

**Д.Н. Хмиль, А.М. Камуз, В.Г. Камуз,
Н.Г. Алексенко, О.А. Камуз**

**МОДЕЛЬ КОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКИ
ФОТОЛЮМИНОФОРНОЙ СУСПЕНЗИИ
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ
СРЕДНЕГО МИКРОКРИСТАЛЛИКА
ФОТОЛЮМИНОФОРА**

Описана модель композитной пленки фотолюминофорной суспензии, с помощью которой можно определять вероятность перекрытия площадей микрочастиц фотолюминофора. С помощью данной модели, экспериментально вычислен спектр объемного коэффициента поглощения (в области примесного поглощения) среднего микрокристаллика фотолюминофора на основе галлий-гадолиниевого граната.

Ключевые слова: коэффициент поглощения, фотолюминофор, белый светодиод, галлий-гадолиниевый гранат.

ВВЕДЕНИЕ

В сверхъярких белых светодиодах в основном используется фотолюминофоры на основе гранатов, легированных церием. На сегодняшний день спектр возбуждения фотолюминофоров является единственным методом, который позволяет лишь качественно определять оптические параметры фотолюминофоров. Этой информации недостаточно для разработки новых фотолюминофоров.

Чтобы получить высокоэффективные фотолюминофоры, которые будут использоваться в белых светодиодах, требуется отработка технологии их синтеза. Поэтому нужны новые методы, количественно определяющие оптические параметры фотолюминофоров, среди которых можно отметить объемный коэффициент поглощения (ОКП).

В данной работе рассматриваются модель пленки с фотолюминофором и новый метод количественного измерения ОКП микрочастиц (зерен) фотолюминофоров, хаотически распределенных в биндере.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Построим модель пленки с фотолюминофором следующим образом. Вырежем из пленки прямоугольный параллелепипед высотой H и основанием в виде квадрата площадью S (рис. 1). Разделим параллелепипед плоскостями, параллельными основанию, на слои $P_1, P_2, P_3, \dots, P_N$ с толщинами, равными среднему диаметру зерен (a) фотолюминофора.

Разделим слой P_1 на элементарные ячейки с площадями оснований, равными $s_0 = a^2$. Будем считать, что количество элементарных ячеек в слое P_1 равно M (очевидно, что $S = s_0 M$) и каждая микрочастица порошка фотолюминофора имеет кубическую форму, а ее объем равен объему элементарной ячейки. Пусть количество кубических микрочастиц в слое P_1 — n ($n < M$). Суммы площадей всех частиц и свободных (незанятых микрочастицами) элементарных ячеек в слое P_1 составляют $S_q^{(1)} = s_0 n$ и $S_n^{(1)} = s_0 (M - n)$, соответственно, $S^{(1)} = S_q^{(1)} + S_n^{(1)}$. Если

© Д.Н. Хмиль, А.М. Камуз, В.Г. Камуз, Н.Г. Алексенко, О.А. Камуз, 2011

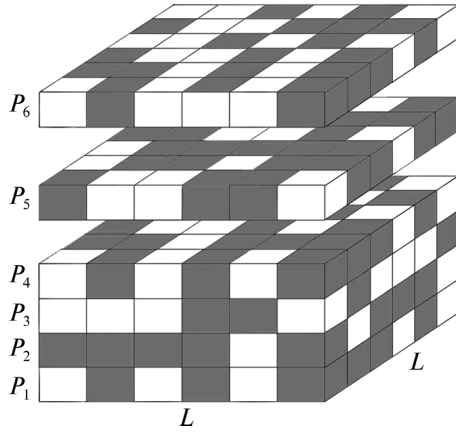


Рис. 1. Схематический вид шестислойной модели композитной пленки фотолюминофорной суспензии

концентрация микрочастиц K в слое P_1 равна $K = \left(\frac{S_q}{S} \right) = \frac{s_0 n}{s_0 M} = \frac{n}{M}$, то концентрация свободных элементарных ячеек — $\frac{S_n}{S} = \frac{s_0(M-n)}{s_0 M} = \frac{M-n}{M} = 1 - K$ [1].

Поскольку в параллелепипеде микрочастицы расположены хаотически, то в других слоях P_2, \dots, P_N суммы площадей всех частиц (или площадь частиц) и свободных элементарных ячеек (или площадь пустых ячеек) имеют одинаковые значения: $S_q^{(1)} = S_q^{(2)} = \dots = S_q^{(n)} = s_0 n$ и $S_n^{(1)} = S_n^{(2)} = \dots = S_n^{(n)} = s_0(M-n)$.

