

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas

Justina Aglinskaitė

KOMPOZITINIŲ FOSFORUS LAIKANČIŲ TERPIŲ OPTINIŲ IR  
ŠILUMINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas  
Optoelektronikos medžiagų ir technologijų  
studijų programa

Studentė

Justina Aglinskaitė

Leista ginti

2019-05-20

Darbo vadovas

doc. Pranciškus Vitta

Instituto atstovas

prof. Vincas Tamošiūnas

Vilnius 2019

# Turinys

<b>ĮVADAS</b>	<b>4</b>
<b>1 LITERATŪROS APŽVALGA</b>	<b>6</b>
1.1 Fotoluminescencija . . . . .	6
1.1.1 FL kvantinė išeiga . . . . .	7
1.1.2 FL laikinės atsako funkcijos . . . . .	8
1.1.3 Temperatūrinis fotoluminescencijos gesinimas . . . . .	11
1.2 Fosforai taikymui kietakūniame apšvietime . . . . .	12
1.2.1 Itrio aliuminio granatas legiruotas $Ce^{3+}$ jonais . . . . .	14
1.2.2 Chalkogenidai legiruoti $Eu^{2+}$ jonais . . . . .	15
1.3 Balti šviesos šaltiniai su lazeriniu diodu ir fosforu . . . . .	15
1.3.1 Didelio galios tankio fotoluminescencijos žadinimas . . . . .	16
1.4 Fosforų termometrija . . . . .	17
1.4.1 Fosforų termometrijos veikimo principai ir pagrindinės taikymo sritys . . . . .	17
1.5 Medžiagų šilumos laidumas . . . . .	19
1.5.1 Medžiagų šiluminio laidumo didinimas kompozituose . . . . .	19
1.5.2 Kompozitų su heksagoniniu boro nitridu šiluminės savybės . . . . .	21
1.5.3 Šiluminio laidumo matavimas . . . . .	21
<b>2 METODIKA</b>	<b>23</b>
2.1 Tyrime naudoti bandiniai . . . . .	23
2.2 Fotoluminescencijos kvantinės išeigos ir spektrų matavimas . . . . .	24
2.3 Bandinių difuzinių atspindžių ir FL intensyvumo matavimas . . . . .	24
2.4 Fotoluminescencijos gesimo trukmių matavimas . . . . .	25
2.5 Fotoluminescencijos savybių priklausomybės nuo žadinančios galios tankio matavimas . . . . .	27
2.6 Šiluminio laidumo matavimas . . . . .	28
<b>3 REZULTATAI</b>	<b>30</b>
3.1 Šilumos laidumo koeficiento matavimo stendo tyrimas . . . . .	30
3.2 Kompozitų su didelio šilumos laidumo priemaišomis tyrimas . . . . .	32
3.2.1 Kompozitų su silikono laikančiąja terpe šilumos laidumo tyrimas . . . . .	32
3.2.2 Kompozitų su boro nitrido milteliais šilumos laidumo ir difuzinių atspindžių tyrimas . . . . .	32
3.2.3 Bandinių su skirtingomis laikančiosiomis terpėmis bei boro nitrido ir fosforo milteliais tyrimas . . . . .	34
3.3 Kompozitų su boro nitrido milteliais ir sulfoselenidiniu fosforu fotoluminescencijos ir šiluminių savybių tyrimas . . . . .	36
3.4 Kompozitų su skirtinga fosforo koncentracija fotoluminescencijos ir šiluminių savybių tyrimas . . . . .	38
3.5 Bandinių fotoluminescencijos savybių ir temperatūros priklausomybės nuo žadinimo galios tankio tyrimas . . . . .	40

DARBO IŠVADOS	44
PRANEŠIMAI KONFERENCIJOSE	45
PADĖKOS	47
LITERATŪROS SĄRAŠAS	48
SANTRAUKA	54
SUMMARY	55

# ĮVADAS

Kietakūniams šviesos šaltiniams keičiant įprastas kaitrines elektros lemputes, atsiranda jų pritaikymų pačioms įvairiausioms reikmėms. Dėl šios apšvietimo technologijos lankstumo, ekonomiško, ekologiško ir ilgaamžiško šviestukų pagrindu pagaminti šviesos šaltiniai įsigali daugelyje sričių: automobiliuose, eismo šviesose, signaliniame apšvietime, įvairiuose ekranuose, gatvių ir namų apšvietime, bei interjero ir eksterjero dekore [1]. Nors didžiąjai daliai taikymų pakanka pigių ir efektyvių šviestukų, vis dėlto nišiniams taikymams reikalingas itin išreikštas šviesos kryptingumas bei didelis šviesos intensyvumas. Tokiems specialioms poreikiams pradedami naudoti šviestuvai su lazeriniais diodais (LD).

Lazeriniai diodai gali būti naudojami didelio intensyvumo apšvietimo taikymuose. Esant dideliems maitinančios srovės tankiams, lazerinių diodų efektyvumas lenkia šviestukų efektyvumą [2]. LD grįstas apšvietimas gali būti naudojamas medicinoje, projektoriuose, priekiniuose automobilių žibintuose ir kitur. Norint išgauti baltą apšvietimo spalvą dažniausiai naudojamas mėlynas LD su dalį mėlynos šviesos į geltoną konvertuojančiu fosforu [3]. Siekiant pagerinti baltos šviesos kokybę taip pat gali būti papildomai naudojami raudonas ar žalias fosforai [4–6].

Šviestuve fosforų milteliai yra disperguojami laikančioje matricoje, kuri dėl didelio žadinimo galios tankio neišvengiamai ima kaisti. Nors terminio kontakto tarp LD ir atskirai nuo jo tvirtinamo fosforo dažniausiai nėra, kaitimą šviesos keitiklyje lemia dalies žadinančių fotonų sugertis ir Stokso poslinkis – šiluminiai nuostoliai dėl žadinančio ir išspinduliuoto fotonų energijų skirtumo. Fosfore išsiskiriant dideliems šilumos kiekiams, šviestuvams su LD reikalingi aukšto šiluminio laidumo kietakūniai šviesos konverteriai. Įprastai baltuose šviestukuose naudojamos polimerinės fosforų laikančiosios matricos pasižymi žemu šilumos laidumu, todėl nėra tinkamos didelės galios fotoluminescencijos žadinimui. Šiuo metu LD šviestuvų taikymams yra tyrinėjami fosforai stikluose, fosforų keramikos ir netgi fosforų monokristalai [7–9]. Vis dėlto aukštų slėgių ir temperatūrų reikalaujanti tokių fosforų gamybos technologija yra sudėtinga ir komerciškai nepatraukli.

Šiame darbe pristatau kitą požiūrį į spinduliuotės konverterių pritaikymą LD apšvietimui, kuris remiasi ne technologiškai sudėtingomis struktūromis, o komerciniuose šviestuvuose dažniausiai naudojamų organinių matricų šiluminio laidumo gerinimu į įprastą laikančiąją terpę pridedant šilumai laidžių komponentų miltelių. Šiluminio laidumo išaugimas organinėse terpėse pridedant šilumai laidžių priemaišų yra tiriamas naudojamui mikroelektronikoje, ypač aukštų įtampų elektros prietaisuose, šviestukuose [10]. Vis dėlto šis būdas pagerinti fosforų terpių šilumos laidumą dar nebuvo parodytas. Tokio šilumos laidumą didinančio ir optinei spinduliuotei tinkančio komponento pavyzdys galėtų būti boro nitrido milteliai, kurių įterpimas į fosforų laikančiąsias matricas ir bus tiriamas šiame darbe.

Šio darbo tikslas yra ištirti boro nitrido įterpimo į laikančiąją terpę įtaką fosforų optinėms ir šiluminėms savybėms.

Tikslo įgyvendinimui suformuluoti darbo uždaviniai:

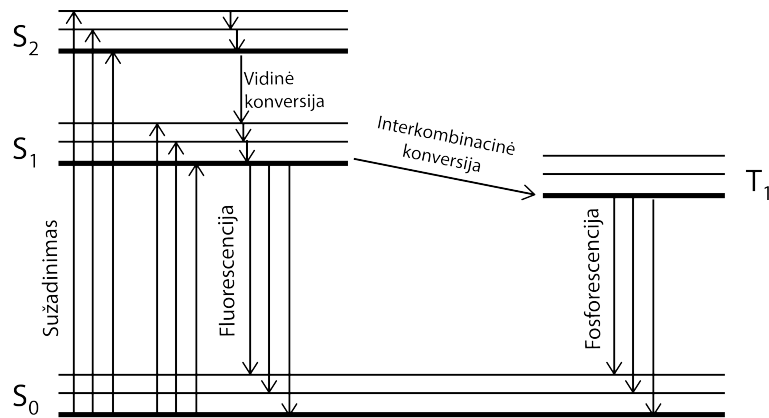
1. Sukonstruoti šiluminio laidumo matavimo stendą.
2. Nustatyti šilumai laidžių priemaišų ir organinių terpių įtaką bandinių šiluminėms ir optinėms savybėms.
3. Parinkti optimalias medžiagas fosforų laikančiajai terpei atliekant fotoluminescencijos ir šiluminio laidumo tyrimus bandiniams su fosforu.
4. Pagaminti seriją bandinių su sulfoselenidiniais fosforais bei išsirinktąja terpe ir ištirti bandinių šiluminių ir optinių savybių priklausomybę nuo BN koncentracijos.
5. Ištirti sulfoselenidinių bandinių šiluminių ir optinių savybių priklausomybę nuo fosforo koncentracijos.
6. Išmatuoti sulfoselenidinių bandinių fotoluminescencijos savybių priklausomybę nuo temperatūros.
7. Išmatuoti sulfoselenidinių bandinių fotoluminescencijos savybių ir temperatūros priklausomybę nuo žadinančios spinduliuotės galios tankio.
8. Parinkti optimalią fosforų laikančiosios terpės sudėtį.

# 1 LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Fotoluminescencija

Liuminescencija – medžiagos šviesos spinduliavimas dėl netermiškai sužadintų elektronų relaksavimo į žemesnius energijos lygmenis. Pagal elektronų sužadinimo būdą skiriamos įvairios liuminescencijos rūšys. Vieną iš jų – fotoluminescenciją – sukelia medžiagos žadinimas fotonais.

Fotoluminescencija (FL) yra skirstoma į fluorescenciją ir fosforescenciją. Šis skirstymas remiasi tuo, kokioje būsenoje yra sužadintas elektronas. Elektronų šuoliai iš singletinės būsenos į pagrindinę būseną sukelia fluorescenciją, o šuoliai iš tripletinės būsenos – fosforescenciją. Fotoluminescencijos spartą apibūdina jos gesimo trukmė ( $\tau$ ) – trukmė, per kurią FL intensyvumas po be galo trumpo sužadinimo sumažėja e kartų. Fluorescencijos gesimo trukmės dažniausiai yra nanosekundžių eilės, o fosforescencijos milisekundžių [11].

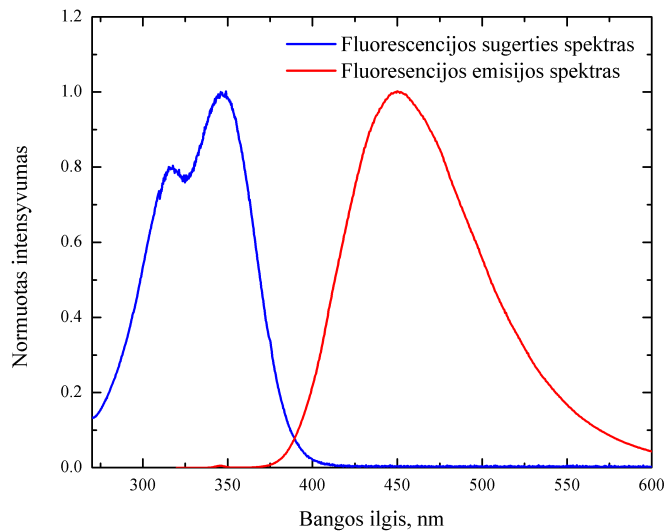


1.1 pav.: Jablonskio diagramos pavyzdys, pagal [12].

Šviesos sugerties ir spinduliavimo procesus lemiantys elektronų šuoliai gali būti iliustruojami Jablonskio diagrama. Šioje diagramoje, rodančioje elektrono galimas energetines būsenas, galima pavaizduoti įvairius spindulinius procesus: sugertį, fotoluminescenciją, taip pat nespindulinius procesus: vidinę ir interkombinacinę konversiją. 1.1 pav. Jablonskio diagramoje parodytos pagrindinė, pirmoji ir antroji sužadintos singletinės būsenos taip pat pirmoji tripletinė būsena (atitinkamai  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$ ). Kiekviename elektroniniame lygmenyje elektronas gali būti keliuose virpesiniuose energijos lygmenyse. Kambario temperatūroje terminės energijos dažniausiai nepakanka elektronams sužadinti į aukštesnius virpesinius lygmenis, todėl fotono emisija ir absorbcija įvyksta elektronui esant elektroninio lygmens pagrindiniame vibraciniame lygmenyje. Vykstant sugerties procesui elektronas paprastai yra sužadintas į sužadinto elektroninio lygmens aukštesnį virpesinį lygmenį, iš kurio per kelias pikosekundes relaksuoja į  $S_1$  pagrindinį virpesinį lygmenį. Šis procesas vadinamas vidine konversija. Vėliau vyksta fluorescencijos procesas, kurio metu išspinduliuodamas fotoną elektronas atsiduria  $S_0$  lygmenyje. Elektronas, esantis  $S_1$  būsenoje, taip pat gali patirti interkombinacinę konversiją ir patekti į  $T_1$  būseną.  $T_1$  paprastai turi žemesnę nei  $S_1$  būsenos energiją, o iš šios būsenos vykstantis fosforescencijos procesas yra mažesnės spartos. Fosforescencija būdinga sunkesniems atomams, kurie

padidina interkombinacinės konversijos tikimybę [11].

Fotoluminescencija apibūdinama sužadavimo ir emisijos spektrais. Šiuos spektrus nulemia singletinių ir tripletinių būsenų, taip pat jų vibracinių lygmenų energijų išsidėstymas. Sugerties spektras visada yra pasislinkęs trumpesniųjų bangų link emisijos spektro atžvilgiu. Taip yra todėl, kad sugertis dažniausiai vyksta iš  $S_0$  būsenos pagrindinio vibracinio lygmens į aukštesnių singletinių būsenų sužadintus vibracinius lygmenis, o fotoluminescencija vyksta iš singletinių arba tripletinių būsenų pagrindinio vibracinio lygmens į sužadintus vibracinius  $S_0$  būsenos lygmenis. Taigi dalis sugertos energijos visada prarandama nespindulinių vidinės arba interkombinacinės konversijos šuolių metu. Dėl tokio energijos praradimo atsirandantis sugerties ir emisijos spektrų išsiskyrimas vadinamas Stokso poslinkiu. 1.2 pav. pavaizduoti vienos iš anksčiausiai atrastų fotoluminescencija pasižyminčių medžiagų – chinino sugerties ir emisijos spektrai. Sugerties spektre matomos dvi smailės rodo elektronų šuolius į  $S_1$  ir  $S_2$  būsenas, o emisija vyksta tik iš  $S_1$  į  $S_0$  būseną, taigi emisijos spektre matoma tik viena smailė [11].



1.2 pav.: Sunormuoti chinino FL žadinimo ir emisijos spektrai, pagal [13].

### 1.1.1 FL kvantinė išeiga

Fotoluminescuojančias medžiagas apibūdinama ne tik sugerties ir emisijos spektrai, bet ir FL kvantinė išeiga. Kvantinė išeiga parodo santykį tarp medžiagos išspinduliuotų ir jos sugertų fotonų:

$$Q = \frac{N}{N_0}. \quad (1.1)$$

Čia  $N$  – išspinduliuotų fotonų skaičius, o  $N_0$  – sugertų. Kvantinę išeigą taip pat galima apskaičiuoti pagal spindulinės ir nespindulinės relaksacijų spartas:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{ns}}. \quad (1.2)$$

Čia  $\Gamma$  – FL sparta,  $k_{ns}$  – nespindulinės relaksacijos sparta. Esant lėtiems nespindulinės relaksacijos procesams ir greitiems fotoluminescencijos procesams, kvantinės išėigos vertė gali priartėti prie vieneto, tačiau energijos išėiga dėl Stokso poslinkio visuomet bus mažesnė. Vykstant fosforescencijai spindulinės relaksacijos sparta dažniausiai būna žymiai ilgesnė nei nespindulinės, todėl fosforescencijos kvantinės išėigos įprastai yra nedidelės [11].

### 1.1.2 FL laikinės atsako funkcijos

Kitas svarbus fotoluminescenciją nusakantis parametras yra laikinė FL atsako funkcija. Ji nusako FL intensyvumo priklausomybę nuo laiko, praėjusio po palyginti trumpo sužadavimo impulso. Kai fotoluminescenciją lemia vienas rekombinacijos kanalas, FL intensyvumo priklausomybę nuo laiko galima nusakyti vienekspONENTINE funkcija:

$$I(t) = \alpha \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (1.3)$$

Čia  $\alpha$  – FL intensyvumą pradinio laiko momentu nusakantis dydis,  $\tau$  – gesimo trukmė. Sudėtingesniu atveju medžiagoje gali būti keli fotoluminescencijos centrai. Tuomet bendra FL gesimo charakteristika susidėtų iš kelių eksponentinių sandų:

$$I(t) = \sum_i \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (1.4)$$

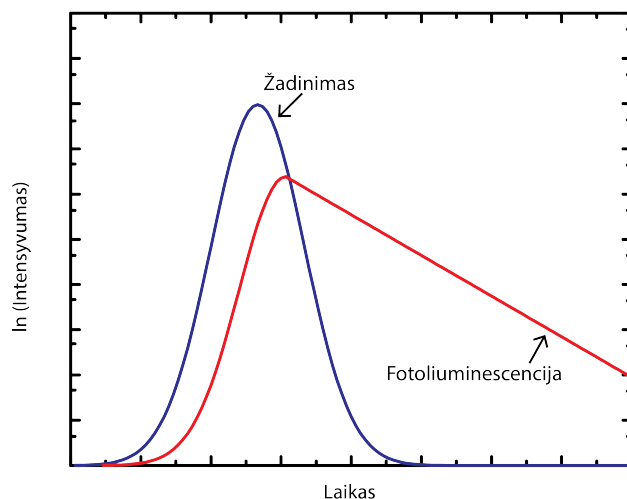
Šių sandų santykinis įnašas į bendrą fotoluminescencijos intensyvumą nuostoviuoju atveju yra:

$$k = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i \tau_i}. \quad (1.5)$$

Įvairių medžiagų FL laikinė atsako funkcija yra medžiagą apibūdinantis parametras, nekintantis laike ir nepriklausantis nuo sužadavimo energijos tankio. Ši funkcija gali suteikti daug naudingos informacijos apie tiriamas medžiagas: įvairių medžiagų koncentracijas, jų būsenas, atstumus tarp FL donorų ir akceptorų. Skirtingomis FL gesimo trukmėmis paremta fluorescencijos gesimo trukmių mikroskopija, padedanti stebėti fotosensibilizatorius augliuose ir ląstelėse [14]. FL gesimo trukmės nustatymas taip pat gali padėti atskirti skirtingas medžiagas, esant tų medžiagų FL spektrų sutapimui [15].

FL gesimo trukmės gali būti matuojamos laikinės arba dažninės skyros metodais. Laikinės skyros metodas remiasi impulsiniu fluorescencijos žadinimu ir FL intensyvumo laikinio skirstinio matavimu. Kaip matyti iš 1.3 pav., esant impulsiniam žadinimui (impulso trukmė  $\tau_{imp.} < \tau$ ) ir vienekspONENTINIAM FL intensyvumo gesimui, intensyvumo logaritmas tiesiškai kinta laike.





**1.3 pav.:** FL gesimo trukmės laikinės skyros matavimas, pagal [16].

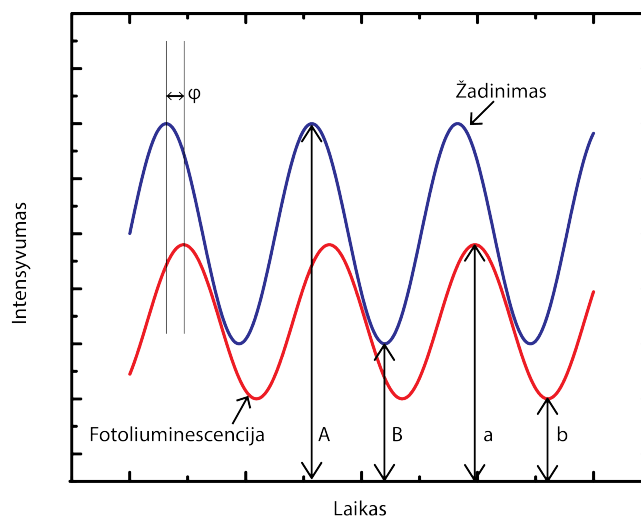
Tokiu atveju FL gesimo trukmę galima apskaičiuoti pagal formulę:

$$\tau = - \left[ \frac{\partial \ln I(t)}{\partial t} \right]^{-1}. \quad (1.6)$$

Dažninės skyros metodas remiasi moduliutu žadinimo signalu ir moduliuto FL signalo matavimu. Moduliuojant žadinimo signalą sinusiniu dėsniu, kurio periodas yra artimas FL gesimo trukmei, FL signalas pasislenka žadinimo signalo atžvilgiu per fazės pokytį  $\varphi$ , o FL signalo moduliacijos gylis sumažėja (1.4 pav.). FL signalo demoduliacija apskaičiuojama pagal formulę:

$$m = \frac{(a - b)(A + B)}{(a + b)(A - B)}. \quad (1.7)$$

Esant vienksoponentiniam FL intensyvumo gesimo dėsniui, FL gesimo trukmę galima ap-



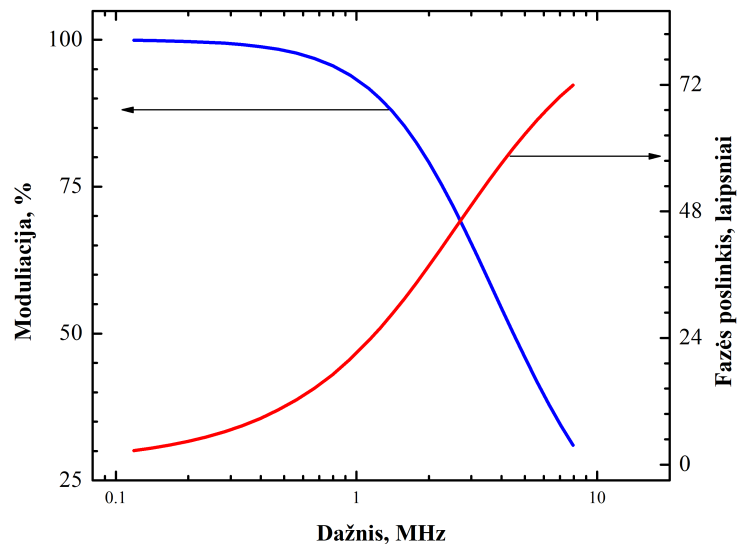
**1.4 pav.:** FL gesimo trukmės dažninės skyros matavimas, pagal [16].

skaičiuoti pagal FL signalo fazės poslinkį arba demoduliacijos vertę:

$$\tau = \frac{\tan(\varphi)}{\omega}. \quad (1.8)$$

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left[ \frac{1}{m^2} - 1 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (1.9)$$

Čia  $\omega$  – moduliacijos kampinis dažnis. Esant sudėtingesniam FL gesimo dėsniai neužtenka nustačius vieną moduliacijos dažnį išmatuoti fazės poslinkio ir demoduliacijos verčių. Tokiu atveju matuojamos FL signalo fazės poslinkio ir moduliacijos dažninės charakteristikos (1.5 pav.). Charakteristikos analizuojamos netiesinių mažiausių kvadratų metodu nustatant FL parametrus: visų rekombinacijos kanalų gesimo trukmes ir intensyvumo sandus [11, 16].



