной кислоте с обработкой в Ar (2); соосаждением с обработкой в Ar (3).

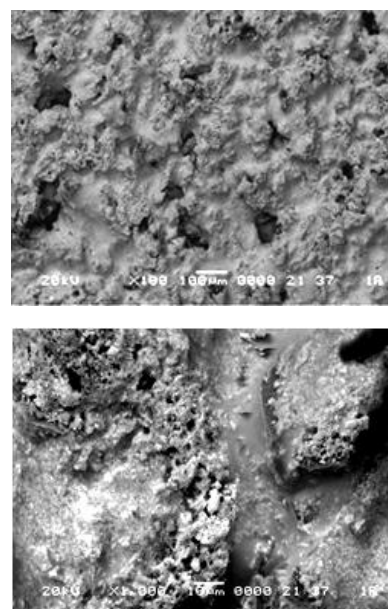


Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение светопреобразующих покрытий

Таким образом, в результате термообработки шликерных покрытий на стекле формируются люминофорные стеклокристаллические пленки, пригодные для создания фотопреобразователей светодиодных осветительных приборов, причем с использованием в качестве матрицы легкоплавкого многокомпонентного стекла на основе $Bi_2O_3-B_2O_3-BaO-SiO_2-K_2O$ стеклообразующей системы температура термообработки покрытий снизилась до $600^{\circ}C$.

Литература:

1. Brunner H., Zachau M., Strauss J., Becker D., Fieder T. Pat. USA № 2009/0206352. Data edit 20.08.2009.– Bulletin of investment, 2009.– № 9. –P. 350.
2. Барзаковский В.П., Курцева Н.Н., Лапин В.В., Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник.– Л.: Наука. 1969. – Вып. 1– 822с.
3. Maeder T. Review of Bi_2O_3 based glasses for electronics and related applications.– International Materials Reviews, 2013.– V. 58. № 1.–pp. 3–40.
4. Jamaoka M. Glass-formation and Glass Structure. – 7th Into Cong Glass. Brussel. 1965.– pp.149–164.
5. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system $Bi_2O_3-BO_3$. Cryst. Res Technology, 2003. – Vol. 38, № 1.– pp. 74–82.
6. Bajaj A., Khann A., Chen B., Longtaffe J. G., Zwanziger U.W., Zwanziger J., Gomez Y., Gonzales F. Structure investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases. –J. Non-Cryst. Solids, 2009.– Vol. 355, № 1.– pp. 45–54.
7. Cheng Y., Xiao H., Guo W. Structure and crystallization kinetics of $Bi_2O_3-B_2O_3$ glasses. –Ternochim. Acta, 2006.– Vol. 444, № 2.– pp.173–178.
8. Егорышева А.В., Карчин В.Ф. Фазовые равновесия в $Bi_2O_3-BaB_2O_4-B_2O_3$ системе.– Журнал неорганической химии, 2006.– Т. 51, № 7. –С. 1106–1110.

References:

1. Brunner H., Zachau M., Strauss J., Becker D., Fieder T. Pat. USA № 2009/0206352. Data edit 20.08.2009. Bulletin of investment, 2009. № 9. P. 350.
2. Barzakovskiy V.P., Kurtseva N.N., Lapin V.V., Toropov N.A. Diagrammyi sostoyaniya silikatnyih sistem. Spravochnik [Diagrams of the state of silicate systems]. L.: Nauka. 1969. Vyip. 1. 822 s.
3. Maeder T. Review of Bi_2O_3 based glasses for electronics and related applications. International Materials Reviews. 2013. Vol. 58. № 1. P. 3–40.
4. Jamaoka M. Glass-formation and Glass Structure. 7th Into Cong Glass. Brussel. 1965. P.149–164.
5. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system $Bi_2O_3-BO_3$. Cryst. Res Technology. 2003. Vol. 38, № 1. P. 74–82/
6. Bajaj A., Khann A., Chen B., Longtaffe J. G., Zwanziger U.W., Zwanziger J., Gomez Y., Gonzales F. Structure investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases. J. Non-Cryst. Solids. 2009. Vol. 355, № 1. P. 45–54.
7. Cheng Y., Xiao H., Guo W. Structure and crystallization kinetics of $Bi_2O_3-B_2O_3$ glasses. Ternochim. Acta. 2006. Vol. 444, № 2. P. 173–178.
8. Egorysheva A. V., Phase equilibria in the $Bi_2O_3-BaB_2O_4-B_2O_3$ system in the subsolidus region. Journal of Inorganic Chemistry. 2006. Vol. 51, № 7. P. 1106–1110.

9. Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.А., Мыслицкий О.Е., Каргин В.Ф. Фазовые равновесия в BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ системе.– Журнал неорганической химии, 2006.– Т. 51, № 12.– С. 1956–1960.
10. Bobkova N.M., Trusova E.E. Structure of bismuth-borate glasses with RO group oxides according to IR spectroscopy.– Glass and ceramics. 2015. Vol.72, №3. P. 79–82.
11. Hovhannisyan M., Hovhannisyan R.M., Grigoryan B. V., Alexanyan H. A., Knyazyan N.A. A study of phase and formation diagrams of BaO–Bi₂O₃–BaO system.– Glass Technol. Part A, 2009.– Vol. 50, № 6.– pp. 323–328.
12. Мильюков Е.М., Вильчинская Н.Н., Макарова Т.М. Оптические постоянные и некоторые другие характеристики стекол систем BaO–Bi₂O₃–BaO и La₂O₃–Bi₂O₃–B₂O₃. – Физика и химия стекла, 1982. –Т. 8, № 3.– С. 347–350.
13. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник.–Л.: Наука, 1979. –Т. III, Часть 2.– С. 134.
14. Qiao W., Chen P. Study on the properties of Bi₂O₃–B₂O₃–BaO lead-free glass using in the electronic pastes.– Glass Physics and Chemistry, 2010.– Vol. 36, № 3.– pp. 304–308.
15. Thichy L., Thicha H., Herrigova L., Ozdanova L. Some physical properties of (Bi₂O₃)_x(BaO)_{1-x}–B₂O₃ glasses.– Mater. Chem. Phys., 2011.– Vol. 126, № 1–2.–P. 289–294.
16. Bobkova N.M., Trusova E.E., Zakharevich G.B. Phase, glass formation and the properties of BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses.– Glass and ceramics, 2013.– Vol. 69, № 11–12.– P. 366–369.
17. Bobkova N.M., Trusova E.E. Glass-Ceramic Lightconverting Composites of a Remote Type for lighting sources based on light-emitting diodes.– Glass Physics and Chemistry, 2015. –Vol. 41, № 3.– pp. 296–301.
9. Egorysheva A. V., Skorikov V. M., Volodin V. D., Myslitskii O. E., Kargin Yu. F. Phase equilibria in the BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ system. Journal of Inorganic Chemistry. 2006. Vol. 51, No. 12. P. 1956–1960.
10. Bobkova N.M., Trusova E.E. Structure of bismuth-borate glasses with RO group oxides according to IR spectroscopy. Glass and ceramics. 2015. Vol. 72, № 3. P. 79–82.
11. Hovhannisyan M., Hovhannisyan R.M., Grigoryan B. V., Alexanyan H. A., Knyazyan N.A. A study of phase and formation diagrams of BaO–Bi₂O₃–BaO system. Glass Technol. Part A. 2009. Vol. 50, № 6. P. 323–328.
12. Milyukov E.M., Vilchinskaya N.N., Makarova T.M. Opticheskie postoyannye i nekotorye drugie harakteristiki stekol sistem BaO–Bi₂O₃–BaO i La₂O₃–Bi₂O₃–B₂O₃ [Optical constants and some other characteristics of glasses of systems BaO–Bi₂O₃–BaO and La₂O₃–Bi₂O₃–B₂O₃]. Fizika i himiya stekla, 1982. Vol. 8, № 3. S. 347–350.
13. Svoystva stekol i stekloobrazuyuschih rasplavov [Properties of glasses and glass-forming melts]. Spravochnik. 1979. Vol. III. Chast 2. S. 134
14. Qiao W., Chen P. Study on the properties of Bi₂O₃–B₂O₃–BaO lead-free glass using in the electronic pastes. Glass Physics and Chemistry. 2010. Vol. 36, № 3. P. 304–308.
15. Thichy L., Thicha H., Herrigova L., Ozdanova L. Some physical properties of (Bi₂O₃)_x(BaO)_{1-x}–B₂O₃ glasses. Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 126, № 1–2. P. 289–294.
16. Bobkova N.M., Trusova E.E., Zakharevich G.B. Phase, glass formation and the properties of BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses. Glass and ceramics. 2013. Vol. 69, № 11–12. P. 366–369.
17. Bobkova N.M., Trusova E.E. Glass-Ceramic Lightconverting Composites of a Remote Type for lighting sources based on light-emitting diodes. Glass Physics and Chemistry. 2015. Vol. 41, № 3. P. 296–301.

Бобкова Нинель Мироновна – доктор технических наук, профессор, «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Беларусь, главный научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики, **E-mail:** bobkova@belstu.by

Трусова Екатерина Евгеньевна – кандидат технических наук, «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Беларусь, доцент кафедры технологии стекла и керамики, **E-mail:** trusova@belstu.by