Итак, если параллелепипед разделен на N слоев, то в N слоях содержится N площадей частиц и N площадей пустых ячеек, т.е. $2N$ площадей. Спроектируем $2N$ площадей на плоскость основания параллелепипеда и найдем площади перекрытия проекций площадей частиц и проекции площадей пустых ячеек следующим образом. Пусть на слой P_1 падает нормально пучок плоскопараллельного света (на рис. 1 свет распространяется снизу вверх) с силой интенсивности света I_0 и плотностью интенсивности света $\frac{I_0}{S}$. Из геометрического определения вероятности следует, что $\frac{S_n^{(1)}}{S}$ — вероятность прохождения лучей пучка света мимо частиц порошка (т. е. $\frac{S_n^{(1)}}{S}$ определяет долю пучка света, проходящего мимо частиц), а $\frac{S_q^{(1)}}{S}$ — вероятность попадания лучей плоскопараллельного пучка на частицы (т. е. $\frac{S_q^{(1)}}{S}$ определяет долю пучка света, попадающего на микрочастицы). Дифракцию света на микрочастицах учитывать не будем.

Добавим к слою P_1 слой P_2 и найдем вероятности перекрытия проекций площадей пустых ячеек и частиц фотолюминофора слоя P_2 с P_1 , т.е. вероятности перекрытия площадей $S_n^{(2)}$ и $S_n^{(1)}$, $S_q^{(2)}$ и $S_q^{(1)}$, $S_q^{(2)}$ и $S_q^{(1)}$.

Так как в слоях P_1 и P_2 частицы и пустые места расположены хаотически, то вероятности перекрытия площадей $S_n^{(2)}$ и $S_n^{(1)}$, $S_q^{(2)}$ и $S_q^{(1)}$, $S_q^{(2)}$ и $S_q^{(1)}$ равны произведению соответствующих вероятностей, т.е.

$$\frac{S_{n,n}^{(2,1)}}{S} = \frac{S_n^{(2)}}{S} \cdot \frac{S_n^{(1)}}{S},$$

$$\frac{S_{n,q}^{(2,1)}}{S} = \frac{S_n^{(2)}}{S} \cdot \frac{S_q^{(1)}}{S},$$

$$\frac{S_{\text{ч.п}}^{(2,1)}}{S} = \frac{S_{\text{ч}}^{(2)}}{S} \cdot \frac{S_{\text{п}}^{(1)}}{S},$$

$$\frac{S_{\text{ч.ч}}^{(2,1)}}{S} = \frac{S_{\text{ч}}^{(2)}}{S} \cdot \frac{S_{\text{ч}}^{(1)}}{S},$$

где $\frac{S_{\text{п.п}}^{(2,1)}}{S}$ — вероятность перекрытия областей $S_{\text{п}}^{(2)}$ и $S_{\text{п}}^{(1)}$; $\frac{S_{\text{п.ч}}^{(2,1)}}{S}$ — вероятность перекрытия областей $S_{\text{п}}^{(2)}$ и $S_{\text{ч}}^{(1)}$; $\frac{S_{\text{ч.п}}^{(2,1)}}{S}$ — вероятность перекрытия областей $S_{\text{ч}}^{(2)}$ и $S_{\text{п}}^{(1)}$; $\frac{S_{\text{ч.ч}}^{(2,1)}}{S}$ — вероятность перекрытия областей $S_{\text{ч}}^{(2)}$ и $S_{\text{ч}}^{(1)}$ [2]. Тогда $\frac{S_{\text{п.п}}^{(2,1)}}{S} = (1-K)(1-K) = (1-K)^2$, $\frac{S_{\text{п.ч}}^{(2,1)}}{S} = K(1-K)$, $\frac{S_{\text{ч.п}}^{(2,1)}}{S} = K(1-K)$, $\frac{S_{\text{ч.ч}}^{(2,1)}}{S} = KK = K^2$. Для определения площадей перекрытия необходимо соответствующую вероятность умножить на полную площадь S . Например, $S_{\text{п.п}}^{(2,1)} = (1-K)^2 S$, $S_{\text{п.ч}}^{(2,1)} = (1-K)KS$, $S_{\text{ч.п}}^{(2,1)} = (1-K)KS$, $S_{\text{ч.ч}}^{(2,1)} = K^2 S$.