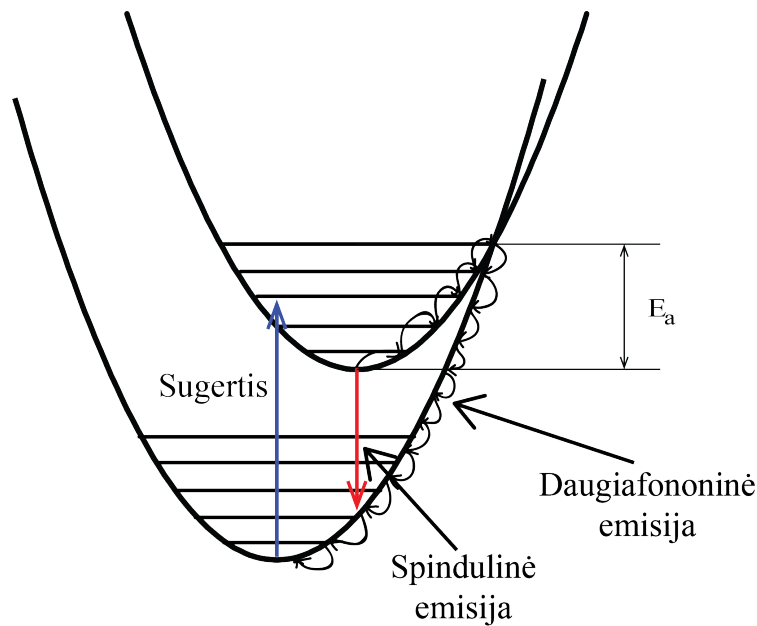
**1.5 pav.:** FL signalo fazės poslinkio ir moduliacijos gylis dažninė priklausomybė, pagal [16].

Tiek dažninės, tiek laikinės skyros FL gesimo trukmės matavimo metodai apie fotoluminescencijos procesą teikia vienodą informaciją, tačiau skirtingi prietaisai ir duomenų apdorojimo mechanizmai lemia, jog kiekvienas šių metodų turi savų privalumų ir trūkumų. Laikinės skyros metodas pranašesnis tuo, jog tiesiogiai parodo FL intensyvumo priklausomybę nuo laiko. Dėl šios priežasties galima lengvai eliminuoti foną ir pašalinius parazitinius signalus. Tuo tarpu dažninės skyros metodo duomenims reikalinga Furjė transformacija norint gauti FL atsako funkciją. Šiuo metodu taip pat sunkiau pašalinti foninį signalą ar dėl aukštų dažnių atsiradusį elektromagnetinį ryšį tarp FL žadinimo ir detektavimo grandinių. Vis dėlto norint apskaičiuoti FL gesimo trukmę laikinės skyros metodu tenka kaupti duomenis visą matavimą ir tik vėliau juos galima analizuoti. Dar viena problema yra tai, jog žadinimo impulsai dažnai nėra pakankamai trumpi ir juos tenka eliminuoti iš matavimo duomenų pasitelkiant sudėtingą dekonvoliucijos procedūrą. Šio metodo metu kartais naudojami didelės galios impulsai gali pažeisti tiriamą medžiagą arba joje sukelti netiesinius efektus. Kitavertus naudojant koreliuotų laike pavienių

fotonų skaičiavimo metodiką FL gesimo dėsniai nustatyti reikalingi labai maži fotoluminescencijos intensyvumai, todėl galima išvengti bandinių pažaidos. Vis dėlto pagrindiniai dažninės skyros metodo privalumai yra šie: duomenis galima apdoroti realiu laiku ir vienkسونėiam gesimo dėsniai iš karto nustatyti FL gesimo trukmę, dėl žadinančio signalo atsilikimo atsirandantis fazės poslinkis eliminuojamas tiesiog atimant jį iš FL fazės poslinkio taip pat maža momentinė ir didelė vidutinė galia dažnu atveju ne taip kenkia bandiniams bei šiuo metodu galima pamatuoti didelio intensyvumo fotoluminescencijos signalus, kuomet pavienių fotonų skaičiavimas yra neįmanomas [16, 17].

### 1.1.3 Temperatūrinis fotoluminescencijos gesinimas

Įvairiems taikymams labai svarbios fotoluminescencijos medžiagų temperatūrinės charakteristikos. Dažnai jas nulemia aukštesiose temperatūrose pagreitėję nespindulinės rekombinacijos procesai, kurie lemia temperatūrinį fotoluminescencijos gesinimą (mažėjantį FL intensyvumą kylant temperatūrai). Šis temperatūrinis gesinimas vyksta tuomet, kai terminės sužadavimo energijos elektronui pakanka pasiekti pagrindinės ir sužadintos būsenų parabolės susikirtimo tašką  $k$  erdvėje (1.6 pav.) ir įvyksta nespindulinė daugiafononė emisija.



**1.6 pav.:** Pagrindinę ir sužadintą būseną vaizduojančios parabolės, charakterizuojančios temperatūrinį FL gesinimą lemiančią aktyvacijos energiją  $E_a$ , pagal [16, 18].

Šis procesas yra nulemtas nespindulinės relaksacijos spartos didėjimo kylant temperatūrai:

$$k_{ns} = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (1.10)$$

Čia  $A$  – nespindulinės relaksacijos konstanta,  $E_a$  – aktyvacijos energija,  $k$  – Bolcmano konstanta. Pagal 1.2 kvantinės išieigos ir spindulinės bei nespindulinės relaksacijų spartų sąryšį

galima nustatyti FL kvantinės išeigos priklausomybę nuo temperatūros:

$$Q = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}. \quad (1.11)$$

Čia  $C$  – konstanta. Taigi didėjant temperatūrai trumpėja FL gesimo trukmė, tuo pačiu mažėja ir FL kvantinė išeiga [18].

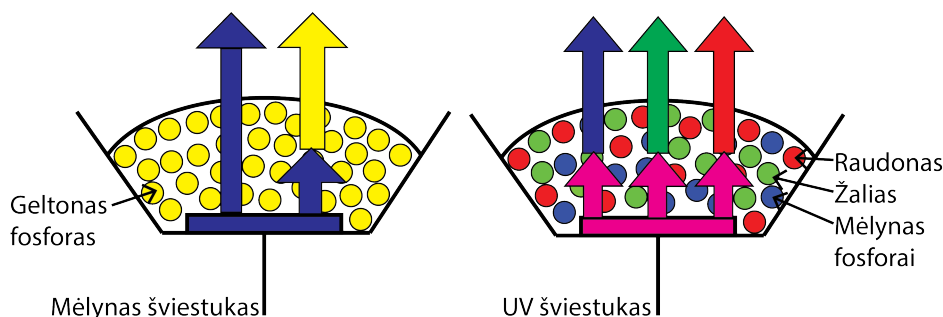
Yra daug priežasčių, kodėl atsiranda gesimo trukmės temperatūriniai netolygumai. Juos gali lemti ne tik žema aktyvacijos energija ir padidėjusi daugiafononės emisijos tikimybė, bet ir pačios fosforo medžiagos parametrai. Pavyzdžiui pastebėta, jog nuo FL aktyvatoriaus koncentracijos medžiagose priklauso jų temperatūrinis FL gesinimas. Vieno plačiausiai naudojamų  $Y_3Al_5O_{12}^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>) fosforų FL intensyvumo ir gesimo trukmės vertės didinant temperatūrą priklauso nuo Ce<sup>3+</sup> jonų koncentracijos kristale. Nustatyta, jog esant mažesnei Ce<sup>3+</sup> jonų koncentracijai, fosforas jį kaitinant išlieka stabilus ir jo FL intensyvumas nemažėja net iki 700 K temperatūros [19]. Šiuo metu nustatyta, jog medžiaga NaSc<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> pasižymi nuliniu temperatūriniu FL gesinimu iki 200 °C temperatūros. Iširta, jog šioje medžiagoje temperatūrinis FL gesinimas nestebimas dėl defektų indukuoto medžiagos polimorfizmo. Aukštesnėse temperatūrose esant skirtingoms medžiagos fazėms emisijos nuostolius medžiagoje kompensuoja defektuose esančių elektronų ir skylių porų perduodama energija Eu<sup>2+</sup> jonams [20].

## 1.2 Fosforai taikymui kietakūniame apšvietime

Fosforai – fotoluminescencija pasižyminčios medžiagos. Dažniausiai fosforai yra kietos neorganinės medžiagos, sudarytos iš pagrindinės gardelės, kurioje neretai būna įterpti priemaišiniai jonai. Priemaišinių jonų koncentracijos paprastai būna nedidelės, tačiau būtent jie lemia fosforo fotoluminescencijos savybes. Tokie FL savybes lemiantys priemaišiniai jonai vadinami aktyvatoriais. FL sužadavimo energiją dažniausiai sugeria fosforo gardelė arba aktyvatoriai. Esant silpnai aktyvatoriaus sugerčiai medžiaga legiruojuama sensibilizatoriais – jonais, kurie sustiprina žadinančios spinduliuotės sugertį ir energiją perduoda aktyvatoriams, kuriuose vyksta fotoluminescencijos emisija. FL savybes lemia ne tik parinktas aktyvatoriaus jonas, tačiau taip pat ir jo sąveika su aplinkine gardele. Dėl didelio aktyvatorių ir gardelių pasirinkimo galimos įvairios fosforų fotoluminescencinės, terminės ir cheminės savybės, kurios lemia platų fosforų pritaikymą. Šios medžiagos naudojamos ne tik fluorescencinėse lempose, katodinių spindulių vamzdžiuose, plazminiuose ekranuose ar scintiliatoriuose, tačiau taip pat gali būti taikomos ir ne taip seniai išplėtotose technologijose: saulės celėse, biologinių objektų vaizdinime ir diagnozėje, fotokatalizėje bei konversijos fosfore šviestukuose [18, 21].

Šiuo metu sparčiai plėtojamos kietakūnio apšvietimo technologijos. Kietakūnis apšvietimas pasižymi dideliu našumu, ilgaamžiškumu, nekenksmingumu aplinkai ir plačiomis taikymo galimybėmis. Dažniausiai apšvietimui naudojamą baltą spalvą naudojant šviestukus galima

gauti trim būdais: skirtingų spalvų šviestukų spinduliuotės maišymu ir dalinės arba visiškos spinduliuotės konversijos fosfore būdu. 1.7 pav. pavaizduoti baltos šviesos šaltiniai pagaminti fosforų ir mėlyno arba ultravioletinio šviestukų pagrindu. Dalinės konversijos fosfore šviestuke dalis išspinduliuojamos mėlynos šviesos yra fosforo fotoluminescencijos būdu konvertuojama į geltoną šviesą, o dalis praleidžiama pro fosforo sluoksnį. Išorėje esantis stebėtojas mato šių dviejų spalvų mišinį – baltą spalvą. Visiškos konversijos fosfore šviestuke diodo išspinduliuojama ultravioletinė spinduliuotė yra sugerama fosforų mišinio, kuris vėliau išspinduliuodamas mėlyną, žalią ir raudoną spinduliuotes sukuria baltą spalvą. Dalinės konversijos fosfore šviestukai yra našūs, tačiau naudojant tik vieną fosforą spalvų atgava yra ribota. Naudojant visiškos konversijos fosfore šviestuką galima išgauti kokybiškesnę baltą spalvą dėl platesnio spektrinio galios skirstinio, tačiau jiems sunkiau parinkti fosforų mišinius, didesni energijos nuostoliai dėl Stokso poslinkio, galima antrinė sugertis tarp skirtingų fosforų dalelių, dalis ultravioletinės spinduliuotės gali būti nesugerta ir išspinduliuota į aplinką [16, 22].



1.7 pav.: Dalinės (kairėje) ir visiškos (dešinėje) konversijos fosfore šviestukų konstrukcijos, pagal [22].

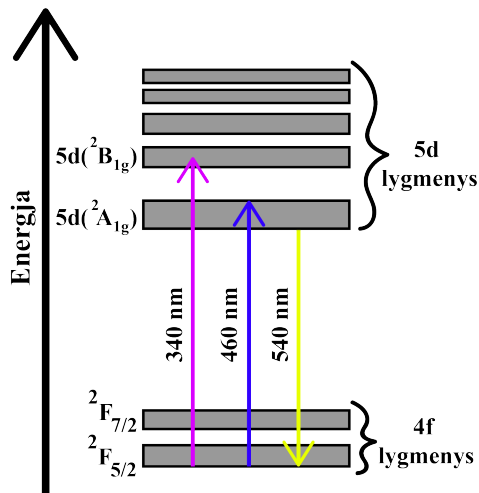
Fosforų technologiniams taikymams svarbus jų būvis. Dažniausiai fosforai naudojami miltelių pavidalu įterpti į juos laikančios medžiagos matricą. Tokiomis matricomis gali būti šviesai pralaidžios medžiagos: polimerai (silikonas, polimetilmetakrilatas, epoksidinė derva) arba stiklai. Patys fosforai taip pat gali būti pagaminti kitomis formomis: stiklo keramika, keramikos plokštelėmis, monokristalais. Pastarieji fosforų būviai dažnai pasižymi geresnėmis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Viena iš pradinių fosforų miltelių tvirtinimo prie šviestuko technologijų, pramonėje plačiai naudojama ir šiandien, yra miltelių dispersija polimeruose. Šis metodas yra palyginti pigus, tačiau turi keletą trūkumų. Vienas iš jų tokia baltos šviesos šaltinyje yra netolygus skirtingų bangos ilgių pasiskirstymas įvairiais šviesos sklaidimo kampais, dėl ko šviestuko kraštuose galima pastebėti daugiau trumpabangės spinduliuotės. Taip pat praktikoje problemų sukelia tai, jog išeinantis šviesos spindulys yra nekolimuotas, galima antrinė sugertis fosforo sluoksnyje, o dėl didelių fosforo miltelių dalelių matmenų, vyksta šviesos sklaida atgal į šviestuką. Dėl šviestuke išskiriamos šilumos ir trumpabangės (giliai mėlynos ir/ar UV) spinduliuotės polimeras pagelsta, dėl ko pasikeičia šviestuko spalvio koordinatės, taip pat sumažėja jo efektyvumas [23, 24]. Kita fosforo dalelių įterpimo matricoje technologija yra jų įterpimas į stiklą. Šis metodas remiasi fosforo ir stiklo miltelių sumaišymu ir kaitinimu žemesnėje nei 1000 °C temperatūroje, kuomet išsilydžiusiame stikle kietos fosforo dalelės yra įstiklinamos. Šiuo metodu gaunami skaidrūs, didele kvantine išeiga ir atsparumu temperatūrai bei drėgmei

pasišymintys spinduliuotės keitikliai [7].

Fosforai, pagaminti stiklo keramikos arba optinės keramikos būdu, taip pat fosforų kristalai pasižymi dar geresnėmis optinėmis savybėmis. Skirtingai nei fosforai stikle, keramikos gamamos aukštesnėse temperatūrose [23]. Tokių keramikų termininis laidumas gali dešimtis ar net šimtus kartų viršyti polimerų matricoje esančių fosforų temperatūrinį laidumą. Dėl to, jog jos yra vientisos neorganinės medžiagos, keramikos pasižymi optiniu ir terminiu stabilumu, kontroliuojama spinduliuotės sklaida, tačiau dėl sudėtingesnių gamybos technologijų yra brangesnės už polimerų matricoje įterptus fosforus ir ne taip plačiai paplitusios komerciniuose taikymuose [25]. Fosforai taip pat gali būti kristalų pavidalo. Čokralskio metodu užauginti kristalai pasižymi dar didesne nei fosforų keramikos kvantine išeiga, panašiomis šilumos laidumo vertėmis ir ilgesnėmis FL gesimo trukmėmis [26,27].

Nors pažangiausios fosforų gamybos ir įterpimo technologijos pasižymi daugeliu pagerintų cheminių, šiluminių ir optinių savybių, vis dėlto jų gamybos procesams reikalingos aukštos temperatūros, palyginti didelė šių terpių savikaina. Tuo tarpu polimerinės laikančiosios matricos yra pigios ir gali būti gaminamos žemose temperatūrose, todėl yra patrauklios komerciniam naudojimui [24].

### 1.2.1 Itrio aliuminio granatas legiruotas $Ce^{3+}$ jonais



1.8 pav.:  $Ce^{3+}$  energijos lygmenų diagrama YAG kristale, pagal [28]

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG: $Ce^{3+}$ ) yra vienas plačiausiai naudojamų fosforų apšvietimo industrijoje. Dar 1967 metais atrasta jo savybė konvertuoti mėlyną šviesą į geltoną, taip pat geras terminis ir cheminis fotoluminescencijos stabilumas lėmė didelį susidomėjimą šiuo fosforu. Šioje medžiagoje  $Ce^{3+}$  jono sužadimas iš  $2F_{5/2}$  į 5d orbitalę vyksta esant žadinimui ties maždaug 460 nm, o emisija ties apytiksliai 540 nm iš žemiausio 5d orbitalės lygmens vyksta į 4f orbitalę su dėl sukinio-orbitos sąveikos atsiradusiais dviem energijos lygmenimis (1.8 pav.). Sužadimo bangos ilgis puikiai atitinka našių mėlynų šviestukų spektrą, todėl suderinus šviestuką su šiuo fosforu galima gauti našų baltos šviesos šaltinį. Vis dėlto gaunama balta spalva yra gana šalta

(apie 4000 K arba didesnė koreliuotoji spalvinė temperatūra), taip pat dėl siaurų fosforo ir šviestuko spektrų gaunamas ne itin didelis spalvų atgavos rodiklis  $CRI = 70$ . Šios savybės gerinamos nežymiai keičiant granato sudėtį papildomai įterpiant  $Tb^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ , Mg-Si ir Si-N arba dalį itrio pakeičiant Gd, Tb arba Lu jonais. Šiuo metu plėtojamos įvairios YAG: $Ce^{3+}$  gaminimo technologijos, pasižyminčios didesniais FL kvantiniais našumais, geresnėmis temperatūrinėmis charakteristikomis. Granatas pristatomas ne tik įprastu mikrometrinio dydžio miltelių pavidalu, bet ir nanodalelių, fosforo stikle, stiklo keramikų, optinių keramikų, kristalų

pavidalais [7, 23, 26, 29].

### 1.2.2 Chalkogenidai legiruoti $\text{Eu}^{2+}$ jonais

Chalkogenidai – daugiausia sulfidai ir selenidai yra viena anksčiausiai atrastų fosforų klasių pradėti tyrinėti dar XIX amžiaus pabaigoje [30].  $\text{Eu}^{2+}$  legiruoti sulfidai gali būti parinkti taip, jog skleistų plataus spektro raudoną šviesą, kuri yra puikiai tinkama šviestuko su  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  baltos spalvos savybių pagerinimui. Vis dėlto sulfidų fosforams kenkia drėgmė ir jie blunka oksiduodamiesi, todėl yra pakankamai nestabilūs [23]. Selenidai dėl didelio anijoninių defektų centrų kiekio nėra taip plačiai taikomi liuminescencinėse medžiagose. Vis dėlto šių defektų skaičius gali būti mažinamas parenkant tinkamesnius fosforo gamybos būdus. Kumar ir kiti pristatė  $\text{SrSe}:\text{Eu}^{2+}$  ir  $\text{SrSe}:\text{Eu}^{3+}$  fosforus, pagamintus mikrostruktūrinės hidroterminės sintezės metodu. Žadinamas ultravioletine spinduliuote stroncio selenidas legiruotas  $\text{Eu}^{3+}$  skleidė raudoną šviesą, o legiruotas  $\text{Eu}^{2+}$  mėlyną [31]. Yra atlikta tyrimų pristatant sulfoselenidus – medžiagas turinčias tiek seleno tiek sulfido jonų. 1957 metais parodyta, jog halidais koaktyvuotuose  $\text{Zn}(\text{S},\text{Se}):\text{Cu}$  bandiniuose keičiant S ir Se jonų santykį galima išgauti įvairaus bangos ilgio elektroliuminescencijos spektrus, nuo mėlyno esant tik sulfido jonams iki raudono esant tik selenido jonams [32]. 1995 metais Yamashita ir kt. pristatė sulfoselenidų fotoluminescencijos tyrimą, kuriame irgi pastebėta fotoluminescencijos žadinimo ir emisijos spektrų padėties priklausomybė nuo chalkogenidų santykio. Fotoluminescencija medžiagoje vyksta dėl leistino šuolio  $4f^65d \rightarrow 4f^7$ , dėl to FL gesimo trukmės kambario temperatūroje yra palyginti trumpos ir siekia 0,4 – 1,3  $\mu\text{s}$  įvairios sudėties sulfoselenidams [33]. Chalkogenidai taip pat pasižymi stipriu temperatūriniu gesinimu [34].

### 1.3 Balti šviesos šaltiniai su lazeriniu diodu ir fosforu

Nors šviestukai naudojami daugelyje apšvietimo sričių, lazeriniai diodai (LD) pranoksta juos savo skaisčiu bei dažnai efektyvumu. Šie kietakūniai šviesos šaltiniai gali būti valdomi didesnėmis srovėmis, kadangi prasidėjus stimuliuotai emisijai, juose stebimas kitų rekombinacijos kanalų įsisotinimas. Tai lemia, kad esant didesniems maitinančios srovės tankiams lazeriniai diodai tampa efektyvesni už šviestukus [2]. Taip pat didelis kryptingas šviesos srautas, kompaktiškas dydis ir maža vartojimo galia lemia tai, jog lazerinių diodų pagrindu pagaminti šviestuvai yra tinkami naudoti automobilių priekiniuose žibintuose, projektoriuose ir kitur [3]. 2013 metais BMW pristatė naujausio modelio priekinius automobilių žibintus su LD ir fosforu. Tik 10  $\mu\text{m}^2$  šviesą emituojantis diodo plotas lemia, jog LD šviesa gali būti lengvai fokusuojama ir projektuojama norima kryptimi, todėl yra puikiai tinkama išmaniems, neakinantiems žibintams [35]. Kita tokių šviestuvų panaudojimo sritis – komunikacija naudojant moduliuotą matomą šviesą. Šiam taikymui pristatytas UV lazeriniu diodu ir trijų fosforų mišiniu paremtas baltos spalvos šviestukas, kuris pasižymi ne tik geromis baltos šviesos savybėmis (spalvų atgavos rodiklis 79, koreliuotoji spalvinė temperatūra 4050 K), bet ir pasiekia 1,25 Gbps duomenų

perdavimo greitį [36]. Šis greitis nėra riba ir dabar pristatomi net 8 Gbps greitį viršijantys baltos šviesos šaltiniai [37]. Balta šviesa šviestuvuose su LD išgaunama ne vien tik pasitelkiant fosforus. Rosemann ir kiti pristatė baltos šviesos šaltinį iš infraraudonojo lazerinio diodo ir netiesinės medžiagos. Demonstruojama, jog toks šviesos šaltinis turi platų spektrą regimojoje srityje ir šviečia balta 2900 K šviesa [38]. Taip pat parodytas baltas šviestuvus su keturių spalvų lazeriniais diodais, kurio skleidžiama balta šviesa, nors ir šiek tiek sodrinanti, buvo beveik neatskiriama nuo tradicinių šaltinių. Tai parodo, kad siauros LD spektrinės linijos netrukdo išgauti aušktos kokybės baltą šviesą [39].

### 1.3.1 Didelio galios tankio fotoluminescencijos žadinimas

Pristatant naujas apšvietimo technologijas, paremtas lazeriniais diodais (LD) ir dalį jų spinduliuotės sugeriančiais bei konvertuojančiais į ilgabangę spinduliuotę fosforais, iškyla fosforo ir LD kaitimo problema. Dėl didelio spinduliuotės galios tankio mažas fosforo paviršiaus plotas sugeria didelį kiekį į jį krentančių fotonų, kurių energijos dalis dėl Stokso poslinkio arba elektronų rekombinavimo nespinduliniais kanalais virsta šiluma. Kad fosforas nekaistų, šią šilumą reikia efektyviai perduoti aplinkai. Tuo tarpu LD šilimas vyksta dėl neidealios elektros energijos konvertavimo į optinę spinduliuotę. Lazerio temperatūros svyravimai trumpina jo veikimo laiką, o perkaitintas fosforas gali pakeisti savo optines savybes ar netgi sudegti. Temperatūros kontroliavimui naudojamos įvairios lazerio ir fosforo kombinacija paremtų šviestuvų konstrukcijos, tobulinamos fosforų medžiagos, pritaikomas aktyvus lazerinio diodo šaldymas [3].

Įvairių tokiuose šviestuvuose taikomų medžiagų palyginimui pateikiama žadinimo galios tankių ir bandiniuose pasiekiamų temperatūrų apžvalga. Tirtas YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforo miltelių disperguotų silikono matricoje atsakas į didelius žadinimo galios tankius. Pasiektas 76 Wcm<sup>-2</sup> maksimalus žadinimas (tuo metu užfiksuota 200 °C temperatūra), po kurio silikonas karbonizavosi [40]. Villora ir kiti palygino YAG:Ce<sup>3+</sup> kristalo, kristalo miltelių (20 – 100 μm) ir komercinių miltelių (10 – 20 μm) savybes. Vienodas LD žadinimas buvo nukreiptas į 1x1x0,7 mm YAG:Ce<sup>3+</sup> kristalą ir 4 mm skersmens fosforų plokšteles, pagamintas iš PhosCera neorganinės matricos fosforams ir sutrintų vieno YAG:Ce<sup>3+</sup> kristalo miltelių bei komercinių tos pačios medžiagos miltelių. Keičiant LD galią stebėta visų trijų fosforų bandinių temperatūra. Pasiekus 2 W LD žadinimo galią kristalo temperatūra neviršijo 70 °C, kristalo miltelių temperatūra pasiekė apie 135 °C, o komercinių miltelių 460 °C. Didinant žadinimo galią kristalo ir kristalo miltelių emisija tolygiai didėjo, tuo tarpu komercinių miltelių emisijos intensyvumas tam tikru momentu pradėjo kristi [9].

Kitame darbe pristatomas Eu<sup>2+</sup> legiruotas fosforas stikle, kurio maksimalus fotoluminescencijos intensyvumas pasiekiamas esant 0,5 Wmm<sup>-2</sup> sužadimui [5]. Šiame tyrime pristatomo fosforo stiklo šilumos laidumas buvo 1,15 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Fosforų keramikos pasižymi dar didesniu šilumos laidumo koeficientu – 18,5 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ir gali atlaikyti 50 Wmm<sup>-2</sup> sužadimus [41]. Liu ir kitų darbe tirta FL savybių priklausomybė nuo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG:Ce<sup>3+</sup> keramikos porėtumo. Nustatyta, kad keramikų gamybos metu didinant slėgį mažėja keramikų porėtumas, tuo pačiu



mažėja fotoluminescencijos intensyvumas ir šviesinis našumas. Bandiniai su didžiausiu porėtumu pasiekia 305 lm/W šviesinį našumą ir 1796 lm/mm<sup>2</sup> šviesinį išspindį esant 30,8 Wmm<sup>-2</sup> žadinimo galios tankiui [42]. Tiriant YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforo kristalą, FL intensyvumo įsisotinimas nebuvo stebimas net padidinus žadinimo galios tankį iki 360 Wmm<sup>-2</sup>, šio kristalo šilumos laidumo koeficientas yra apie 10 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [43].

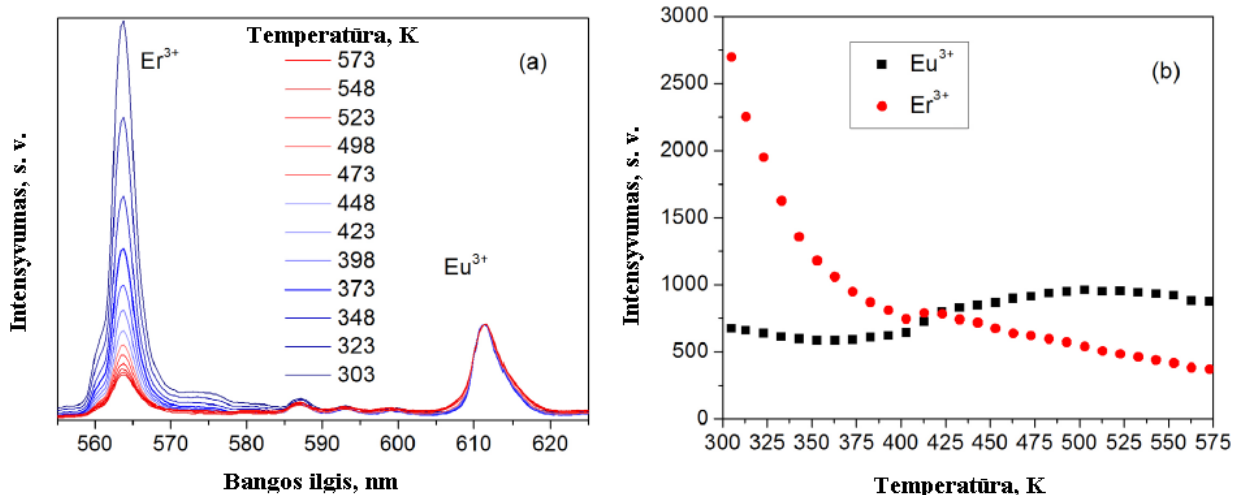
## 1.4 Fosforų termometrija

### 1.4.1 Fosforų termometrijos veikimo principai ir pagrindinės taikymo sritys

Dažnai norint apibūdinti tam tikrą objektą ar procesą reikia nustatyti jo temperatūrą. Tam ne visada tinka įprasti kontaktiniai ar infraraudonųjų spindulių matavimo metodai. Atradus fosforų fluorescencijos temperatūrinę priklausomybę, įvairiems taikymams pradėta naudoti fosforų termometrija. 1980 – 1990 metais ji imta taikyti biologinių objektų temperatūros nustatymui, aukštos temperatūros judantiems paviršiams tirti, taip pat šią termometriją pradėta taikyti kartu su šviesolaidinėmis technologijomis. Šiuo metu fosforai yra naudojami ne tik vieno taško temperatūros matavimui, bet ir kelių dimensijų termometrijai [44].

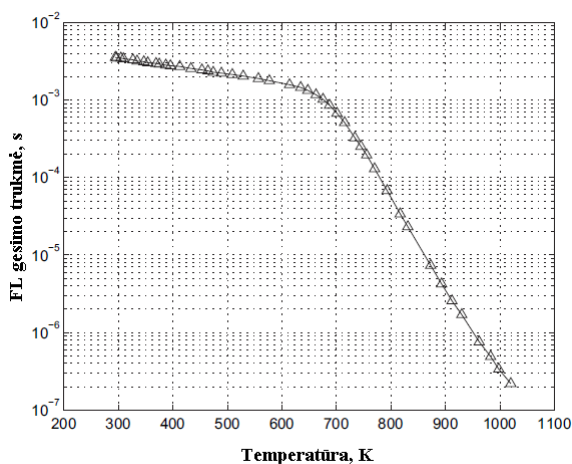
Nustatant temperatūrą naudojamos fosforų fluorescencijos gesimo trukmių arba sugerties bei emisijos spektrų priklausomybės nuo temperatūros. Abiem atvejais temperatūrą galima nustatyti viename taške arba 2D paviršiuje [44]. Spektrinis temperatūros nustatymas remiasi FL emisijos arba absorbcijos spektrų maksimumų bangų ilgių pokyčiu taip pat gali remtis dviejų ar daugiau bangos ilgių sugerties arba emisijos intensyvumų santykio pokyčiu kintant fosforo temperatūrai. Bendras sužadavimo ir emisijos spektrų poslinkis kintat temperatūrai atsiranda dėl kintančios sąveikos tarp aktyvatoriaus ir gardelės. Dėl šios priežasties Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu FL žadinimo spektras kylant temperatūrai slenka į ilgesniųjų bangų spektro pusę, o Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu emisijos spektras į trumpesniųjų bangų spektro pusę. Vis dėlto tokie spektrų poslinkiai dažniausiai yra nežymūs ir temperatūros nustatymui naudojami retai [45]. FL intensyvumų santykio metodas temperatūros nustatymui naudojamas dažniau. Jis remiasi dviejų ar daugiau FL emisijos linijų intensyvumo priklausomybių nuo temperatūros skirtumais. Kelios emisijos linijos gali atsirasti dėl kelių FL centrų arba dėl to paties centro emisijos iš kelių energijos lygmenų. Emisijos linijos laikomos tinkamomis termometrijai, jei jų FL intensyvumas yra didelis visame tiriamame temperatūrų ruože ir jei jų santykio priklausomybė nuo temperatūros lemia pakankamai gerą temperatūros skyrą. Rabasovic ir kiti fosforų termometrijai pasirinko Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> fosforą, kuris dėl dviejų intensyvių FL centrų ir jų skirtingų temperatūrinių priklausomybių leidžia patikimai nustatyti temperatūrą 303 – 573 K ruože (spektrų ir smailių intensyvumų temperatūrinė priklausomybė parodyta 1.9 pav.) [46].

Dauguma fosforų, naudojamų termometrijoje, pasižymi FL gesimo trukmėmis kintančiomis didėjant temperatūrai. Tokiu atveju fosforas sukalibruojamas kontroliuojant jo temperatūrą ir matuojant FL gesimo trukmes. Vėliau pamatavus fosforo FL gesimo trukmę pagal kalibracinę kreivę iš karto galima pasakyti fosforo temperatūrą. 1.10 pav. pavaizduota pavyzdinė fosforo



**1.9 pav.:** (a)  $Y_2O_3:Er^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  emisijos spektrai esant skirtingoms temperatūroms normuoti į  $Eu^{3+}$  emisijos liniją ties 611 nm (žadinta 532 nm lazeriu); (b)  $Er^{3+}$   $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ir  $Eu^{3+}$   $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  emisijos linijų intensyvumų priklausomybė nuo temperatūros, pagal [46].

FL gesimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros.



**1.10 pav.:**  $Mg_4FGeO_6$  fosforo 657 nm smailės FL gesimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros, pagal [44].

Fuhrmann ir kiti palygino temperatūros nustatymo metodus besiremiančius gesimo trukmių ir intensyvumų santykio priklausomybe nuo temperatūros. Tyrimui buvo naudotas  $Mg_4FGeO_6:Mn$  fosforas ir identiška eksperimento struktūra. Metodų tikslumas lygintas plačiame temperatūrų ruože nuo 330 K iki 870 K ir 0D bei 2D matavimuose. Nustatyta, jog žemesnėse nei 500 K temperatūrose abiejų metodų temperatūros nustatymo tikslumas buvo tos pačios eilės, tačiau didesnėse temperatūrose, taip pat erdviniam temperatūrų matavime arba kintant eksperimento sąlygoms FL gesimo trukmių matavimo metodas demonstravo keliomis eilėmis tikslesnį rezultatą [47].

Dėl galimybės pasirenkant skirtingus fosforus temperatūrą matuoti plačiuose FL žadinimo ir emisijos bangos ilgių, intensyvumų, gesimo trukmių bei temperatūrų ruožuose, fosforų termometrija gali būti pritaikoma įvairiose situacijose. Metodas pranašesnis už kitus tuo, jog temperatūros nustatymui šiuo būdu įtakos neturi elektriniai ar magnetiniai laukai bei pavir-

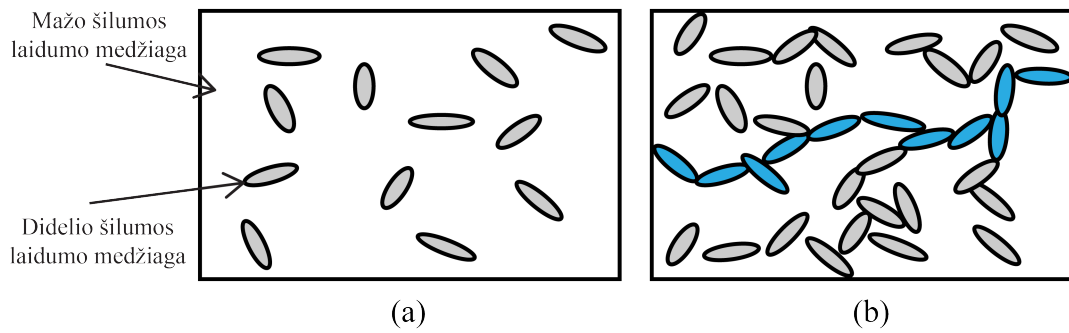
šiaus judėjimas. Šiuo metodu galima temperatūrą matuoti dideliame nuotolyje, jis yra nesunkiai suderinamas su elektroniniais prietaisais taip pat su šviesolaidžiais. Biologijoje dėl mažų šviesolaidžių matmenų fosforų termometrija buvo pritaikyta kartu su kateteriu matuoti dėl hipertermijos atsirandantiems organizmo temperatūrų netolygumams. Taip pat šiuo temperatūros nustatymo būdu remiasi dalis kraujo tėkmės greičio nustatymo įrenginių. Šiuo metodu matuojamos sunkiai prieinamų generatorių, variklių, dujų centrifūgų dalių, taip pat degimo aplinkos temperatūros [45,48]. Vitta ir kiti fosforų termometriją pritaikė veikiančio komercinio didelės galios balto dalinės konversijos fosfore šviestuko fosforo temperatūrai matuoti [49]. Galimybė nustatyti temperatūrą su submikrometrine skyra leidžia fosforais paremtą temperatūros matavimo metodą taikyti tiriant įvairius elektroninius ir optoelektroninius prietaisus, gyvas ląsteles ir audinius, įvairias egzotermines chemines reakcijas [50].

## 1.5 Medžiagų šilumos laidumas

Šilumos perdavimą medžiagose gali apibūdinti trys mechanizmai: konvekcija, spinduliavimas ir laidumas. Kietose medžiagose pagrindinis šilumos perdavimo būdas yra šiluminis laidumas. Tai, kaip gerai medžiaga praleidžia šilumą, lemia jos prigimtis. Metaluose, kristaluose ir amorfinėse medžiagose šilumos laidumas vyksta skirtingai. Metaluose šilumos laidumą lemia elektronai, kristaluose – fononai, o amorfinėse medžiagose – šiluminių virpesių perdavimas tarp gretimų molekulių atomų. Pastarasis procesas yra lėčiausias, todėl amorfinės medžiagos pasižymi žemu šilumos laidumo koeficientu [51]. Įvairioms kietoms medžiagoms šiluminio laidumo koeficientas gali būti labai įvairus ir siekti nuo  $0,015 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  aerogeliuose iki  $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  deimante. Medžiagų šilumos laidumas priklauso nuo temperatūros ir gali būti anizotropinis [52]. Įvairiems taikymams reikalingos įvairaus šilumos laidumo medžiagos. Pavyzdžiui, siekiant pagerinti termoelektrinių energijos konversijos prietaisų savybes norima sumažinti kristalų šiluminį laidumą nesukuriant kristalinės gardelės defektų, poslinkių ar tuštumų. 2 kartais sumažinti  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  šiluminį laidumą pavyko įterpiančiomis ErAs nanodelelėmis, kurios sklaidė fononus ir tuo pačiu išlaikė pastovų medžiagos elektrinį laidumą [53]. Vis dėlto daugeliu atvejų siekiama medžiagų šiluminį laidumą padidinti. Pagrindinis būdas tą padaryti mažai laidžioms amorfinėms medžiagoms yra medžiagų savybes pagerinti įterpiančiomis į jas šilumai laidžių priemaišų [51].

### 1.5.1 Medžiagų šiluminio laidumo didinimas kompozituose

Didelis medžiagų šilumos laidumas svarbus daugelyje sričių. Viena iš jų yra elektronikos prietaisai, kurie veikdami kaista ir dėl to jiems reikalingas geras šilumos nuvedimas. Siekiant padidinti elektronikoje naudojamų organinių medžiagų šiluminį laidumą pasitelkiami medžiagų ir juose disperguotų dalelių kompozitai [54]. Dar 1962 Hamilton ir Crosser pristatė tokios sistemos, sudarytos iš pirmojoje medžiagoje paskleistų antrosios medžiagos dalelių (pvz. 1.11 (a) pav.), šilumos laidumo koeficiento tyrimus [55]. Jau tuomet pastebėta, jog šilumos laidumas medžiagoje priklauso ne tik nuo pirmosios ir antrosios medžiagų šiluminių laidumų,

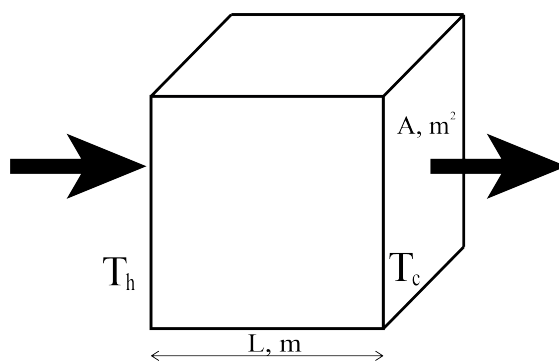


**1.11 pav.:** Kompozitas sudarytas iš mažo šiluminio laidumo pagrindinės medžiagos ir didelio šiluminio laidumo disperguotų dalelių ((a) – maža priemaišų koncentracija, (b) – didelė priemaišų koncentracija, kuomet yra pasiekiamas perkoliacijos slenkstis ir susidaro šiluminis kontaktas vien per šilumai laidžias daleles (pažymėta mėlynai)), pagal [10, 58].

jų koncentracijų bet ir nuo paskleistų dalelių formos. Medžiaga yra laidesnė, kai dalelės yra pailgos, kadangi taip sumažinamas tarpdalelinis atstumas, kuris lėtina šilumos sklaidimą kompozitu. Vis dėlto įtaką daro ne tik dalelių forma, bet ir jų dydis, kompozito gaminimo procesas, šiluminė varža abiejų medžiagų sandūroje, dalelių orientavimas ir dalelių funkcionalizacija [51]. Literatūroje aprašyta daugybė tokių kompozitų pavyzdžių. Dažniausiai naudojamos priemaišos – įvairūs anglies dariniai (nanovamzdeliai, grafitas, grafenas, deimantas), auksas, sidabras, varis, nikelis, geležis, aliuminis, boro nitridas ir kiti nirdai bei oksidai [54]. Nors konkretus šiluminio laidumo išaugimas priklauso nuo naudojamų medžiagų ir gamybos technologijos, tačiau yra pavyzdžių, kai polimerinės terpės šilumos laidumas pridėjus priemaišų gali išaugti dešimtimis kartų. Tai parodoma Zhou ir kt. 2012 m. publikuotame straipsnyje, kuriame sidabro nanodalelės pasyvuotos silicio oksidu ir įterptos į poliimido matricą (50 % tūrio koncentracija) lėmė šios terpės šilumos laidumo koeficiento išaugimą nuo  $0,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  iki  $7,88 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [56]. Kitais metais to paties autoriaus darbe pristatomas dviejų priemaišų įterpimas lėmė dar padvigubėjusį poliimido terpės šiluminį laidumą. Silicio ir aliuminio oksidais pasyvuotos aliuminio dalelės ir nanostrypeliai įterpti į polimerą (50 % tūrio koncentracija) lėmė jo šiluminio laidumo išaugimą iki  $15,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [57].