Как видим, проекции площадей пустых ячеек и частиц фотолуминофора слоя P_1 состоят из двух частей: $S_{\text{п}}^{(1)}$ и $S_{\text{ч}}^{(1)}$, а от двух слоев (слоя P_1 и слоя P_2) — из четырех частей: $S_{\text{п.п}}^{(2,1)}$, $S_{\text{п.ч}}^{(2,1)}$, $S_{\text{ч.п}}^{(2,1)}$ и $S_{\text{ч.ч}}^{(2,1)}$. Поскольку $S_{\text{п.ч}}^{(2,1)} = S_{\text{ч.п}}^{(2,1)} = (1-K)KS$, то

$$S_{\text{п.п}}^{(2,1)} + S_{\text{ч.п}}^{(2,1)} + S_{\text{п.ч}}^{(2,1)} + S_{\text{ч.ч}}^{(2,1)} = (1-K)^2 S + (1-K)KS + (1-K)KS + K^2 S = S[(1-K)^2 + 2K(1-K) + K^2] = S.$$

Теперь лучи плоскопараллельного пучка света будут проходить через три площади (после добавления слоя P_2 к слою P_1), которые соответственно равны $(1-K)^2 S$, $2KS(1-K)$ и $K^2 S$. Иными словами, лучи света будут проходить через две пустые ячейки (площадь $(1-K)^2 S$), через одну пустую ячейку и одну частицу фотолуминофора (площадь $2KS(1-K)$) и через две частицы фотолуминофора (площадь $K^2 S$). Будем считать, что пустые ячейки не поглощают свет. Тогда интенсивность света, проходящего через первую, вторую и третью области, соответственно составляет:

$$I_{\text{п.п}} = \frac{I_0}{S} [(1-K)^2 S] = I_0 (1-K)^2,$$

$$I_{\text{п.ч}} = \frac{I_0}{S} [2KS(1-K)] e^{-\beta a} = I_0 2K(1-K) e^{-\beta a},$$

$$I_{\text{ч.ч}} = \frac{I_0}{S} [K^2 S] e^{-2\beta a} = I_0 (K^2 S) e^{-2\beta a}.$$

Здесь β — объемный коэффициент поглощения для средней микрочастицы.

Если к двум слоям добавить третий слой, состоящий из двух площадей ($S_{\text{п}}^{(3)}$ и $S_{\text{ч}}^{(3)}$), то эти две площади третьего слоя будут перекрываться с четырьмя проекциями площадей от двух слоев P_1 и P_2 .

Вероятности перекрытия площадей $S_{\text{п}}^{(3)}$ и $S_{\text{ч}}^{(3)}$ с проекциями площадей $S_{\text{п.п}}^{(2,1)}$, $S_{\text{п.ч}}^{(2,1)}$, $S_{\text{ч.п}}^{(2,1)}$ и $S_{\text{ч.ч}}^{(2,1)}$ равны соответственно

$$\frac{S_{\text{п.п.п}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{п}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{п.п}}^{(21)}}{S} = (1-K)(1-K)^2 = (1-K)^3,$$

$$\frac{S_{\text{п.п.ч}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{п}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{п.ч}}^{(21)}}{S} = (1-K)(1-K)K = K(1-K)^2,$$

$$\frac{S_{\text{п.ч.п}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{п}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{ч.п}}^{(21)}}{S} = (1-K)(1-K)K = K(1-K)^2,$$

$$\frac{S_{\text{п.ч.ч}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{п}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{ч.ч}}^{(21)}}{S} = K^2(1-K),$$

$$\frac{S_{\text{ч.п.п}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{ч}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{п.п}}^{(21)}}{S} = K(1-K)^2,$$

$$\frac{S_{\text{ч.п.ч}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{ч}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{п.ч}}^{(21)}}{S} = K^2(1-K),$$

$$\frac{S_{\text{ч.ч.п}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{ч}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{ч.п}}^{(21)}}{S} = K^2(1-K),$$

$$\frac{S_{\text{ч.ч.ч}}^{(321)}}{S} = \frac{S_{\text{ч}}^{(3)}}{S} \frac{S_{\text{ч.ч.п}}^{(21)}}{S} = KK^2 = K^3.$$

Так как $S_{\text{п.п.ч}}^{(321)} = S_{\text{п.ч.п}}^{(321)} = S_{\text{ч.п.п}}^{(321)} = S[K(1-K)^2]$ и $S_{\text{п.ч.ч}}^{(321)} = S_{\text{ч.п.ч}}^{(321)} = S_{\text{ч.ч.п}}^{(321)} = S[K^2(1-K)]$, то

$$\begin{aligned} S_{\text{п.п.п}}^{(321)} + S_{\text{п.п.ч}}^{(321)} + S_{\text{п.ч.п}}^{(321)} + S_{\text{ч.п.п}}^{(321)} + S_{\text{п.ч.ч}}^{(321)} + S_{\text{ч.п.ч}}^{(321)} + S_{\text{ч.ч.п}}^{(321)} + S_{\text{ч.ч.ч}}^{(321)} = \\ = S[(1-K)^3 + 3K(1-K)^2 + 3K(1-K) + K^3] = S. \end{aligned}$$