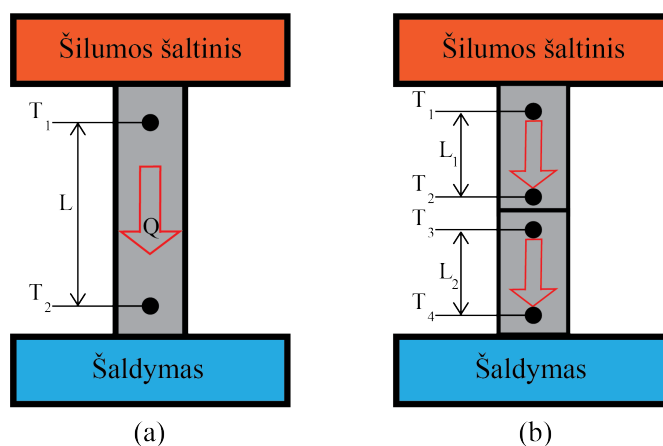
Dažnai yra bandoma teoriškai aprašyti šilumos laidumo koeficiento priklausomybę nuo priemaišų koncentracijos, medžiagų šilumos laidumų ir kitų priemaišas ir terpę apibūdinančių parametru. Nors uždavinys neatrodo sudėtingas, vieno modelio, tinkančio visiems kompozitams visose priemaišų koncentracijų ribose atrasti nepavyksta. Anksčiausiai pristatyti sferinių dalelių įterpimo modeliai yra patikslinti atsižvelgiant į dalelių formą, jų apvalkalą ir skirtingų medžiagų sandūroje atsirandančią šiluminę varžą. Šie modeliai aprašo kompozitą kaip makroskopiškai homogeninę terpę ir skaičiuoja jos efektyvų šilumos laidumo koeficientą. Nors skirtingų modelių pristatyta daug, dažniausiai jie netinka apibūdinti kompozitams su didelėmis priemaišų koncentracijomis, kuriuose yra pasiekiamas perkoliacijos slenkstis – šiluma daugiausia perduodama tik per atsiradusias priemaišų grandines, kuomet priemaišų dalelės pradeda liestis vienos su kitomis (pavyzdys parodytas 1.11 pav.). Taigi esant mažoms koncentracijoms yra tinkami vieni modeliai, o esant didelėms – kiti, todėl tinkamą matematinį modelį šilumos laidumo įvertinimui reikia pasirinkti pagal esamą situaciją [58].





**1.13 pav.:** Idealizuotas stačiakampis gretasienis medžiagos šiluminio laidumo apskaičiavimui. Čia rodyklė rodo šilumos sklidimo kryptį,  $T_h$  ir  $T_c$  – atitinkamai karštos ir šaltos pusės temperatūros,  $A$  – stačiakampio gretasienio skerspjūvio plotas statmenai šilumos sklidimo kryptčiai,  $L$  – ilgis lygiagrečiai sklidimo kryptčiai, pagal [52].

bandiniams skirtingose temperatūrose. Paprasčiausi, tačiau daugiausiai laiko reikalaujantys yra nuostoveji metodai. Du iš nuostovių metodų parodyti 1.14 pav. Matojant šilumos laidumo koeficientą absoliutiniu būdu būtina apskaičiuoti per bandinį tekantį šilumos srautą. Palyginamuoju metodu matuojant šį koeficientą būtina turėti žinomų savybių palyginamąjį bandinį, tačiau nereikia nustatyti sunkiai įvertinamo šilumos srauto. Atliekant matavimus taip pat reikia žinoti bandinių skerspjūvio plotus, temperatūrų gradientus. [52].



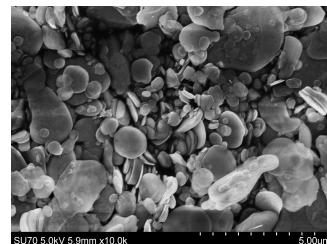
**1.14 pav.:** Nuostovūs šilumos laidumo matavimo būdai: (a) absoliutus ir (b) palyginamasis, pagal [52].

## 2 METODIKA

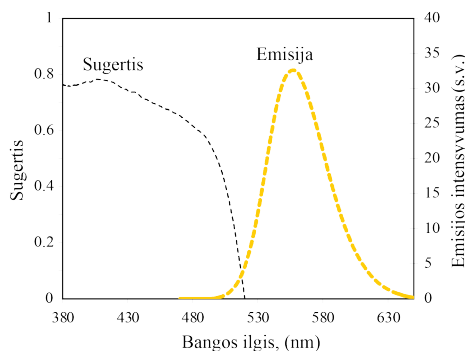
### 2.1 Tyrime naudoti bandiniai

Atliekant eksperimentą buvo pagaminti kompozitai iš fosforų, laikančiųjų terpių ir didelio šiluminio laidumo priemaišų. Darbe bandinių gamybai naudojamos medžiagos yra komercinės, įsigytos iš gamintojų. Visos aprašymuose minimos koncentracijos nurodomos masės %.

3.2 skyriuje aprašomame tyrime naudotos komercinės laikančiosios terpės – silikonas (Dow Corning AS 7096N), silikoniinis sandariklis (VersaChem, Super Clear Silicone Gasket Maker 73009) ir skaidrus akrilinis hermetikas (SODAL TRANSPACRYL). Toliau darbe jie atitinkamai vadinami „silikonu“, „silikoniniu sandarikliu“ (arba sandarikliu) ir „akriliniu hermetiku“ (arba akrilu). Šių laikančiųjų terpių šiluminiam laidumui pagerinti naudotos komercinės didelio šilumos laidumo priemaišos – aliuminio pudra (Benvita), heksagoninio boro nitrido (BN) milteliai (Acros Organics) (miltelių SEM nuotrauka parodyta 2.1 pav.), dalelių dydis  $0,17 - 5 \mu\text{m}$  bei sidabro milteliai (Alfa Aesar), dalelių dydis  $4 - 7 \mu\text{m}$ . Šioje darbo dalyje naudotas komercinis YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforas (PhosphorTech). Pagamintos bandinių serijos su  $0 - 30 \%$  priemaišų koncentracijomis. Bandiniams su fosforu naudota  $5 \%$  fosforo koncentracija. Bandiniai gaminti  $3 \text{ mm}$  gylio,  $12 \text{ mm}$  skersmens formose.



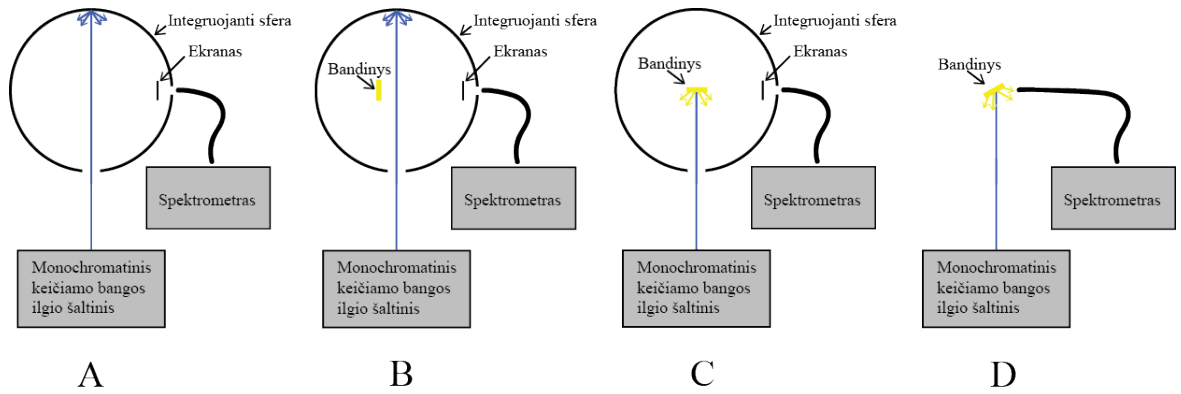
**2.1 pav.:** BN miltelių skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotrauka.



**2.2 pav.:** Fosforo FL sugerties ir emisijos spektrai.

3.3 – 3.5 skyriuose aprašomuose tyrimuose pasirinkta naudoti silikoninio sandariklio laikančiąją terpę ir BN šilumai laidžius miltelius. Šioje dalyje naudotas sulfoselenidinis geltonas fosforas (BUVY02, PhosphorTech), legiruotas Eu<sup>2+</sup> jonais. Fosforo FL sugerties ir emisijos spektrai pavaizduoti 2.2 pav. Fosforo dalelių dydis, pateikiami duomenų lape, yra  $< 10 \mu\text{m}$ . Su šiuo fosforu pagamintos bandinių serijos su skirtingomis BN (kinta nuo  $0 \%$  iki  $30 \%$ ) ir fosforo (kinta nuo  $5 \%$  iki  $15 \%$ ) koncentracijomis.  $3 \text{ mm}$  storio ir  $12 \text{ mm}$  skersmens bandiniai naudoti šiluminių ir FL savybių matavimams,  $2 \text{ mm}$  storio ir  $2 \text{ mm}$  skersmens bandiniai naudoti FL savybių ir bandinio temperatūros priklausomybėms nuo žadinančios galios tankio matuoti.

## 2.2 Fotoluminescencijos kvantinės išėigos ir spektrų matavimas



2.3 pav.: Fotoluminescencijos kvantinės išėigos (A – C) ir spektrų (D) matavimo konfigūracijos.

Bandinių fotoluminescencijos kvantinės išėigos buvo matuojamos naudojant integruojančią sferą. Siekiant įvertinti šį fizikinį parametą buvo naudojamos trys matavimo konfigūracijos 2.3 pav. pavaizduotos, kaip A – C. FL žadinimui buvo naudojama 150 W ksenono lanko lempa. Su monochromatoriumi buvo parinktas 450 nm žadinančios šviesos bangos ilgis. Šviesos spindulys per nedidelę plyšį pateko į integruojančią sferą (Sphere Optics), iš kurios sklindanti šviesa per kitą plyšį surinkta šviesolaidžiu ir jos spektras išmatuotas spektrometru (Hamamatsu PMA-11). A konfigūracijoje matuotas žadinimo intensyvumas, B – bandinio fotoluminescencija, atsiradusi dėl žadinančios šviesos atspindžio nuo sienelių, C – fotoluminescencija tiesiogiai žadinant bandinį. Kvantinės išėigos apskaičiuotos pagal formulę:

$$QY = \frac{P_C - \frac{L_C}{L_B} P_B}{L_A \left(1 - \frac{L_C}{L_B}\right)} \quad (2.1)$$

Čia  $L$  raidėmis žymimi atitinkamų konfigūracijų žadinimo spektrų integralai, o  $P$  raidėmis – atitinkamų konfigūracijų FL spektro integralai.

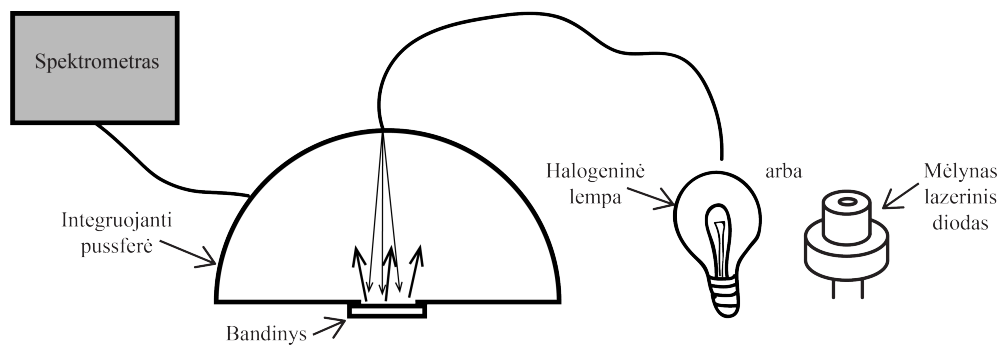
FL spektrai buvo matuojami bandinį išėmus iš integruojančios sferos, kad būtų išvengta reabsorbcijos įtakos spektrų formai (2.3 pav. D). FL emisijos spektras buvo matuotas žadinant 450 nm bangos ilgio šviesa.

## 2.3 Bandinių difuzinių atspindžių ir FL intensyvumo matavimas

2.4 pav. parodyta bandinių difuzinių atspindžių ir FL intensyvumo matavimo schema. Matuojant difuzinių atspindžių spektrus naudota halogeninė lempa AvaLight-HAL-Mini (Avantes), sfera difuziniams atspindžiams matuoti AvaSphere-50-LS-HAL-CAL (Avantes) ir spektrometras AvaSpec-ULS2048LTEC (Avantes). Matuojant žadinančios spinduliuotės atspindį ir FL intensyvumą, kaip šviesos šaltinis naudotas mėlynas lazerinis diodas (Osram PLTB450b), kurio emisijos pikas yra ties 442 nm. Atspindžiams matuoti, kaip žinomo atspindžio spektro



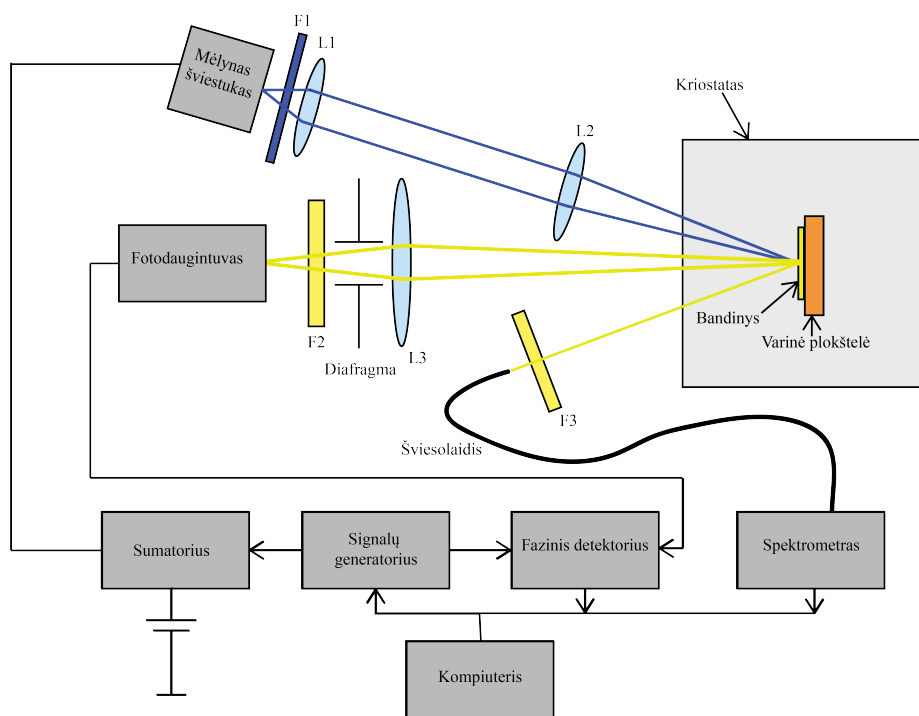
medžiaga buvo naudojamas spektrolono bandinys (Labsphere).



2.4 pav.: Bandinių difuzinių atspindžių matavimo schema.

## 2.4 Fotoluminescencijos gesimo trukmių matavimas

Fotoluminescencijos gesimo trukmės buvo matuojamos dažninės skyros metodu pagal [11]. Tyrime naudota eksperimento schema parodyta 2.5 pav.



2.5 pav.: Fotoluminescencijos gesimo trukmių ir intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros matavimo schema.

Kompiuteriu per GPIB sąsają buvo kontroliuojamas signalų generatorius (Tektronix AFG3252), kuriuo generuoti sinusiniai signalai mėlyno šviestuko (447,5 nm, Lumileds, LUXEON LXML-PR02) srovės valdymui. Šviestuko spinduliuotė dviem lęšiais L1 ir L2 buvo sufokusuota į bandinio paviršių. F1 filtras buvo parinktas ilgabangei šviestuko spinduliuotei nufiltruoti tam, kad ji nepersiklotų su fotoluminescencijos signalu. Emituojama bandinio FL spinduliuotė buvo surenkama lęšiu L3 ir nukreipiama į fotodaugintuvą (Hamamatsu, H6780-01). Prieš fotodaugintuvą pastatytas filtras F2, parinktas taip, kad nepraleistų nuo bandinio ar kitų vietų atsispindėjusios šviestuko (žadinančios) spinduliuotės. Fotodaugintuve kintamas

optinis signalas, paverstas elektriniu, siunčiamas į fazinį detektorių (SIGNAL RECOVERY, 7265), kuris, iš signalų generatoriaus gaudamas atraminį signalą, duomenis apie fazės poslinkį ir moduliacijos gylį siuntė kompiuteriui. Bandinio FL spektras matuotas spektrometru (Avantes, AvaSpec-ULS2048LTEC), kurio šviesolaidis buvo nukreiptas į bandinį. Prieš šviesolaidį pastatytas filtras F3 žadinančiai spinduliuotei nufiltruoti. Bandinys kriostate (Cryo Industries) mechaniškai pritvirtintas prie varinio bandinių laikiklio taip, kad viena bandinio pusė prispaustų prie laikiklio ir susidarytų geras terminis kontaktas. Pastoviam vakuumui (kelių torų) kriostate palaikyti naudotas rotacinis siurblys (Leybold, TRIVAC B D4B). Temperatūros kontroliavimui pasitelktas kriogeninis temperatūros valdiklis (Cryogenic Control Systems, 32), veikiantis PID reguliatoriaus režimu.

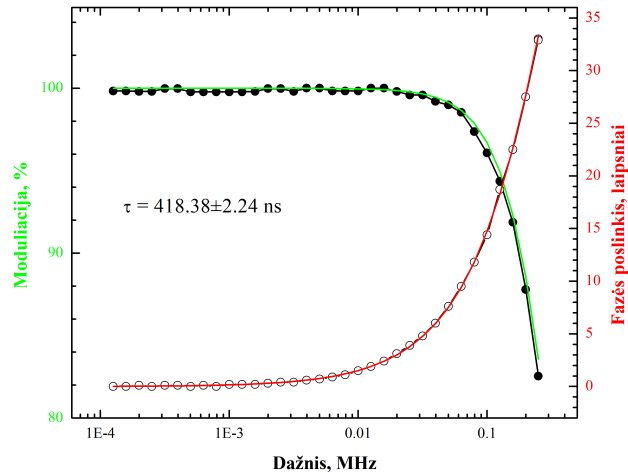
Atsižvelgiant į bandinių FL gesimo trukmę ir aparatūros galimybes fazės poslinkis ir moduliacijos gylis buvo matuojami optinio signalo dažnių ruože nuo 1 kHz iki 250 kHz logaritmiškai keičiant dažnį taip, kad kiekvienoje dažnio dekadose būtų atlikta po 10 matavimų. Šios dažninės charakteristikos buvo matuojamos temperatūrų intervale nuo 25 °C iki 300 °C. Atliekant kiekvieną matavimų seriją buvo matuojamos ne tik bandinio FL dažninės charakteristikos ir intensyvumas, bet taip pat sistemos dažninės charakteristikos ir parazitinių induktyvumų nulento triukšmo dažninės charakteristikos. Sistemos įtaka buvo matuojama uždengiant bandinį šviestuko šviesą sklaidančiu objektu ir nuėmus filtrą F2 matuojant jo signalo dažnines charakteristikas. Triukšmo, atsirandančio dėl laidais tarp prietaisų perduodamų elektromagnetinių signalų, įtaka buvo matuojama uždengus šviestuko skleidžiamą šviesą.

Apdorojant rezultatus pirmiausia iš gautų bandinio ir sistemos fazės poslinkio bei moduliacijos gylio dažninių charakteristikų buvo eliminuota triukšmo įtaka. Vėliau FL signalo charakteristikos pataisytos iš jų atimant dėl sistemos įtakos atsiradusį fazės poslinkį, o bandinio moduliacijos vertę padalinant iš šviestuko moduliacijos gylio vertės:

$$\varphi_{FL}(\omega) = \varphi_S(\omega) - \varphi_B(\omega). \quad (2.2)$$

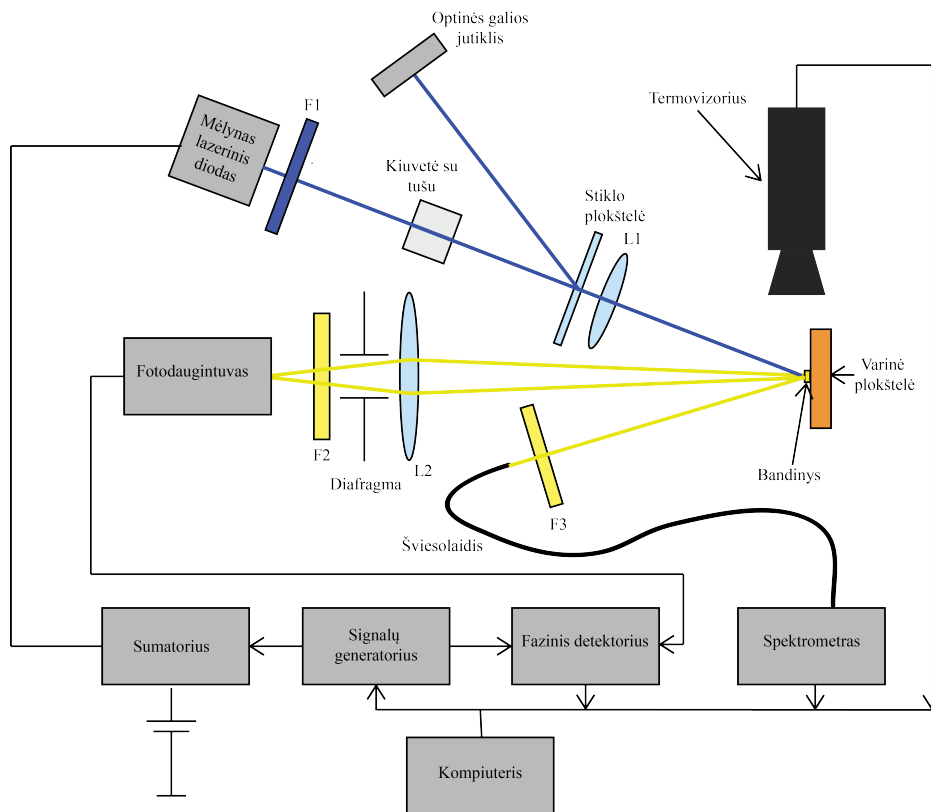
$$\mu(\omega) = \frac{R_B(\omega)}{R_S(\omega)}. \quad (2.3)$$

Čia  $\varphi_S(\omega)$  ir  $\varphi_B(\omega)$  atitinkamai sistemos ir bandinio išmatuotos fazės poslinkių vertės, o  $R_B(\omega)$  ir  $R_S(\omega)$  bandinio ir sistemos moduliacijos gylio vertės esant kampiniam dažniui  $\omega$ . Gautos charakteristikos aproksimuotos vieneksponentiniu gesimo dėsnio mažiausiųjų kvadratų metodu (tipiniai rezultatai parodyta 2.6 pav.). Aproksimuojant nustatytos FL gesimo trukmės. Gesimo trukmių paklaidos įvertintos skaičiuojant pasikliautinojo intervalo kraštines vertes esant pasikliovimo tikimybei  $P = 95 \%$ .



2.6 pav.: Tipinio fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimo rezultatai ir jų aproksimacija eksponentine funkcija.

## 2.5 Fotoluminescencijos savybių priklausomybės nuo žadinančios galios tankio matavimas

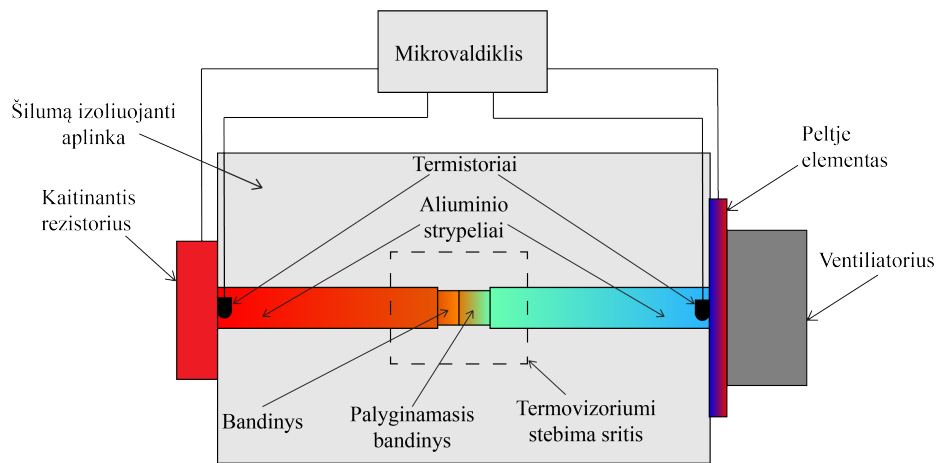


2.7 pav.: Fotoluminescencijos gesimo trukmių, intensyvumo ir bandinio temperatūros priklausomybės nuo žadinimo galios tankio matavimo schema.

Šioje darbo dalyje (matavimo schema parodyta 2.7 pav.) naudoti 2 mm skersmens ir 2 mm storio bandiniai siekiant tiksliau įvertinti išsiskiriančios šilumos įtaką bandiniams. Skirtingai nei 2.5 pav. čia FL žadinimui naudotas 442 nm, 1600 mW lazerinis diodas (Osram PLTB450b). Žadinančios galios derinimui naudota kiuvetė su tušu, kurioje galima keisti tušo koncentraciją

ir atitinkamai šio optinio komponento pralaidumą. Žadinimo galia matuojama optinės galios jutikliu (Ophir Nova), kuris buvo sukalibruotas atspindžiui nuo stiklo plokštelės matuoti. Lazero spindulys lęšiu L1 sufokusuotas į bandinio centrą, gautas 350 μm skermens apskritimas. Laikoma, jog šis plotas apšviečiamas tolygiai. Esant kiekvienam galios tankiui matuota dažninė FL atsako charakteristika, FL intensyvumas bei bandinio temperatūra, kuri iš šono buvo stebima termovizoriumi (FLIR SYSTEMS, ThermoVision 21A320). Rezultatuose naudojama maksimali bandinio šone termovizoriumi išmatuota temperatūra.

## 2.6 Šiluminio laidumo matavimas



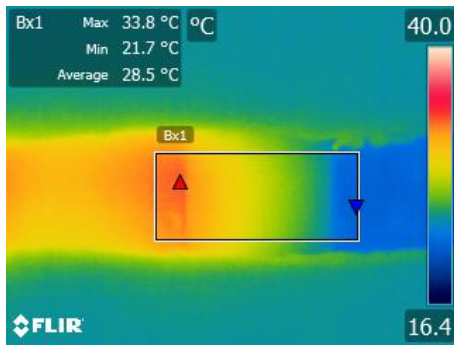
2.8 pav.: Šiluminio laidumo matavimo schema.

Bandinių šilumos laidumas buvo matuotas palyginamuoju metodu pagal [52]. Šilumos laidumui išmatuoti buvo sukonstruota 2.8 pav. pavaizduota šiluminio laidumo matavimo schema. Pasitelkus mikrovaldiklį (Arduino Nano) pasiekta, jog dviejuose aliuminio strypeliuose (kiekvieno skersmuo 12 mm, ilgis 50 mm) susidarytų temperatūros gradientas, kurį galima išmatuoti tiesiogiai su termovizoriumi (FLIR SYSTEMS, ThermoVision 21 A320). Kaitinimui naudotas didelės galios rezistorius, o šaldymui Peltje elementas, prie kurio pritvirtintas ventiliatorius šylančios elemento pusės aušinimui. Rezistorius ir Peltje elementas maitinti PWM (impulso trukmės moduliavimo, angl. *pulse width modulation*) maitinimo šaltiniais. Pastovi temperatūra strypelių galuose palaikyta stebint ją termorezistoriais ir kontroliuojant mikrovaldikliu, veikiančiu PID režimu. Aliuminio strypeliai su tarpu viduryje bandiniams įdėti įtvirtinti šilumą izoliuojančioje aplinkoje – polistireno putplastyje.

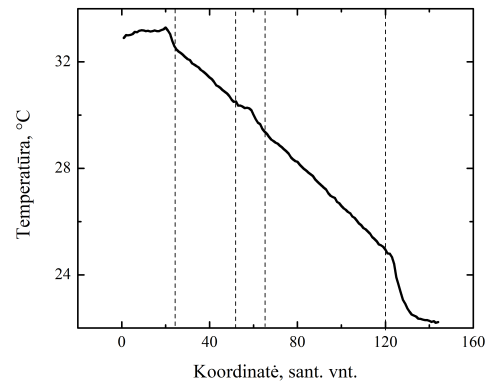
Bandiniai tirti palyginamuoju būdu. Tarp aliuminio strypelių įdedami tiriamasis ir palyginimui naudojamas bandiniai. Laikoma, jog šilumos srautas per abu bandinius yra vienodas, tuomet galima užrašyti tokią šilumos srautų per abu bandinius lygybės išraišką:

$$k_1 A_1 \frac{dT}{dx_1} = k_2 A_2 \frac{dT}{dx_2} \quad (2.4)$$

čia  $k_{1,2}$  – šilumos laidumo koeficientai,  $A_{1,2}$  – skerspjūvio plotai,  $dT/dx_{1,2}$  – temperatūrų gradientai.



(a)



(b)

**2.9 pav.:** Tipinio matavimo rezultatai. (a) – termovizoriumi užfiksuota nuotrauka, (b) – temperatūros pasiskirstymas bandiniuose.

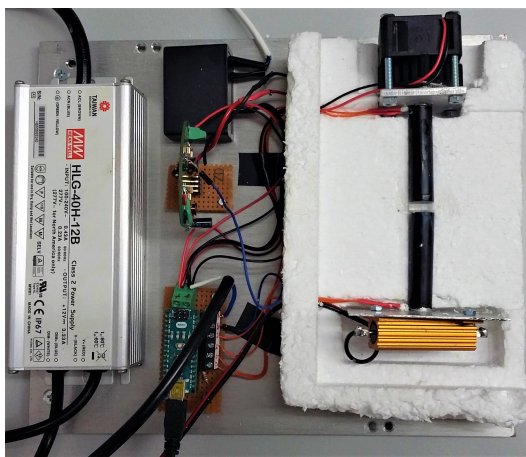
2.9 pav. parodyti tipinio matavimo metu užregistruoti duomenys. (a) paveikslėlyje parodytas termovizoriumi matomas vaizdas. Jame pasirenkama sritis, pažymėta stačiakampiu, kurioje užfiksuotos taškų temperatūros skersai aliuminio strypelių ir bandinių yra suvidurkinamos. Suvidurkintų temperatūrų priklausomybė nuo koordinatės parodyta (b) paveikslėlyje. Aiškiai matomos aliuminio strypelių ir abiejų bandinių sritys. Atmetami sandūrose atsiradę temperatūrų netolygumai ir tiesėmis aproksimuojamos abiejų bandinių sritys. Žinant skerspjūvio plotus, palyginamojo bandinio šilumos laidumo koeficientą bei abiejų bandinių temperatūros gradientus pagal 2.4 formulę galima apskaičiuoti tiriamojo bandinio šilumos laidumo koeficientą.

Darbe išmatuotas bandinių šilumos laidumo koeficientas nurodomas santykiniais vienetais, kadangi neturėta sukilibruoto palyginamojo bandinio. Šilumos laidumo vertės visame darbe nurodomos atžvilgiu to paties PMMA bandinio (duomenų lentelėje pateikiamas jo šiluminis laidumas –  $0,19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), todėl skirtingos išmatuoto šilumos laidumo vertės gali būti palyginamos tarpusavyje.

## 3 REZULTATAI

### 3.1 Šilumos laidumo koeficiento matavimo stendo tyrimas

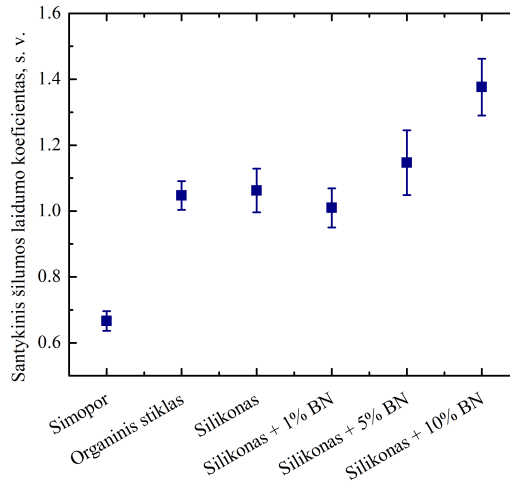
Pirmoje darbo dalyje buvo pagamintas šilumos laidumo koeficiento matavimo stendas (3.1 pav.), kurio matavimų patikimumas buvo iširtas matuojant 6 bandinių santykinius šilumos laidumo koeficientus palyginamuoju būdu.



**3.1 pav.:** Sukonstruoto šilumos laidumo koeficiento matavimo stendo nuotrauka su nuimtu viršutiniu termozoliaciniu dangčiu.

Tiriant sukurtą stendą, buvo lyginami PMMA ir tiriamojo bandinio šilumos laidumo koeficientai. Tyrimui pasirinkti bandiniai: PVC putų plokštė „Simopor“, kito gamintojo PMMA arba organinis stiklas (toliau „organinis stiklas“) ir silikonas (Dow Corning) su skirtingomis BN miltelių koncentracijomis (0 %, 1 %, 5 %, 10 %). Visų bandinių storiai 2 – 3 mm, skersmuo – 9 – 12 mm. Kiekvienam bandiniui buvo atlikta po 19 matavimų. Nustatytas bandinio ir PMMA šilumos laidumo koeficientų santykis kiekvienam bandiniui su pasikliautiniu intervalu parodytas 3.2 pav. Galima matyti, jog tiksliau išmatuotos vertės kietiems „Simopor“ ir organinio stiklo bandiniams (jų pasikliautinis intervalas apima 9 % nustatytos santykinės šilumos laidumo koeficiento vertės). Tuo tarpu tamprųjų silikono bandinių šilumos laidumo koeficientas nustatytas su apytiksliai 13 % pasikliautiniu intervalu.

Gautus rezultatus galima palyginti su literatūroje ir medžiagų duomenų lapuose pateikiamais šilumos laidumo koeficientais (žiūrėti į 1 lentelę). Galima matyti, jog paklaidų ribose organinio stiklo ir silikono šiluminiai laidumai sutampa su palyginamojo bandinio – PMMA – šiluminiu laidumu, kas atitinka lentelėje pateiktą informaciją. Organinio stiklo šiluminis laidumas yra vos didesnis už PMMA laidumą, tai galimai lemia skirtingos gamintojų technologijos, kadangi medžiaga šiuose bandiniuose nesiskiria. Simopor ir PMMA išmatuotas šilumos laidumo koeficientų santykis neatitinka literatūroje pateikto šilumos laidumų santykio (literatūroje 2,1, išmatuotas 1,5). Galimai taip yra dėl netiksliai pateiktos informacijos duomenų lape arba savybių netolygumo pagamintoje produkcijoje.



**3.2 pav.:** Išmatuotos santykinės bandinių šilumos laidumo koeficiento vertės.

**1 Lentelė:** Literatūroje randami darbe naudojamų medžiagų šilumos laidumo koeficientai.

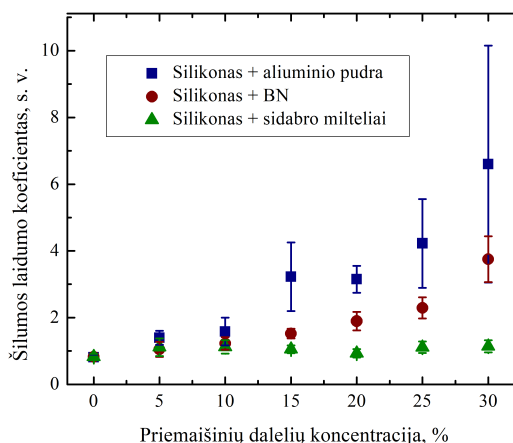
Medžiaga	Šilumos laidumo koeficientas, $Wm^{-1}K^{-1}$	Šaltinis
Silikonas	0,19	[54]
Simopor	0,09	Medžiagos duomenų lapas
PMMA (organinis stiklas)	0,19	Medžiagos duomenų lapas
Sidabras	427	[61]
Aliuminis	234	[61]
Heksagoninis boro nitridas	plokštumoje 600 skersai plokštumos 2 – 30	[62]
YAG:Ce <sup>3+</sup>	10	[43]
Sulfoselenidas	1 – 3	[64]

Atliekant matavimus pastebėta, jog patikimai nustatyti santykinį šilumos laidumą galima tik pakankamai storiems bandiniams. 3.2 pav. parodytų bandinių storis yra apie 2 – 3 mm, tuo tarpu bandiniams su 1 mm storiu santykinio šilumos laidumo koeficiento vertės nepavyko nustatyti dėl didelių temperatūrų svyravimų atsirandančių kiekvienoje skirtingų medžiagų sandūroje (tarp aliuminio strypelio ir bandinio bei tarp bandinio ir palyginamojo bandinio). Taip pat pastebėta, jog matuojamo bandinio šilumos laidumo koeficiento vertė turi būti artima palyginamajam bandiniui, kitaip didėja temperatūros gradiento nustatymo paklaidos dėl termovizoriumi fiksuojamo triukšmo. Tai, jog paklaidos padidėja tiems bandiniams, kurių šiluminis laidumas lyginti su palyginamuoju bandiniu skiriasi kartais, matoma tolimesniuose skyriuose vaizduojamuose rezultatuose (žiūrėti 3.3, 3.4, 3.6 pav. ir t.t.).

## 3.2 Kompozitų su didelio šilumos laidumo priemaišomis tyrimas

Šioje darbo dalyje pristatomi kompozitinių laikančiųjų terpių sudėties optimizavimo bandymai ir jų rezultatai. Pagal juos parenkama optimali laikančiosios terpės sudėtis tolimesniems tyrimams.

### 3.2.1 Kompozitų su silikono laikančiąja terpe šilumos laidumo tyrimas



**3.3 pav.:** Išmatuoti santykiniai šilumos laidumo koeficientai kompozitams su silikonu ir skirtingomis priemaišomis.

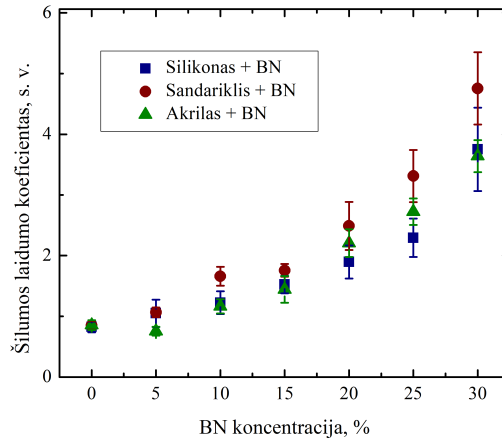
Siekiant įvertinti skirtingas šilumai laidžias priemaišas buvo pagamintos trys mėginių grupės su skirtingomis priemaišomis – mikrometrinėmis aliuminio, boro nitrido ir sidabro dalelėmis. Kompozituose kaip laikančioji terpė buvo naudojamas silikonas. Išmatuotą šių bandinių santykinio šilumos laidumo priklausomybę nuo priemaišų masės koncentracijos galima matyti 3.3 pav. Didinant kiekvienos priemaišos kiekį bandinyje, stebimas šilumos laidumo išaugimas. Didžiausios šilumos laidumo koeficiento vertės išmatuotos silikono bandiniuose su aliuminio dalelėmis, šiek tiek mažesnės – bandiniuose su boro nitridu, o bandiniuose su sidabro dalelėmis šilumos laidumo koeficientas didinant priemaišų koncentraciją didėja nežymiai. Įdomu tai, kad dideliu šilumos laidumo koeficientu pasižymintys sidabro milteliai kompozito laidumo savybių beveik nepagerino. Tai galimai lėmė didelė šiluminė varža sidabro ir silikono sandūroje (sidabro paviršiaus varžos įtaka taip pat parodyta [65]). Nors tirti bandiniai su aliuminiu pasižymi didžiausiais šilumos laidumo koeficientais, aliuminis sugeria dalį regimosios spinduliuotės, todėl vėlesniems tyrimams pasirinkti boro nitrido milteliai.

### 3.2.2 Kompozitų su boro nitrido milteliais šilumos laidumo ir difuzinių atspindžių tyrimas

Bandinių šilumos laidumui pagerinti naudotas heksagoninis BN turi didelį draustinių energijų tarpą (5,8 eV pagal [66]), todėl nesugeria nei šviesos šaltinio skleidžiamos, nei fosforo

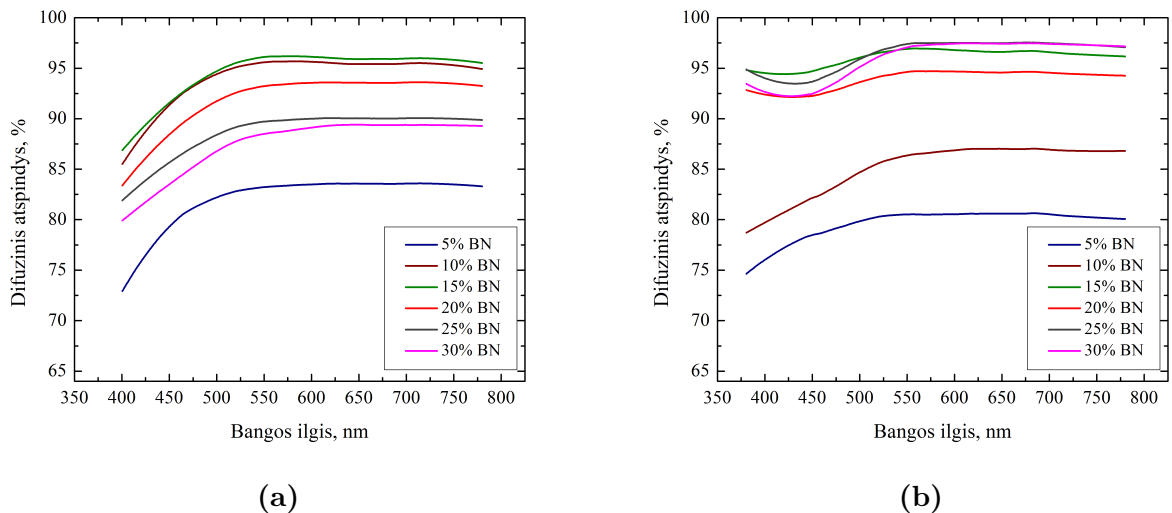


išspinduliuotos fotoluminescencijos spinduliuočių ir yra tinkamas naudoti optinių terpių gerinimui. 3.4 pav. parodyti santykiniai šilumos laidumo koeficientai skirtingose laikančiosiose terpėse – silikone, silikoniniame sandariklyje ir akriliniame hermetike. Visose terpėse stebima panaši šilumos laidumo didėjimo tendencija. Šiek tiek didesnis šilumos laidumas toms pačioms BN koncentracijoms užfiksuotas bandiniuose su silikoniniu sandarikliu. Jame esant 30 % BN šilumos laidumo koeficientas išauga net 5 kartus lyginant su šia terpe be priemaišų.



**3.4 pav.:** Išmatuoti santykiniai šilumos laidumo koeficientai kompozitų su boro nitrido priemaišomis ir skirtingomis laikančiosiomis terpėmis.

Terpė su akriliniu hermetiku vėlesniems tyrimams buvo atmesta, kadangi akrilinis hermetikas yra itin klampus, ilgai džiūsta, džiūstant terpės tūris mažėja, dėl ko bandiniai gaunasi netaisyklingos formos. Visa tai lemia, kad ši laikančioji terpė būtų sunkiai pritaikoma praktikoje, be to ji nėra pranašesnė už kitas terpes šiluminio laidumo atžvilgiu.



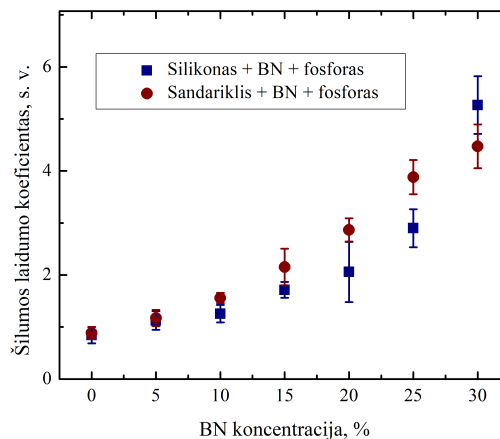
**3.5 pav.:** Difuzinių atspindžių spektrai bandiniams su (a) silikonu ir (b) silikoniniu sandarikliu.

Išmatuoti bandinių su silikono ir silikoninio sandariklio terpėmis difuzinių atspindžių spektrai parodyti 3.5 pav. Galima matyti, jog skirtingos bandinių grupės pasižymi skirtingomis spektrų formomis. Kadangi bandiniai yra stori ir beveik neskaidrūs, galima teigti, jog neatspindėta krentančios spinduliuotės dalis bandiniuose su didele BN koncentracija yra sugerama.

Matyti, jog silikoniniai bandiniai sugeria dalį spinduliuotės trumpabangėje srityje iki 500 nm, o bandiniai su silikoniniu sandarikliu ir didesne nei 10 % BN koncentracija pasižymi aukštesniu atspindžio koeficientu šioje srityje ir tuo pačiu rodo, jog juose mažiau spinduliuotės yra sugeriama. Lyginant sritis nuo 500 nm taip pat galima matyti, kad sugertis mažesnė bandinių grupėje su silikoniniu sandarikliu, kuomet BN koncentracija bandiniuose yra didesnė nei 10 %.