Теперь лучи плоскопараллельного пучка света будут проходить через четыре площади (после добавления слоя P_3 к слоям P_2 и P_1), которые равны соответственно $S \cdot (1-K)^3$, $S \cdot 3K(1-K)^2$, $S \cdot 3K(1-K)$ и SK^3 [1,2]. При этом лучи света проходят через три пустые ячейки (площадь $S(1-K)^3$), через две пустых ячейки и одну частицу (площадь $S \cdot 3K(1-K)^2$), через одну пустую ячейку и две частицы (площадь $S \cdot 3K(1-K)$), через три частицы (площадь SK^3).

Тогда через первую, вторую, третью и четвертую области пройдет свет интенсивностью соответственно

$$I_{\text{п.п.п}} = \frac{I_0}{S} [S(1-K)^3] = I_0(1-K)^3,$$

$$I_{\text{п.п.ч}} = \frac{I_0}{S} [S \cdot 3K(1-K)^2] e^{-\beta a} = I_0 \cdot 3K(1-K)^2 e^{-\beta a},$$

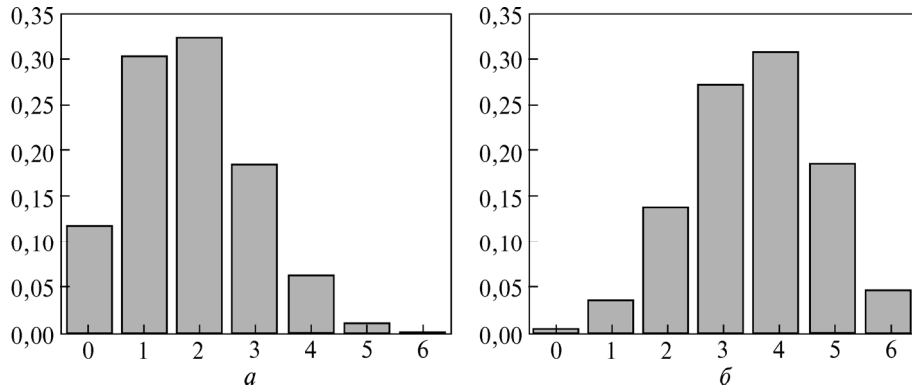


Рис. 2. Вероятность перекрытия частиц фотолуминофора в шестислойной пленке с концентрацией фотолуминофора, %: *a* — 30; *б* — 60

$$I_{\text{п.ч.ч}} = \frac{I_0}{S} [S \cdot 3K^2(1-K)]e^{-2\beta a} = I_0 \cdot 3K^2(1-K)e^{-2\beta a},$$

$$I_{\text{ч.ч.ч}} = \frac{I_0}{S} [SK^3]e^{-3\beta a} = I_0 S \cdot 3K^3 e^{-3\beta a}.$$

Аналогично определены площади перекрытия проекций площадей пустых ячеек и частиц фотолуминофора от 4-х, 5-ти и т.д. слоев. Затем было выведено мнемоническое правило определения вероятностей перекрытия площадей пустых ячеек и частиц от N слоев.

В нашем методе сначала измеряется коэффициент поглощения пленки суспензии фотолуминофора a с помощью метода двух толщин. Затем записывается равенство вида (например, для 6-ти слоев)

$$e^{-\alpha(\Delta d)} = (1-K)^6 + 6K(1-K)^5 e^{-\beta a} + 15K^2(1-K)^4 e^{-2\beta a} + 20K^3(1-K)^3 e^{-3\beta a} + \\ + 15K^4(1-K)^2 e^{-4\beta a} + 6K^5(1-K) e^{-5\beta a} + K^6 e^{-6\beta a}.$$

Здесь $\Delta d = (d_2 - d_1) = 6a$ — разница толщин двух пленок (d_2 , d_1 — соответственно толщина второй и первой пленок); α , β , a и K — соответственно средний коэффициент поглощения пленки суспензии фотолуминофора, объемный коэффициент поглощения микрокристалликов (зерен) фотолуминофора, средний размер зерен и концентрация частиц фотолуминофора в пленке. В левой части равенства находятся параметры пленки, в правой — параметры микрокристалликов. На рис. 2 приведена вероятность перекрытия для шестислойной пленки с концентрациями фотолуминофора 30 и 60 %.