### 3.2.3 Bandinių su skirtingomis laikančiosiomis terpėmis bei boro nitrido ir fosforo milteliais tyrimas

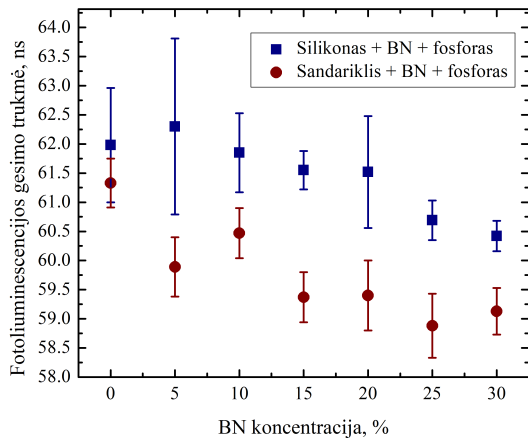
Pagaminti bandiniai su dviem skirtingomis laikančiosiomis terpėmis (silikonu ir silikoniniu sandarikliu) ir komerciniu fosforu (YAG:Ce<sup>3+</sup>) bei boro nitrido milteliais. Bandiniuose buvo naudojama 5 % fosforo masės koncentracija. 3.6 pav. parodyta šių bandinių santykinio šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo BN koncentracijos bandiniuose. Kaip ir prieš tai atliktame tyrime (3.4 pav.) galima matyti, jog bandiniai su silikoninio sandariklio laikančiąja terpe pasižymi nežymiai aukštesniu šilumos laidumu, o didinant BN koncentraciją bandinių šiluminis laidumas didėja. Lyginant bandinius su ir be fosforo galima pastebėti, jog šilumos laidumo vertės yra artimos. Galima daryti prielaidą, kad santykinis šilumos laidumas beveik nepriklauso nuo to, ar bandinyje yra fosforo ar ne (palyginimui 3.4 ir 3.6 pav.). Taip gali būti dėl to, jog naudojama fosforo koncentracija yra tik 5 %, taip pat žinoma, jog fosforo kristalų šiluminis laidumas yra žymiai mažesnis už BN laidumą (žiūrėti 1 lentelę).



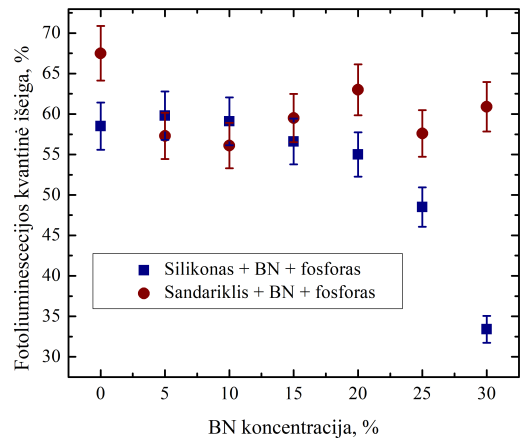
**3.6 pav.:** Išmatuoti santykiniai šilumos laidumo koeficientai kompozitų su boro nitrido priemaišomis, fosforu ir skirtingomis laikančiosiomis terpėmis.

Taip pat tirtos šių bandinių fotoluminescencijos savybės. 3.7 (a) pav. parodytos bandinių FL gesimo trukmės, o 3.7 (b) pav. FL kvantinės išeigos. Galima matyti, jog fotoluminescencijos gesimo trukmės mažėja labai nežymiai ir iki 30 % padidinus BN kiekį bandiniuose sumažėja vos 5 %. Šis nežymus pokytis gali atsirasti dėl sąveikos tarp BN, YAG:Ce<sup>3+</sup> ir laikančiosios terpės, tačiau šio ryšio įtaka bendram fotoluminescencijos gesimo dėsniui palyginti yra labai maža.

Didinant BN kiekį stipriau kinta fotoluminescencijos kvantinė išeiga bandiniuose su sili-

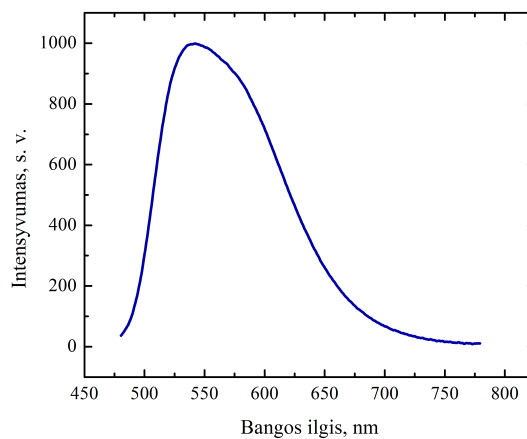


(a)



(b)

**3.7 pav.:** Išmatuotos kompozitų fotoluminescencijos (a) gesimo trukmės ir (b) kvantinės išeigos.

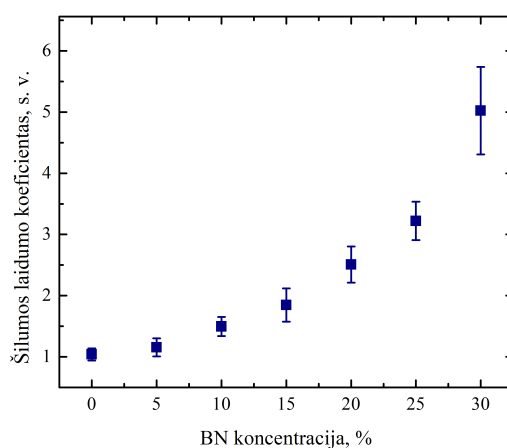


**3.8 pav.:** Bandinio be boro nitrido su fosforu silikone fotoluminescencijos emisijos spektras.

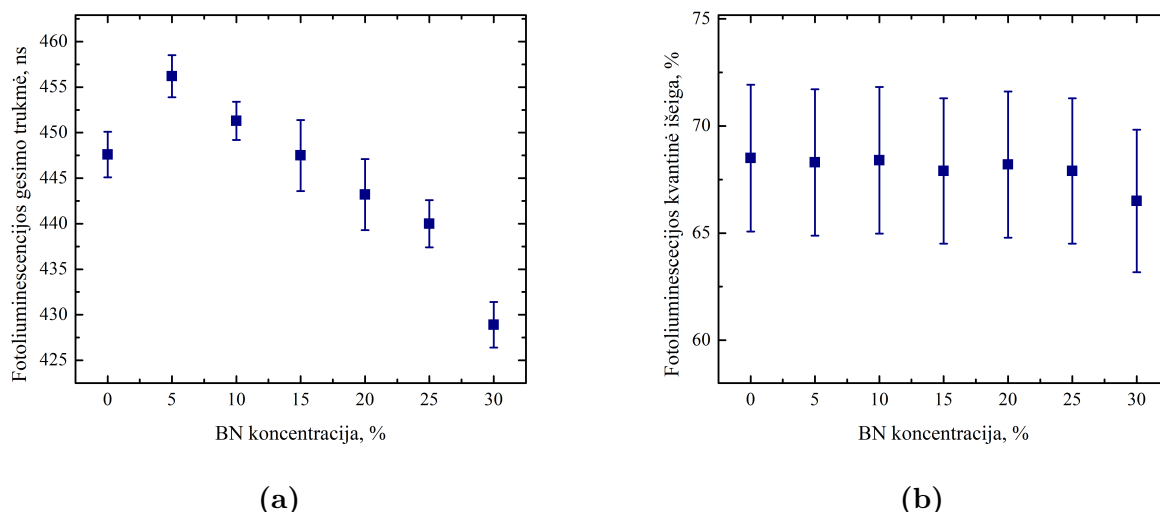
konu. Šią situaciją galima paašškinti padidėjusia mėlynos ir geltonos spinduliuočių sugertimi silikono bandiniuose su dideliu BN kiekiu (tai galima matyti iš 3.5 pav. pateiktų bandinių be fosforo difuzinių atspindžių, kurie reprezentuoja terpių sugerties spektrus). Dalį žadinančios spinduliuotės sugėrus terpei mažiau fotonų dalyvauja fotoluminescencijos procese ir tai lemia sumažėjusį fotoluminescencijos signalą. Žymiau terpės sugertimi pasižymi bandiniai su didesne BN dalimi, kadangi tarp didelio kiekio mikrometrinių boro nitrido dalelių šviesa atsispindi daugiau kartų. Pailgėjus fotono keliui iki fosforo dalelės, padidėja tikimybė jam būti sugertam terpės. Vis dėlto fotoluminescencijos emisijos spektrui padidėjusi sugertis silikone pastebimos įtakos nedaro, kadangi sugerties priklausomybė nuo bangos ilgio stebima tik iki 500 nm. FL emisijos spektro forma (3.8 pav.) yra vienoda visiems bandiniams nepriklausomai nuo BN koncentracijos ir laikančiosios terpės.

### 3.3 Kompozitų su boro nitrido milteliais ir sulfoselenidiniu fosforu fotoluminescencijos ir šiluminių savybių tyrimas

Trečioje darbo dalyje tirti bandiniai su temperatūrai jautriu geltonu sulfoselenidiniu fosforu. Pirmoje darbo dalyje nustatyta, jog kompozituose geriausia naudoti BN miltelius – šilumai laidžias ir spinduliuotės nesugėriantį priemaišas. Taip pat buvo pastebėta, jog silikoniniame sandariklyje FL kvantinė išėiga nepriklauso nuo priemaišų koncentracijos, o šilumos laidumas šioje terpėje yra toks pats arba nežymiai didesnis kaip ir kitų terpių. Ši terpė taip pat yra atspari aukštomis temperatūroms ir pasižymi stabilumu iki 300 °C. Dėl visų šių priežasčių tolimesniems tyrimams pasirinkta naudoti kompozitinę laikančiąją terpę iš BN miltelių ir silikoninio sandariklio.



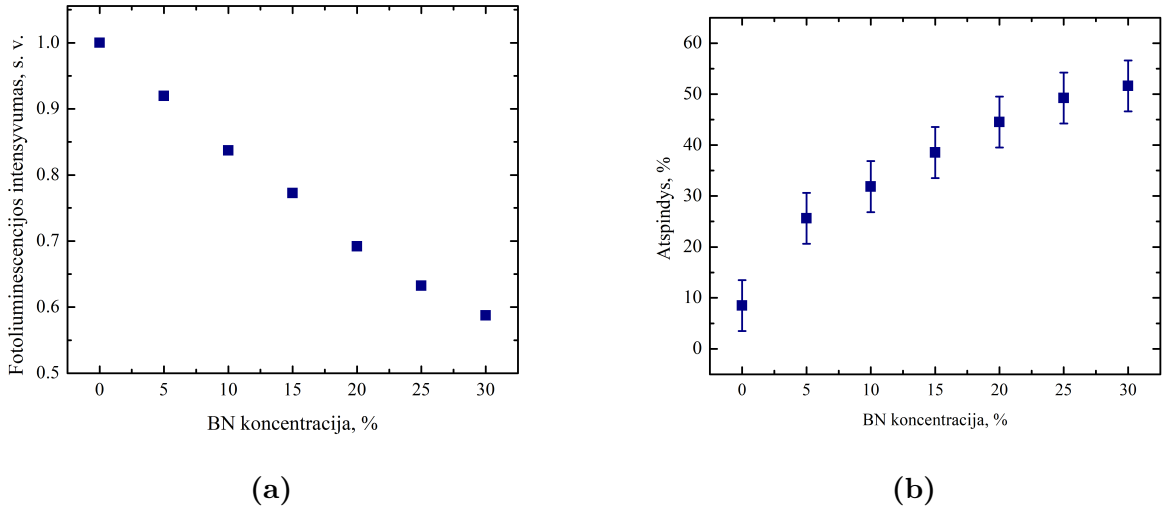
3.9 pav.: Bandinių santykinio šilumos laidumo priklausomybė nuo BN koncentracijos.



3.10 pav.: Bandinių FL (a) gesimo trukmės ir (b) kvantinės išėigos priklausomybės nuo BN koncentracijos.

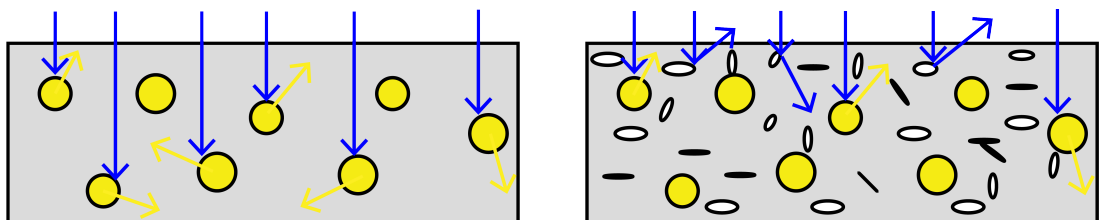
3.9 pav. parodyta bandinių su sulfoselenidiniu fosforu šilumos laidumo priklausomybė nuo BN koncentracijos, kuri praktiškai sutampa su anksčiau rodytomis priklausomybėmis (žiūrėti 3.4 ir 3.6 pav.). 3.10 pav. (a) parodyta fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybė nuo BN koncentracijos. Gesimo trukmė nežymiai trumpėja didėjant priemaišų kiekiui. Tai galimai

lemia sąveika tarp laikančiosios terpės ir fosforo. Vis dėlto FL kvantinė išeiga paklaidų ribose nuo BN koncentracijos nepriklauso, tai pavaizduota 3.10 (b) pav. Taigi nors BN koncentracija didėja, išspinduliuotų ir sugertų fotonų santykis bandiniuose su sulfoselenidiniu fosforu, silikoniniu sandarikliu ir BN priemaišomis nekinta.



**3.11 pav.:** FL (a) intensyvumo ir (b) žadinančios spinduliuotės (442 nm) atspindžio priklausomybės nuo BN koncentracijos.

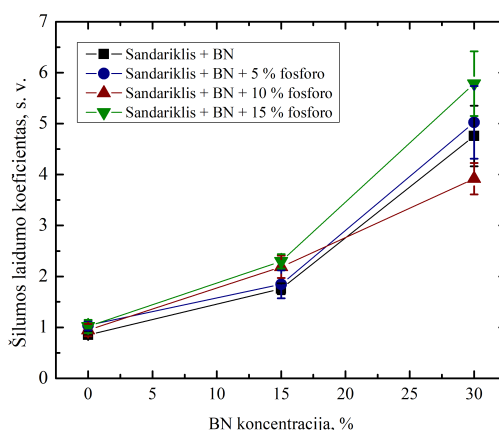
Vis dėlto FL intensyvumas krinta didėjant BN koncentracijai (priklausomybė parodyta 3.11 pav. (a)), nors bandinių kvantinė išeiga išlieka pastovi. Tai reiškia, kad daugiau žadinančios spinduliuotės yra atspindima bandiniuose su didesne priemaišų koncentracija. Padidėjęs žadinančios spinduliuotės atspindys (ties 442 nm) nuo bandinių su didesne BN koncentracija parodytas 3.11 pav. (b). Akivaizdu, kad atspindį sustiprina šviesą sklaidančios BN dalelės. Į bandinį patekęs fotonas nespėja pasiekti fosforo dalelės, yra atspindimas boro nitrido ir išeina iš bandinio taip ir nepatyręs sugerties. Sugerties procesas bandiniuose be boro nitrido ir su juo schematiškai parodytas 3.12 pav. Iš matavimų matome, jog esant 30 % BN koncentracijai FL intensyvumas sumažėja apytiksliai 40 %, šį efektą būtų galima susilpninti naudojant didesnes fosforo dalelių koncentracijas, kad FL žadinančio fotono kelias iki fosforo dalelės būtų trumpesnis.



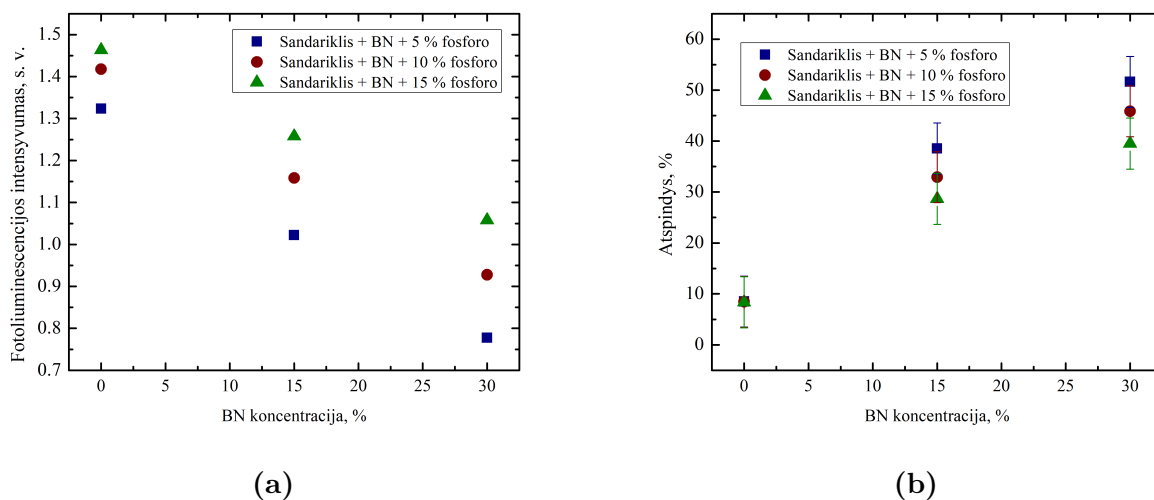
**3.12 pav.:** Fosforo dalelių žadinimas ir žadinančios spinduliuotės sklaida bandinyje be boro nitrido (kairėje) ir bandinyje su boro nitridu (dešinėje).

### 3.4 Kompozitų su skirtinga fosforo koncentracija fotoluminescencijos ir šiluminių savybių tyrimas

Ketvirtame darbo etape buvo nuspręsta ištirti, kokią įtaką bandinių šiluminėms ir fotoluminescencijos savybėms turi fosforo koncentracija. Tam įvertinti pasirinkta naudoti 5, 10 ir 15 % fosforo koncentracijas bandiniuose su 0, 15 ir 30 % BN koncentracijomis. Ištyrus santykinio šilumos laidumo koeficiento priklausomybę nuo BN koncentracijos (3.13 pav.), nustatyta, jog šilumos laidumo koeficientas paklaudų ribose nuo fosforo koncentracijos priklauso labai nežymiai. Atmetus kelis išsiskiriančius bandinius galima pastebėti, jog bandiniai su didesniu fosforo kiekiu pasižymi šiek tiek didesniu šiluminiu laidumu (šilumos laidumas esant 15 % fosforo išauga 20 – 30 % lyginant su terpės be fosforo šilumos laidumo koeficientu). Šis rezultatas puikiai paaškinamas tuo, jog mažu šiluminiu laidumu pasižyminti organinė terpė yra keičiama didesniu šilumos laidumu pasižyminčiomis kristalinėmis fosforo dalelėmis. Rezultatas panašus į Li ir kt. darbe pristatytą fosforo ir laikančiosios terpės kompozito šiluminio laidumo tyrimą, kur esant 15 % fosforo, kompozito šilumos laidumas išauga 38 % lyginant su terpės šiluminiu lai-

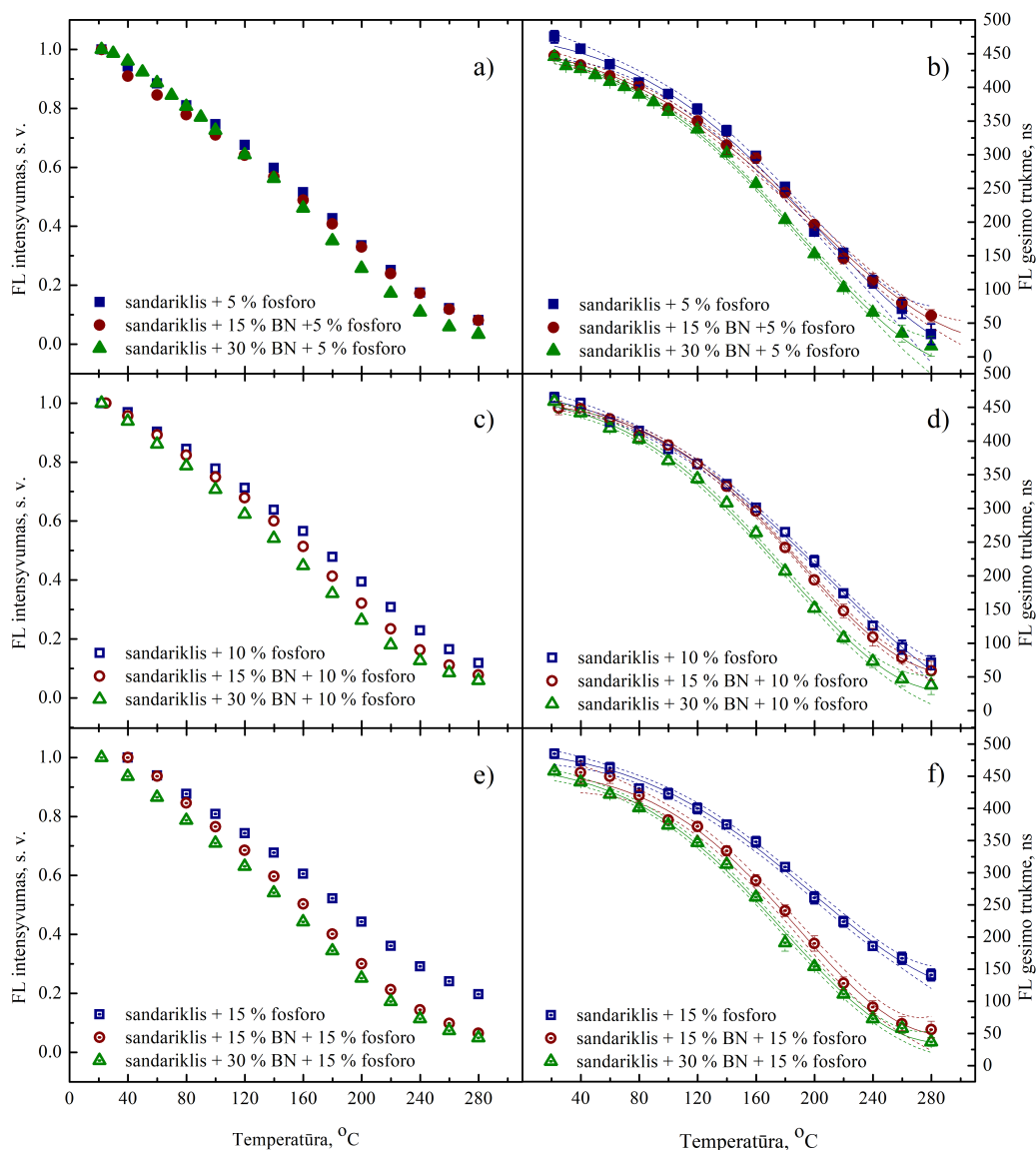


3.13 pav.: Santykinio šilumos laidumo koeficiento priklausomybė nuo BN koncentracijos bandiniams su įvairiomis fosforo koncentracijomis.



3.14 pav.: Fotoluminescencijos (a) santykinio intensyvumo ir (b) žadinamos spinduliuotės (442 nm) atspindžio priklausomybė nuo boro nitrido ir fosforo koncentracijų.

dumu. Šiek tiek didesnis išaugimas Li darbe stebimas dėl didesnio pristatomo fosforo šiluminio laidumo ( $13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) bei didesnio vidutinio fosforų dalelių dydžio  $13 \mu\text{m}$  [67], nepaisant to šiame darbe užfiksuotas itin panašus rezultatas. Vis dėlto fosforo įtaka šiame tyrime pristatomų bandinių šilumos laidumui yra žymiai mažesnė už BN įtaką.



**3.15 pav.:** FL intensyvumo ir gesimo trukmių priklausomybės nuo temperatūros bandiniuose: (a) intensyvumas ir (b) gesimo trukmės bandiniams su 5 % fosforo, (c) intensyvumas ir (d) gesimo trukmės bandiniams su 10 % fosforo, (e) intensyvumas ir (f) gesimo trukmės bandiniams su 15 % fosforo.

3.14 pav. (a) parodytas fotoluminescencijos intensyvumų palyginimas tarp bandinių su įvairiomis fosforo ir BN koncentracijomis. Matyti, kad didžiausias FL intensyvumas yra stebimas bandiniams su didžiausiu fosforo kiekiu, tačiau visiems bandiniams didinant BN koncentraciją, FL intensyvumas krinta. Vis dėlto bandiniams su didesnėmis fosforo koncentracijomis ši FL intensyvumo priklausomybė nuo BN koncentracijos yra silpnesnė. Padidinus BN koncentraciją nuo 0 iki 30 % bandiniui su 5 % fosforo FL intensyvumas sumažėja 41 %, bandiniui su 10 %

fosforo stebimas 35 % sumažėjimas, o bandiniui su 15 % fosforo FL intensyvumas nukrinta tik 28 %. 3.14 pav. (b) parodytos žadinančios spinduliuotės (ties 442 nm) difuzinio atspindžio verčių priklausomybės nuo BN koncentracijos. Įdomu tai, jog bandiniuose nesant BN miltelių, atspindys nepriklauso nuo fosforo koncentracijos. Vienodas atspindimos šviesos procentas gali būti aiškinamas tuo, jog atspindį šiuose bandiniuose didžiaja dalimi lemia silikoninio sandariklio ir oro terpių riba. Bandiniams, kuriuose yra BN miltelių, pastebima, jog didžiausiu atspindžio koeficientu pasižymi bandiniai su mažiausia fosforo koncentracija. Tai parodo, jog šiuose bandiniuose dėl sklaidos nuo BN dalelių, žadinančiam fotonui yra sunkiausia pasiekti fosforą ir yra didžiausia tikimybė jam atsispindėti.

Tirtos FL intensyvumo ir gesimo trukmių priklausomybės nuo temperatūros bandiniuose. Rezultatai pavaizduoti 3.15 pav. Iš grafikų galima matyti, jog FL intensyvumo ir gesimo trukmių priklausomybių nuo temperatūros formos tarpusavyje yra itin panašios, taip pat panašios ir bandinių be BN ir su BN priklausomybės. Gesimo trukmės bandiniams su BN yra trumpesnės visame temperatūrų intervale, o šių bandinių FL intensyvumas krinta šiek tiek greičiau kylant temperatūrai. Šis greitesnis kritimas augant temperatūrai bei sumažėjusi FL gesimo trukmės vertė gali būti aiškinami dėl sąveikos tarp medžiagų pasikeitusiu FL gesimo dėsniu. Gesimo trukmių priklausomybės nuo temperatūros aproksimuotos gausine funkcija vėlesniam duomenų apdorojimui, kuomet bandinio temperatūros nustatomos pagal FL gesimo trukmę. Ši funkcija pasirinkta kaip geriausiai grafiškai matavimo taškus atitinkanti funkcija ir nėra siejama su FL fizika. 3.15 pav. (b), (d) ir (f) dalyse parodytos aproksimuotos kreivės su 95 % pasikliautiniuju intervalu.

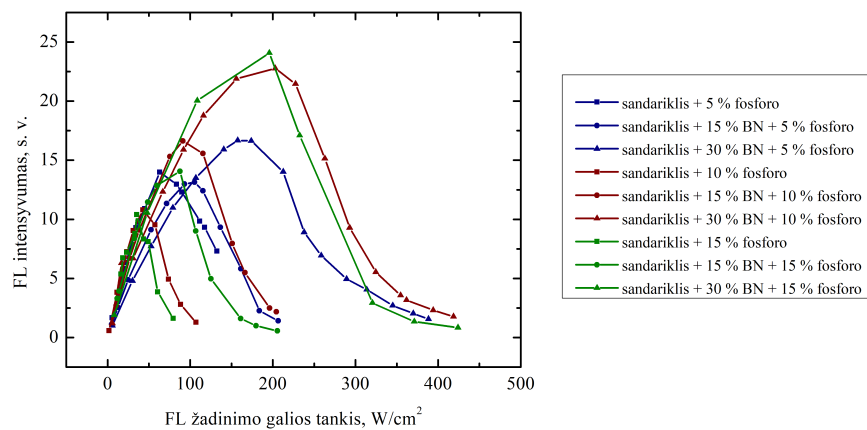
### 3.5 Bandinių fotoluminescencijos savybių ir temperatūros priklausomybės nuo žadinimo galios tankio tyrimas

Penktoje darbo dalyje naudotas kintamo galios tankio FL žadinimas lazeriniu diodu ir tirtos fotoluminescencijos intensyvumo, gesimo trukmių ir bandinių temperatūros priklausomybės nuo žadinimo galios tankio. Žadinimo galios tankis keistas nuo 2 iki  $424 \text{ Wcm}^{-2}$  intervale.

Išmatuotos fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo FL žadinimo galios tankio parodytos 3.16 pav. Matyti, jog didinant žadinimo galios tankį FL intensyvumas pasiekia maksimumą ir toliau krinta visiems bandiniams. Taip yra dėl to, jog didėjant bandinio temperatūrai dėl šiluminių nuostolių fosforuose, sparčiai mažėja FL kvantinė išeiga, ir pasiekus tam tikrą tašką žadinimo intensyvumo didėjimas nebeatsveria kvantinės išeigos mažėjimo. Vis dėlto galima pastebėti, kad bandiniams su 30 % BN (grafike pažymėti trikampiais) šis maksimumas pasiekiamas esant kelis kart didesniems žadinimo galios tankiams (apie  $200 \text{ Wcm}^{-2}$ ). Kadangi FL intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros visiems bandiniams yra panašios (3.15 pav.), galima teigti, jog šiluma šiuose bandiniuose yra atiduodama aplinkai žymiai geriau ir temperatūra juose esant tiems patiems žadinimo galios tankiams yra žymiai žemesnė. Šiuose bandiniuose pasiekiamas maksimalus FL intensyvumas priklausomai nuo fosforo koncentracijos



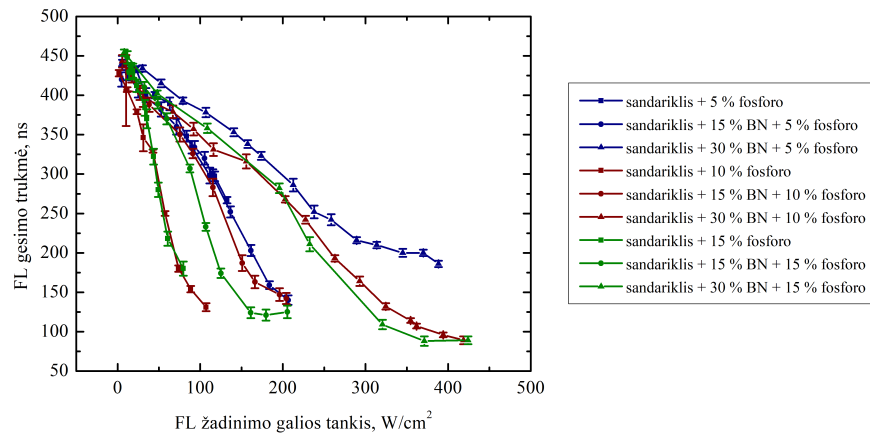
yra didesnis apie du kartus už maksimalų intensyvumą pasiekiamą bandiniuose be BN priemaišų. Taigi nors esant mažoms galioms šie bandiniai pasižymi mažesniu FL intensyvumu (žiūrėti 3.14 pav.), didinant žadinimo galios tankį pasiekiamas toks taškas, kuomet pagerėjusios šilumos laidumo savybės lemia, kad bandiniai su BN pradeda šviesti intensyviau. Iš grafiko galima matyti, kad norint išgauti didžiausią FL intensyvumą bandiniams su 15 % fosforo iki  $40 \text{ Wcm}^{-2}$  žadinimo galios tankio reiktų naudoti bandinį be BN, tarp  $40$  ir  $60 \text{ Wcm}^{-2}$  reiktų naudoti bandinį su 15 % BN, o esant didesniam žadinimo galios tankiui bandinys su 30 % BN būtų optimalus. Mažėjant fosforo koncentracijai šios ribos slenkasi į didesnių žadinimo galios tankių pusę. Taip yra dėl to, kad bandiniuose su mažesniu fosforo kiekiu sugertis fosforo milteliuose įvyksta didesniame tūryje, kuris visas yra šildomas, tai lemia žemesnę maksimalią temperatūrą. Atidžiau nagrinėjant FL intensyvumo priklausomybes nuo žadinimo galios tankio, galima pastebėti, jog kreivių nuolydis didelių žadinimo galios tankių pusėje esant didesnėms fosforo koncentracijoms yra statesnis. Tai irgi lemia tai, jog šviesa yra sugerama mažesniame bandinio tūryje ir bandiniuose vyksta staigesnis kaitimas.



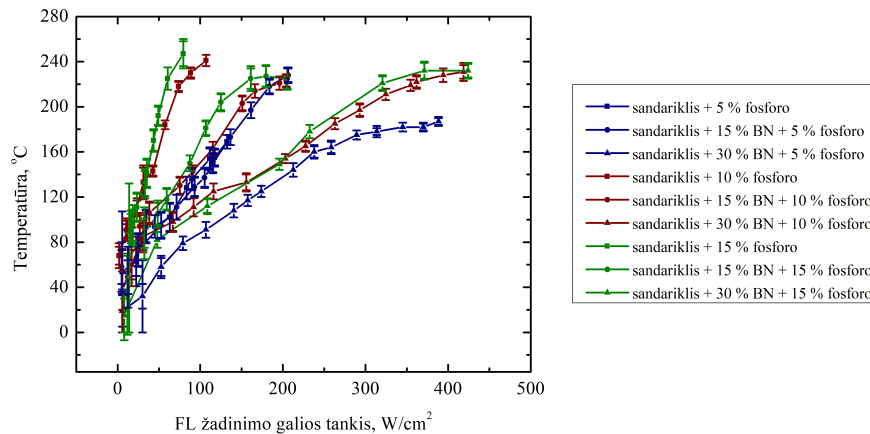
**3.16 pav.:** FL santykinio intensyvumo priklausomybė nuo FL žadinimo galios tankio bandiniams su įvairiomis fosforo ir BN koncentracijomis.

Taip pat matuotos bandinių FL gesimo trukmių priklausomybės nuo žadinimo galios tankio. 3.17 pav. galima matyti, jog didinant žadinančios galios tankį FL gesimo trukmės trumpėja. Grafike išsiskiria kreivių grupės su skirtingomis BN koncentracijomis. Bandiniams su 30 % BN kiekiu šis gesimo trukmių lėčiausias mažėjimas vėlgi paaiškinamas žemiausia temperatūra bandiniuose. Pagal gesimo trukmių kalibraciją 3.15 pav. (b), (d) ir (f) pav. čia išmatuotos gesimo trukmės konvertuotos į fosforo dalelių temperatūras. Iš gesimo trukmių gautos bandinių temperatūros pavaizduotos 3.18 pav.

Pagal 3.18 pav. galima matyti, kad esant tiems patiems žadinimo galios tankiams žemiausia temperatūra pasižymi bandiniai su daugiausia BN ir turintys mažiausią fosforo kiekį. Visuose bandiniuose pasiekta maksimali apytiksliai  $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūra, toliau didinant žadinimo galios tankį bandiniai karbonizavosi. Galima pastebėti, jog maksimali pasiekta temperatūra bandiniuose buvo išmatuota  $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , nors prieš tai kalibruojant bandinius jie atlaikė  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrą. Taip yra dėl to, kad matuojant FL gesimo trukmes gaunamas FL signalas iš



**3.17 pav.:** FL gesimo trukmių priklausomybė nuo FL žadinimo galios tankio bandiniams su įvairiomis fosforo ir BN koncentracijomis.

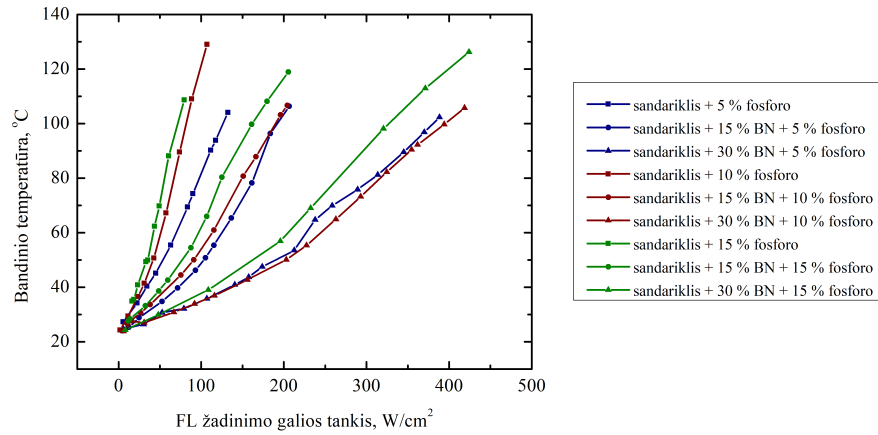


**3.18 pav.:** Pagal kalibracijos duomenis ir FL gesimo trukmes nustatytos bandinių temperatūros priklausomybė nuo FL žadinimo galios tankio bandiniams su įvairiomis fosforo ir BN koncentracijomis.

įvairių fosforų dalelių yra vidurkinamas ir galimai pasitaiko sričių, kuriose dėl struktūros nehomogeniškumo temperatūra yra didesnė. Visuose grafikuose esant didesniems žadinimo galios tankiams stebimas temperatūros kilimo sulėtėjimas gali būti siejamas su dėl didelio temperatūrų skirtumo tarp bandinio ir aplinkos padidėjusiu aušinimu.

Reikia pastebėti, kad šiame grafike vaizduojama temperatūra rodo vidutinę šviečiančių fosforo dalelių temperatūrą. Tuo tarpu 3.19 pav. parodyta termovizoriumi užfiksuotos bandinių temperatūros priklausomybė nuo žadinimo galios tankio. Ši temperatūra parodo bandinio temperatūrą, o ne fosforo dalelių temperatūrą kaip 3.18 pav. Grafike matomos tos pačios tendencijos, kad didžiausiomis temperatūromis pasižymi bandiniai su didžiausiu fosforo ir mažiausiu BN kiekiu esant tam pačiam žadinimui. Vis dėlto šiame grafike matomos temperatūros yra žymiai žemesnės nei temperatūros nustatytos pagal FL gesimo trukmes. Taip yra todėl, kad būtent fosforo dalelėse išsiskiria šiluma dėl nespindulinės rekombinacijos ir Stokso poslinkio, todėl jose temperatūra yra didžiausia. O laikančiojoje terpėje, kaip šilumą nuvedančioje aplinkoje, temperatūra yra žemesnė.

Darbe pristatyti rezultatai gali būti palyginami su kitų autorių darbais. Ma ir bendraau-



**3.19 pav.:** Išmatuotos su tervizoriumi bandinių temperatūros priklausomybė nuo žadinimo galios tankio bandiniams su įvairiomis fosforo ir BN koncentracijomis.

torių darbe pasiektas fosforo silikone maksimalus  $76 \text{ Wcm}^{-2}$  žadinimo galios tankis, po kurio organinė terpė karbonizavosi [40]. Zhu ir kitų darbe raudonam fosforui  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  stikle FL intensyvumo maksimumas pasiektas esant  $50 \text{ Wcm}^{-2}$  žadinimo galios tankiui, kuomet bandinio šilumos laidumo koeficientas yra  $1,12 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [5]. Tuo tarpu šiame darbe esant tokiems žadinimo galios tankiams FL intensyvumo maksimumas pasiekiamas bandiniams be BN priemaišų, o su jomis FL intensyvumo maksimumas stebimas esant apie  $200 \text{ Wcm}^{-2}$  žadinimo galios tankiui, o bandiniai gali atlaikyti iki  $400 \text{ Wcm}^{-2}$  žadinimo galios tankius. Kitavertus yra fosforų stikluose, kuriuose FL intensyvumo sotinimas pasiekiamas tik esant  $600 - 1600 \text{ Wcm}^{-2}$  [68], o kristaluose sotinimas nestebimas iki  $36 \text{ kWcm}^{-2}$  [43], vis dėlto šiame darbe pristatytos polimerinės terpės gali atlaikyti rekordiškai aukštus žadinimo galios tankius ir netgi gali būti lyginami su stiklo terpėmis.

Apibendrinant galima teigti, jog boro nitrido priemaišos gali efektyviai pagerinti darbe tirtu komercinio silikoninio sandariklio terpę padidinant jos šilumos laidumą bei nepakeičiant fotoluminescencijos savybių. BN įterpimas į laikančiąją terpę lemia sumažėjusias temperatūras bandiniuose ir iki dviejų kartų išaugantį maksimalų fotoluminescencijos intensyvumą esant dideliame žadinimo galios tankiui, kuris yra būdingas lazeriniame apšvietime. Atsižvelgiant į darbo rezultatus didelio skaisčio šviestuvuose būtų rekomenduojama naudoti būtent kompozitinę fosforo laikančiąją terpę iš boro nitrido miltelių ir silikoninio sandariklio, kuri sumažintų maksimalią sistemos temperatūrą, gerintų šilumos nuvedimą, didintų laikančiosios terpės ilgą amžiumą bei lemtų didesnę fotoluminescencijos intensyvumą.

# IŠVADOS

1. Tirtas komercinis silikoninis sandariklis su boro nitrido miltelių priemaišomis yra tinkama laikančioji terpė šviesos konverteriams neorganinių fosforų pagrindu esant žadinimo galios tankiams iki  $200 - 300 \text{ Wcm}^{-2}$ . Nustatyta, kad šioje terpėje žadinančios ir emisijos spinduliuočių sugertis yra nykstamai maža, o šilumos laidumo koeficientas padidinamas iki 5 kartų.
2. Šviesos konverteriuose su įterptu boro nitridu didinant žadinimo intensyvumą stebimi du konkuruojantys reiškiniai: fotoluminescencijos intensyvumo mažėjimas dėl padidėjusios sklaidos ir padidėjęs šilumos nuvedimas į aplinką lemiantis mažesnę fotoluminescencijos gesinimą.
3. Boro nitrido įterpimo į laikančiąją terpę technologija atveria galimybę šviesos konverterį optimizuoti reikiamam žadinančios galios tankiui fosforo ir boro nitrido koncentracijų bei konverterio matmenų aspektais.

# PRANEŠIMAI KONFERENCIJOSE

1. Justina Aglinskaitė, Lurdė Andrijauskaitė, Andrius Petrusis "Investigation of The Colour Discrimination Using Smart Solid-State Lighting", 58th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences "Open Readings 2015". Programme and Abstracts (Vilnius, March 24-27, 2015) p. 264
2. Justina Aglinskaitė, Andrius Petrusis "Investigation of the Light Sources Using Various Fields Colorimetric Functions", 59th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences "Open Readings 2016". Programme and Abstracts (Vilnius, March 15-18, 2016) p. 185
3. Justina Aglinskaitė, Andrius Petrusis "Investigation of the Colour Differences Using Metameric Light Sources", 18th International Conference – School "Advanced Materials and Technologies 2016" Book of Abstracts (Palanga, August 27-31, 2016) p. 89
4. Justina Aglinskaitė, Akvilė Zabaliūtė-Karaliūnė, Pranciškus Vitta "Laser Diode Induced Photoluminescence Characterization of YAG:Ce<sup>3+</sup> Ceramics and Powder Phosphors", 60th Scientific Conference for Young Students of Physics and Natural Sciences "Open Readings 2017". Programme and Abstracts (Vilnius, March 14-17, 2017) p. 325
5. Justina Aglinskaitė, Akvilė Zabaliūtė-Karaliūnė, Pranciškus Vitta „Frequency Resolved Phosphor Thermometry under High Excitation Density Conditions”, 19 th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies 2017". Book of Abstracts (Palanga, August 27-31, 2017) p. 86
6. Justina Aglinskaitė, Akvilė Zabaliūtė-Karaliūnė, Pranciškus Vitta „Dažninės skyros fosforų termometrija aukšto sužadinimo tankio sąlygomis Frequency Resolved Phosphor Thermometry under High Excitation Density Conditions.“, 42-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija. Elektroninė tezių knyga (Vilnius, spalio 4-6 d. 2017 m.) p. 227
7. A. Petrusis, P. Vitta, J. Aglinskaitė, R. Vaicekauskas, A. Žukauskas „Metameric Light Sources: A Recent Paradigm for Functional Lighting”, Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. Section B. Natural, Exact, and Applied Science, 71(5), pp. 366-371 (2017)
8. Justina Aglinskaitė, Akvilė Zabaliūtė-Karaliūnė, Greta Inkrataitė, Andrija Valaitytė, Pranciškus Vitta „Photoluminescence Properties of YAG:Ce<sup>3+</sup>/BN Phosphors and their Thermal Characteristics”, 61st International Conference for Students of Physics and Natural Sciences "Open Readings 2018". Programme and Abstracts (Vilnius, March 20-23, 2018) p. 185
9. Greta Inkrataitė, Justina Aglinskaitė, Pranciškus Vitta, Rmūnas Skaudžius „Investigation of Garnet and Polymer Composites“, 62nd International Conference for Students of

Physics and Natural Sciences „Open readings 2019“ Programme and Abstracts (Vilnius, March 19-22, 2019) p. 39

10. Justina Aglinskaitė, Akvilė Zabaliūtė-Karaliūnė, Pranciškus Vitta „Investigation of Phosphor Matrices with High Thermal Conductivity Fillers“, 62nd International Conference for Students of Physics and Natural Sciences „Open readings 2019“ Programme and Abstracts (Vilnius, March 19-22, 2019) p. 182, Best poster award.

# PADĖKOS

Norėčiau padėkoti savo magistro ir bakalauro baigiamųjų darbų bei įvairių praktiškų, kursinių darbų vadovui doc. dr. Pranciškui Vittai už visokeriopą pagalbą nusistatant tyrimų tikslus, formuluojant užduotis ir darbo kryptis. Esu dėkinga už supažindinimą su fosforų temperatūros nustatymu matuojant FL gesimo trukmes dažninės skyros metodu, taip pat už palaikymą ir patarimus konstruojant bandinių šilumos laidumo matavimo stendą, atliekant kitus tyrimus.