Поскольку значения всех параметров (α , Δd , a и K) известны, то из последнего равенства можно определить коэффициент поглощения микрокристалликов β . Отметим, что в этом равенстве для шестислойной пленки значение $(1-K)^6$ равно проективной площади только от пустых ячеек, а $6K(1-K)^5$, $15K^2(1-K)^4$, $20K^3(1-K)^3$, $15K^4(1-K)^2$, $6K^5(1-K)$ и K^6 равны проективным площадям перекрытия, которые возникают соответственно от одной, двух, трех, четырех, пяти и шести частиц.

Левая часть равенства — интегральная интенсивность света, проходящего через площадь S шестислойной пленки. В правой части записаны ве-

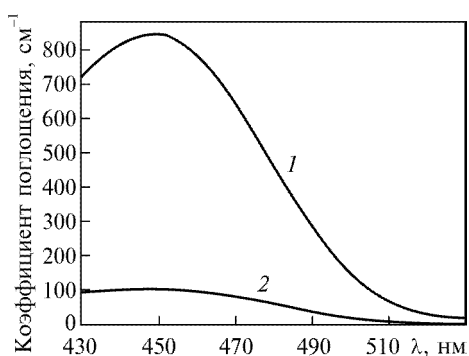


Рис. 3. Зависимость объемного коэффициента поглощения (1) средних микрокристалликов фотолуминофора (для $d_{50} = 5$ мкм), а также коэффициента поглощения (2) композитной пленки фотолуминофорной суспензии, определенного методом двух толщин, от длины волны

личины семи парциальных световых потоков, которые проходят через шесть перекрывающихся слоев, состоящих из:

- шести пустых ячеек;
- пяти пустых ячеек и одной частицы фотолуминофора;
- четырех пустых ячеек и двух частиц фотолуминофора;
- трех пустых ячеек и трех частиц фотолуминофора;
- двух пустых ячеек и четырех частиц фотолуминофора;
- одной пустой ячейки и пяти частиц фотолуминофора;
- шести частиц фотолуминофора.

Модель пленки учитывает поглощение, которое возникает при прохождении света через одну, две, три, четыре, пять и шесть частиц, что позволяет определить объемный коэффициент поглощения средней микрочастицы.

Данная модель была нами использована для измерения спектра объемного коэффициента поглощения фотолуминофора ФЛЖ-7 (галлий-гадолиниевый гранат) со средним размером микрочастиц 5 мкм (рис. 3). Коэффициент поглощения на длине волны 460 нм равен 775 см^{-1} .

Как видно из рис. 3, объемный коэффициент поглощения средних микрокристалликов намного выше коэффициента поглощения композитной пленки фотолуминофорной суспензии. Знание ОКП фотолуминофора позволяет целенаправленно изменять его технологические режимы синтеза для повышения эффективности.

Отметим, что в дальнейшем предполагается доработать данную модель, в результате чего она позволит определять ОКП не только для среднего размера частиц, но и для всей дисперсности. Следовательно, с использованием композитной пленки фотолуминофорной суспензии можно будет находить концентрацию церия в микрокристалликах фотолуминофоров.

ВЫВОДЫ

Полученные спектры поглощения микрочастиц фотолуминофоров позволяют целенаправленно оптимизировать технологию синтеза ИАГ-фотолуминофоров.

В статье разработана модель композитной пленки фотолуминофорной суспензии, которая позволяет определять вероятность перекрытия площадей микрочастиц фотолуминофора.

С помощью модели впервые определен спектр объемного коэффициента поглощения (в области примесного поглощения) среднего микрокристаллика фотолуминофора на основе галлий-гадолиниевого граната.

**D.N. Khmil, A.M. Kamuz, V.G. Kamuz, N.G. Aleksenko,
O.A. Kamuz**

**MODEL OF COMPOSITE FILM OF PHOSPHOR SLURRY AND
DETERMINATION OF VOLUMETRIC COEFFICIENT OF AVERAGE-
SIZED PHOSPHOR MICROCRYSTAL**

A model of the composite phosphor slurry film is described, which can be used for the determination of probability of microcrystal phosphor area overlapping. Using this model, the experimental spectrum was calculated for the volumetric absorption coefficient of average-sized phosphor microcrystal on the basis of gallium-gadolinium garnet.

Keywords: absorption coefficient, photoluminophor, white light-emitting diode, gallium-gadolinium garnet.

1. *Письменный Д.Т.* Конспект лекций по теории вероятностей и математической статистике. — М.: Айрис-пресс, 2004. — 256 с.
2. *Гмурман В.Е.* Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов. — М.: Высш. шк., 2003. — 479 с.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 45
03028 Киев

Получено 08.04.2011