Laboratorijos mokslo darbuotojai dr. Akvilei Zaibiliūtei-Karaliūnei norėčiau padėkoti už konsultacijas fosforų tematika, vadovavimą mano mokslinėms praktikoms, pagalbą rašant baigiamuosius darbus, rengiantis konferencijoms. dr. Andriui Petruliui skiriu padėką už supažindinimą su mokslininko darbu, galimybę prisidėti prie jo vykdomų psichofizikinių šviesos suvokimo tyrimų.

Už galimybę atlikti fotoluminescencijos kvantinių išeiškų matavimus norėčiau padėkoti Fotonikos ir nanotechnologijų instituto Organinės optoelektronikos grupei. Už bendradarbiavimą taip pat esu dėkinga Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos katedrai, su kurios mokslininkais vystyta laikančiųjų terpių šiluminio laidumo gerinimo idėja.


Už palaikymą ir pagalbą taip pat norėčiau padėkoti kurso draugui Vladislovui Čižui, kuris padėjo konstruojant prietaisus, konsultavo elektronikos klausimais. Už kartu įveiktus iššūkius ir smagų laiką laboratorijoje taip pat norėčiau padėkoti ir kitiems joje kartu dirbusiems studentams: Henrikui, Migliui, Saulei ir Austėjai. Su Jumis kartu praleistas laikas atliekant matavimus, apdorojant duomenis, rašant įvairius darbus bei ataskaitas neprailgo, o darbai buvo lengvesni ir linksmesni.

Taip pat už kantrybę ir palaikymą visų studijų metu norėčiau padėkoti savo tėvams, sesei Aušrinei, draugams. Džiaugiuosi studijų metais turėta galimybe savanoriauti Lietuvos gamtos mokslų olimpiadų asociacijoje, kurioje susipažinau su daugybe gamtos mokslų mokymosi džiaugsmu užsidegusių studentų bei moksleivių. Ačiū Jums už suteiktą motyvaciją mokytis.

## Literatūra

- [1] A. De Almeida, B. Santos, B. Paolo, M. Quicheron, Solid state lighting review–Potential and challenges in Europe, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **34**, 30–48 (2014).
- [2] J. J. Wierer Jr, J. Y. Tsao, Advantages of iii-nitride laser diodes in solid-state lighting, *physica status solidi (a)* **212**(5), 980–985 (2015).
- [3] C. Basu, M. Meinhardt-Wollweber, B. Roth, Lighting with laser diodes, *Advanced Optical Technologies* **2**(4), 313–321 (2013).
- [4] Y. H. Song, E. K. Ji, B. W. Jeong, M. K. Jung, E. Y. Kim, C. W. Lee, D. H. Yoon, Design of laser-driven high-efficiency  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  ceramic converter for automotive lighting: Fabrication, luminous emittance, and tunable color space, *Dyes and Pigments* **139**, 688–692 (2017).
- [5] Q.-Q. Zhu, X. Xu, L. Wang, Z.-F. Tian, Y.-Z. Xu, N. Hirosaki, R.-J. Xie, A robust red-emitting phosphor-in-glass (PiG) for use in white lighting sources pumped by blue laser diodes, *Journal of Alloys and Compounds* **702**, 193–198 (2017).
- [6] Q.-Q. Zhu, X.-J. Wang, L. Wang, N. Hirosaki, T. Nishimura, Z.-F. Tian, Q. Li, Y.-Z. Xu, X. Xu, R.-J. Xie,  $\beta$ -Sialon:Eu phosphor-in-glass: a robust green color converter for high power blue laser lighting, *Journal of Materials Chemistry C* **3**(41), 10761–10766 (2015).
- [7] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu, Y. Wang, A new-generation color converter for high-power white LED: transparent  $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$  phosphor-in-glass, *Laser & Photonics Reviews* **8**(1), 158–164 (2014).
- [8] J. Xu, J. Wang, Y. Gong, X. Ruan, Z. Liu, B. Hu, B. Liu, H. Li, X. Wang, B. Du, Investigation of an LuAG:Ce translucent ceramic synthesized via spark plasma sintering: Towards a facile synthetic route, robust thermal performance, and high-power solid state laser lighting, *Journal of the European Ceramic Society* **38**(1), 343–347 (2018).
- [9] E. G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata, K. Shimamura, Single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs, in *SPIE OPTO* (International Society for Optics and Photonics, 2016), 976805–976805.
- [10] X. Yang, C. Liang, T. Ma, Y. Guo, J. Kong, J. Gu, M. Chen, J. Zhu, A review on thermally conductive polymeric composites: classification, measurement, model and equations, mechanism and fabrication methods, *Advanced Composites and Hybrid Materials* **1**(2), 207–230 (2018).
- [11] J. R. Lakowicz, Introduction to fluorescence, in *Principles of fluorescence spectroscopy* (Springer, 1999), 1–23.



- [12] C. A. Parker, W. Rees, Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency, *Analyst* **85**(1013), 587–600 (1960).
- [13] Photochemcad 2: A refined program with accompanying spectral databases for photochemical calculations  .
- [14] T. W. Gadella, T. M. Jovin, R. M. Clegg, Fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM): spatial resolution of microstructures on the nanosecond time scale, *Biophysical chemistry* **48**(2), 221–239 (1993).
- [15] A. Žukauskas, N. Kurilčik, P. Vitta, S. Juršėnas, E. Bakienė, R. Gaska, Optimization of a UV light-emitting diode based fluorescence-phase sensor, in *Optics/Photonics in Security and Defence* (International Society for Optics and Photonics, 2006), 63980Y–63980Y.
- [16] A. Žukauskas, *Puslaidininkiniai šviestukai* (Vilniaus universitetas, 2008).
- [17] W. Becker, Fluorescence lifetime imaging—techniques and applications, *Journal of microscopy* **247**(2), 119–136 (2012).
- [18] C. R. Ronda, *Luminescence: from theory to applications* (John Wiley & Sons, 2007).
- [19] V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, Temperature quenching of yellow Ce<sup>3+</sup> luminescence in YAG:Ce, *Chemistry of Materials* **21**(10), 2077–2084 (2009).
- [20] Y. H. Kim, P. Arunkumar, B. Y. Kim, S. Unithrattil, E. Kim, S.-H. Moon, J. Y. Hyun, K. H. Kim, D. Lee, J.-S. Lee, et al., A zero-thermal-quenching phosphor, *Nature Materials* (2017).
- [21] Y. Li, M. Gecevičius, J. Qiu, Long persistent phosphors—from fundamentals to applications, *Chemical Society Reviews* **45**(8), 2090–2136 (2016).
- [22] K. Shinde, S. Dhoble, Europium-activated orthophosphate phosphors for energy-efficient solid-state lighting: a review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **39**(6), 459–479 (2014).
- [23] J. McKittrick, L. E. Shea-Rohwer, Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting, *Journal of the American Ceramic Society* **97**(5), 1327–1352 (2014).
- [24] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, Z. Ji, Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes—A review, *Journal of the European Ceramic Society* **35**(3), 859–869 (2015).
- [25] M. Raukas, J. Kelso, Y. Zheng, K. Bergeneck, D. Eisert, A. Linkov, F. Jermann, Ceramic phosphors for light conversion in LEDs, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2**(2), R3168–R3176 (2013).

- [26] A. Latynina, M. Watanabe, D. Inomata, K. Aoki, Y. Sugahara, E. G. Villora, K. Shimamura, Properties of Czochralski grown Ce, Gd:  $Y_3Al_5O_{12}$  single crystal for white light-emitting diode, *Journal of Alloys and Compounds* **553**, 89–92 (2013).
- [27] E. Mihokova, M. Nikl, J. Mareš, A. Beitlerova, A. Vedda, K. Nejezchleb, K. Blažek, C. D’Ambrosio, Luminescence and scintillation properties of YAG:Ce single crystal and optical ceramics, *Journal of luminescence* **126**(1), 77–80 (2007).
- [28] J. Huang, X. Hu, J. Shen, D. Wu, C. Yin, R. Xiang, C. Yang, X. Liang, W. Xiang, Facile synthesis of a thermally stable  $ce^{3+}:y_3al_5o_{12}$  phosphor-in-glass for white LEDs, *CrystEng-Comm* **17**(37), 7079–7085 (2015).
- [29] D. Peng, J. Cheng, S. Liming, Q. Qi, G. Guobiao, X. ZHANG, B. Ningzhong, Photoluminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> nano-sized phosphors synthesized by a modified co-precipitation method, *Journal of Rare Earths* **35**(4), 341–346 (2017).
- [30] S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto, *Phosphor handbook* (CRC press, 2006).
- [31] N. Kumar, V. Kumar, H. Swart, A. K. Mishra, J. C. Ngila, V. Parashar, Controlled microstructural hydrothermal synthesis of strontium selenides host matrices for Eu II and Eu III luminescence, *Materials Letters* **146**, 51–54 (2015).
- [32] I. Hegyi, S. Larach, R. Shrader, Electroluminescence of Zinc Sulfoselenide Phosphors with Copper Activator and Halide Coactivators, *Journal of The Electrochemical Society* **104**(12), 717–721 (1957).
- [33] N. Yamashita, O. Harada, K. Nakamura, Photoluminescence spectra of Eu<sup>2+</sup> centers in Ca(S,Se):Eu and Sr(S,Se):Eu, *Japanese journal of applied physics* **34**(10R), 5539 (1995).
- [34] R. Yu, H. Li, H. Ma, C. Wang, H. Wang, B. K. Moon, J. H. Jeong, Photoluminescence properties of a new Eu<sup>2+</sup>-activated CaLaGa<sub>3</sub>S<sub>7</sub> yellowish-green phosphor for white LED applications, *Journal of Luminescence* **132**(10), 2783–2787 (2012).
- [35] L. Ulrich, Whiter brights with lasers, *Ieee Spectrum* **50**(11), 36–56 (2013).
- [36] C. Lee, C. Shen, C. Cozzan, R. M. Farrell, J. S. Speck, S. Nakamura, B. S. Ooi, S. P. DenBaars, Gigabit-per-second white light-based visible light communication using near-ultraviolet laser diode and red-, green-, and blue-emitting phosphors, *Optics express* **25**(15), 17480–17487 (2017).
- [37] T.-C. Wu, Y.-C. Chi, H.-Y. Wang, C.-T. Tsai, Y.-F. Huang, G.-R. Lin, Tricolor R/G/B laser diode based eye-safe white lighting communication beyond 8 Gbit/s, *Scientific reports* **7**(1), 11 (2017).
- [38] N. W. Rosemann, J. P. Eußner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, A highly efficient directional molecular white-light emitter driven by a continuous-wave laser diode, *Science* **352**(6291), 1301–1304 (2016).

- [39] A. Neumann, J. Wierer, W. Davis, Y. Ohno, S. Brueck, J. Tsao, Four-color laser white illuminant demonstrating high color-rendering quality, *Optics express* **19**(104), A982–A990 (2011).
- [40] Y. Ma, W. Lan, B. Xie, R. Hu, X. Luo, An optical-thermal model for laser-excited remote phosphor with thermal quenching, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **116**, 694–702 (2018).
- [41] S. Li, Q. Zhu, D. Tang, X. Liu, G. Ouyang, L. Cao, N. Hirosaki, T. Nishimura, Z. Huang, R.-J. Xie,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG:Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting, *Journal of Materials Chemistry C* **4**(37), 8648–8654 (2016).
- [42] Z. Liu, S. Li, Y. Huang, L. Wang, H. Zhang, R. Jiang, F. Huang, X. Yao, X. Liu, Z. Huang, The effect of the porosity on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG: Ce phosphor ceramic: Microstructure, luminescent efficiency, and luminous stability in laser-driven lighting, *Journal of Alloys and Compounds* **785**, 125–130 (2019).
- [43] J. Xu, A. Thorseth, C. Xu, A. Krasnoshchoka, M. Rosendal, C. Dam-Hansen, B. Du, Y. Gong, O. B. Jensen, Investigation of laser-induced luminescence saturation in a single-crystal YAG: Ce phosphor: Towards unique architecture, high saturation threshold, and high-brightness laser-driven white lighting, *Journal of Luminescence* (2019).
- [44] M. Aldén, A. Omrane, M. Richter, G. Särner, Thermographic phosphors for thermometry: a survey of combustion applications, *Progress in energy and combustion science* **37**(4), 422–461 (2011).
- [45] S. Allison, G. Gillies, Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications, *Review of Scientific Instruments* **68**(7), 2615–2650 (1997).
- [46] M. D. Rabasović, B. D. Murić, V. Čelebonović, M. Mitrić, B. M. Jelenković, M. G. Nikolić, Luminescence thermometry via the two-dopant intensity ratio of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ , *Journal of Physics D: Applied Physics* **49**(48), 485104 (2016).
- [47] N. Fuhrmann, J. Brübach, A. Dreizler, Phosphor thermometry: a comparison of the luminescence lifetime and the intensity ratio approach, *Proceedings of the Combustion Institute* **34**(2), 3611–3618 (2013).
- [48] X. Wang, Q. Liu, Y. Bu, C.-S. Liu, T. Liu, X. Yan, Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors, *Rsc Advances* **5**(105), 86219–86236 (2015).
- [49] P. Vitta, P. Pobedinskas, A. Žukauskas, Phosphor thermometry in white light-emitting diodes, *IEEE Photonics Technology Letters* **19**(6), 399–401 (2007).
- [50] C. D. Brites, P. P. Lima, N. J. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, Thermometry at the nanoscale, *Nanoscale* **4**(16), 4799–4829 (2012).

- [51] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory, *Progress in Polymer Science* **61**, 1–28 (2016).
- [52] D. Zhao, X. Qian, X. Gu, S. A. Jajja, R. Yang, Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials, *Journal of Electronic Packaging* **138**(4), 040802 (2016).
- [53] W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors, *Physical Review Letters* **96**(4), 045901 (2006).
- [54] Y. Zhou, F. Liu, H. Wang, Novel organic–inorganic composites with high thermal conductivity for electronic packaging applications: A key issue review, *Polymer Composites* **38**(4), 803–813 (2017).
- [55] R. L. Hamilton, O. Crosser, Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems, *Industrial & Engineering chemistry fundamentals* **1**(3), 187–191 (1962).
- [56] Y. Zhou, L. Wang, H. Zhang, Y. Bai, Y. Niu, H. Wang, Enhanced high thermal conductivity and low permittivity of polyimide based composites by core-shell Ag@ SiO<sub>2</sub> nanoparticle fillers, *Applied Physics Letters* **101**(1), 012903 (2012).
- [57] Y. Zhou, Y. Bai, K. Yu, Y. Kang, H. Wang, Excellent thermal conductivity and dielectric properties of polyimide composites filled with silica coated self-passivated aluminum fibers and nanoparticles, *Applied Physics Letters* **102**(25), 252903 (2013).
- [58] K. Pietrak, T. S. Wiśniewski, A review of models for effective thermal conductivity of composite materials, *Journal of Power Technologies* **95**(1), 14–24 (2014).
- [59] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications, *Materials Science and Engineering: B* **10**(2), 149–164 (1991).
- [60] J.-C. Zheng, L. Zhang, A. V. Kretinin, S. V. Morozov, Y. B. Wang, T. Wang, X. Li, F. Ren, J. Zhang, C.-Y. Lu, et al., High thermal conductivity of hexagonal boron nitride laminates, *2D Materials* **3**(1), 011004 (2016).
- [61] H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications, *Progress in Polymer Science* **59**, 41–85 (2016).
- [62] C. Yuan, B. Duan, L. Li, B. Xie, M. Huang, X. Luo, Thermal conductivity of polymer-based composites with magnetic aligned hexagonal boron nitride platelets, *ACS applied materials & interfaces* **7**(23), 13000–13006 (2015).

- [63] M. Petrescu, M.-G. Balint, Structure and properties modifications in boron nitride. part I: Direct polymorphic transformations mechanisms, *UPB Sci. Bull., Series B* **69**(1), 35–42 (2007).
- [64] K. Pisharody, Thermoelectric properties of chromium sulfo-selenides, *Journal of Solid State Chemistry* **30**(2), 149–156 (1979).
- [65] C. Chen, Y. Tang, Y. S. Ye, Z. Xue, Y. Xue, X. Xie, Y.-W. Mai, High-performance epoxy/silica coated silver nanowire composites as underfill material for electronic packaging, *Composites Science and Technology* **105**, 80–85 (2014).
- [66] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultra-violet lasing of hexagonal boron nitride single crystal, *Nature materials* **3**(6), 404 (2004).
- [67] L. Li, H. Zheng, C. Yuan, R. Hu, X. Luo, Study on effective thermal conductivity of silicone/phosphor composite and its size effect by Lattice Boltzmann method, *Heat and Mass Transfer* **52**(12), 2813–2821 (2016).
- [68] S. You, S. Li, P. Zheng, T. Zhou, L. Wang, L. Liu, N. Horisaki, F. Xu, R.-J. Xie, A Thermally Robust La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>: Ce-in-Glass Film for High-Brightness Blue-Laser-Driven Solid State Lighting, *Laser & Photonics Reviews* **13**(2), 1800216 (2019).

## Kompozitinių fosforų laikančių terpių optinių ir šiluminių savybių tyrimas

### SANTRAUKA

Vis plačiau diegiant kietakūnio apšvietimo technologijas, daliai itin griežto kryptingumo ir didelės galios apšvietimo taikymų pradedama naudoti lazeriniais diodais paremtus šviestuvus. Baltam apšvietimui išgauti tokiuose šviestuvuose dažniausiai naudojami fosforai. Juos laikanti matrica kaista dėl didelio lazerio spindulio galios tankio, tad turi pasižymėti geromis šiluminėmis savybėmis. Nors šiuo metu daugėja pavyzdžių, kai straipsniuose pristatomi didelio šiluminio laidumo fosforai stikluose, jų keramikos ar net monokristalai, šiame darbe siekiama pagerinti įprastas organines matricas į jas įmaišant aukštu šiluminiu laidumu pasižymintį heksagoninį boro nitridą (BN). Šio darbo tikslas yra ištirti boro nitrido įterpimo į laikančiąją terpę įtaką fosforų optinėms ir šiluminėms savybėms.

Pirmoje darbo dalyje tirta įvairių šilumai laidžių priemaišų (aliuminio, sidabro ir boro nitrido miltelių) įtaka silikono šiluminiam laidumui, taip pat išbandytos skirtingos organinės terpės – silikonas, silikoninis sandariklis ir akrilinis hermetikas. Ištirtos bandinių su YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforu, BN ir silikonu bei silikoniniu sandarikliu fotoluminescencijos (FL) ir šiluminės savybės. Geriausia laikančiąją terpę išrinktas silikoninis sandariklis su BN milteliais išbandytas su temperatūrai jautriu sulfoselenidiniu fosforu. Įvertintos FL ir šiluminių savybių priklausomybės nuo BN ir fosforo koncentracijų šiuose bandiniuose. Tirtos šių bandinių fotoluminescencijos savybių priklausomybės nuo temperatūros, bandinių temperatūros ir FL intensyvumo priklausomybės nuo žadinimo galios tankio.

Darbo metu nustatyta, kad komercinis silikoninis sandariklis su boro nitrido miltelių priemaišomis yra tinkama laikančioji terpė šviesos konverteriams, kurioje žadinančios ir išspinduliuotos spinduliuočių sugertis yra nykstamai maža, o bandinių šilumos laidumo koeficientas yra didesnis iki 5 kartų už terpės šiluminį laidumą. Boro nitrido įterpimas į laikančiąją terpę lemia fotoluminescencijos intensyvumo sumažėjimą dėl padidėjusio žadinančios spinduliuotės atspindžio nuo BN dalelių ir didėjimą dėl geresnių šiluminių savybių nulemtu sumažėjusio temperatūrinio fotoluminescencijos gesinimo, tad optimali BN koncentracija turėtų būti parenkama pagal naudojamą žadinimo galios tankį. Esant dideliems žadinimo galios tankiams bandiniuose su BN išmatuota žemesnė fosforo dalelių ir bandinio temperatūra, tai rodo, kad boro nitrido dalelės efektyviai padeda nuvesti fosfore išsiskyrusią šilumą į aplinką. Taigi apibendrinant galima teigti, jog taikymams iki 300 Wcm<sup>-2</sup> žadinimo galios tankio tinka naudoti kompozitines fosforų laikančiasias terpes iš silikoninio sandariklio ir boro nitrido.

## **Investigation of Optical and Thermal Properties of Composite Phosphor Matrices**

### SUMMARY

Solid state lighting recently has become one of the main light sources for various applications. Laser diodes based white lighting is being used in specific cases where lighting of high directionality and power density is desired. Blue laser diode is coupled with yellow phosphor to gain white light in this type of luminaries. Phosphor powder is dispersed in matrix, which is heating due to high laser diode power density. For this reason, phosphor matrix must have good thermal properties. While phosphor in glass, phosphor ceramics and even phosphor crystals are being introduced to solve heating of phosphors problem, in this work ordinary organic matrices used in commercial luminaries were investigated with additionally added boron nitride powder. The main aim of this work was to investigate photoluminescence (PL) and thermal properties of phosphors with boron nitride particles in their holding matrices.

Firstly, three different fillers (aluminium, silver and boron nitride (BN) powders) were used to increase thermal conductivity of silicone resin. Three different polymer matrices were also investigated - silicone resin, silicone gasket and acrylic sealant. Samples with YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor, BN and silicone resin or silicon gasket were made and their PL and thermal properties were investigated. Silicone gasket and BN was selected as the most suitable holding matrix and samples with sulphoselenide phosphor were prepared. Relative thermal conductivities and PL properties dependencies on phosphor and BN concentrations were measured. In addition, temperature and PL intensity dependency on incident excitation power density of samples were investigated.

It was found out, that the commercial silicone gasket with boron nitride powder is suitable composite for holding matrices of phosphors. This filler increases thermal conductivity of samples up to 5 times. The composite does not significantly absorb PL excitation or emission radiation and does not diminish quantum yield. Higher phosphor concentration leads to higher PL intensities due to lower reflection of excitation radiation. The inclusion of boron nitride results in higher reflection of excitation radiation but on the other hand helps to decrease losses based on PL thermal quenching. Therefore, optimal composition of holding matrices must be chosen depending on excitation power density. Temperature of the samples with boron nitride was measured to be lower under the same excitation power densities than for the samples without BN. That means that BN particles contribute to heat dissipation from phosphor particles. In conclusion, holding matrices with BN and silicone gasket are suitable for high power lighting applications where excitation densities do not exceed 300 Wcm<sup>-2</sup>.