

# Поиск оптимальных составов гранатовых люминофоров с $Ce^{3+}$ для белых светодиодов

Ч.М. БРИСКИНА, С.И. РУМЯНЦЕВ, М.В. РЫЖКОВ<sup>1</sup>, Н.П. СОЦИН,  
Д.А. СПАССКИЙ

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, ООО «Икслайт», НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына  
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; ФГУП «НИИ «Платан», Фрязино, Московская обл.

## Аннотация

Изготовлены образцы модифицированных гранатовых люминофоров, активированных ионами  $Ce^{3+}$ . Проведены измерения спектров возбуждения и люминесценции этих образцов и проведён их анализ на предмет эффективного использования в белых светодиодах (СД). Было обнаружено, что вместе с кристаллом «Royal Blue» наилучшее сочетание координат цветности и индекса цветопередачи дают образцы состава  $YGd_2Al_4GaO_{12}:Ce$  с введением  $BaF_2$  или  $(F^{-1})NH_4F$ . Фтор-ионы из расплавленного минерализатора ( $BaF_2$ ) и газофазного модификатора типа  $AlF_3$ , использованные при синтезе других образцов люминофоров, позволяют синтезировать образцы гранатовых люминофоров с другими оттенками белого излучения.

**Ключевые слова:** СД, гранатовый люминофор, ионы церия, координаты цветности, индекс цветопередачи.

## Введение

В последние годы стремительно развивается оптоэлектроника, что прежде всего проявляется в интенсивном совершенствовании СД.

Для освещения жилых помещений, улиц и площадей необходимы белые СД разной цветности (холодно-, тепло-, нейтрально-белые и др.). Большой частью белые СД изготавливаются на основе возбуждающего синего кристалла на  $InGaN$  и жёлтоизлучающего люминофора. На сегодня такой способ наиболее оправдан с точки зрения эффективности получаемых излучателей и технологичности производства. В настоящей статье рассматриваются новые образцы «жёлтых» гранатовых люминофоров, активированных ионами  $Ce^{3+}$ .

Задачи работы – изготовление образцов модифицированных гранатовых люминофоров, активированных ионами  $Ce^{3+}$ , и их анализ на предмет эффективного использования в белых СД, например с равноэнергетическим белым излучением.

Для этого были зарегистрированы спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции ряда специально синтезированных образцов люминофоров. На основании полученных спектров люминесценции были рассчитаны координаты цветности и индексы цветопередачи этих люминофоров в сочетании с возбуждающим кристаллом. Полученные данные использовались для оценки перспективности применения изученных люминофоров в композиционных белых СД разной цветности.

## Эксперимент

Были синтезированы следующие образцы люминофоров с церием, отличающиеся от стандартного люминофора для композиционных белых СД ( $Y, Gd$ ) $_3Al_5O_{12}:Ce$ :

- $YGd_2Al_4GaO_{12}:Ce$  с введением  $BaF_2$  (№ 653),
- $YGd_2Al_4GaO_{12}:Ce$  с введением  $(F^{-1})NH_4F$  (№ 679),

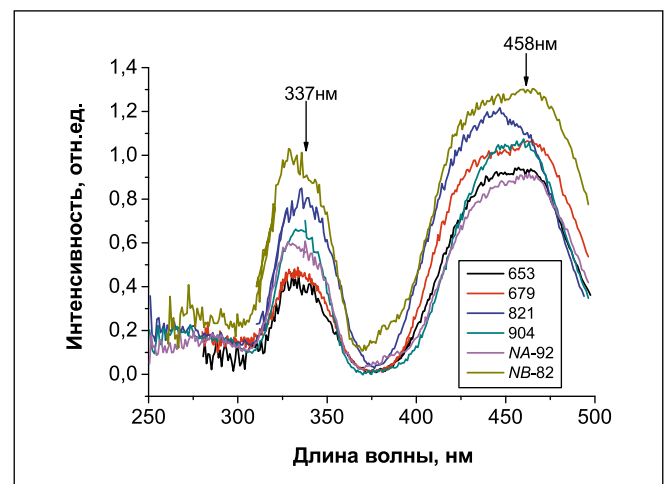
- $Y_3Al_4GaO_{12}:Ce$  с введением  $BaF_2$  (№ 821),
- $(Gd_{2,5}Lu_{0,5})Al_5O_{11}:Ce$  с введением  $F$  (NA-92),
- $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  с введением фтора и азота  $F_{0,5}N_{0,5}$  (NB-82) и
- $(Y_{0,72}Gd_{0,25}Ce_{0,03})_3Al_5O_{11}F_1$  с большой концентрацией  $F$  (NA-904).

Синтез проводился на базе НПО «Платан» методом твердофазного спекания наноразмерного исходного сырья ( $Y_2O_3$  с  $d_{50} = 50$  нм,  $Gd_2O_3$  с  $d_{50} = 100$  нм,  $Al(OH)_3$  с  $d_{50} = 20$  нм при  $CeO_2$  с  $d_{50} = 50$  нм; « $d_{50}$ » означает, что 50% частиц имеют диаметр, равный  $d_{50}$ ) в течение 10 ч в атмосфере  $N_2+H_2$ . Известно, что первая стадия синтеза при взаимодействии  $Y_2O_3+Al(OH)_3$  проходит по схеме  $Y_2O_3+2Al(OH)_3 \rightarrow 2YAlO_3$ . На второй стадии синтеза образуется соединение типа  $Y_2Al_4O_9: Y_2O_3+4Al(OH)_3 \rightarrow Y_2Al_4O_9$ . Однако даже при высоких температурах, выше 1500 °С, в системе частично остаются эти две фазы. Только при введении в шихту фторидного минерализатора типа  $BaF_2$  (температура плавления 1360 °С) или  $LiF$  (900 °С) происходит завершающая реакция  $Y_2Al_4O_9+YAlO_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}$ .

Одной из задач исследования было и изучение влияния разных видов фтор-замещений из расплавленного минерализатора ( $BaF_2$ ) и газофазного модификатора типа  $AlF_3$  на спектральные свойства гранатовых люминофоров.

Для получения спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции в области энергий от 1,5 до 4 эВ (длины волн от 310 до 830 нм) использовалась установка с двумя монохроматорами. При этом выделение линии люминесценции, на которой происходит регистрация

Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции исследованных образцов люминофоров (длина волны регистрации 600 нм, температура образцов 300 К)



<sup>1</sup> E-mail: Ryzhkov@cplire.ru

Колориметрические характеристики моделируемых светодиодов

Название образца люминофора	Координаты цветности $x/y$	Общий индекс цветопередачи $R_a$	Коррелированная цветовая температура, К
№ 653	0,335/0,292	80	5320
№ 679	0,331/0,292	79	5550
№ 821	0,288/0,282	77	9420
NB-82	0,316/0,305	75	6480
NA-92	0,319/0,293	78	6430
NA-904	0,312/0,314	72	6690

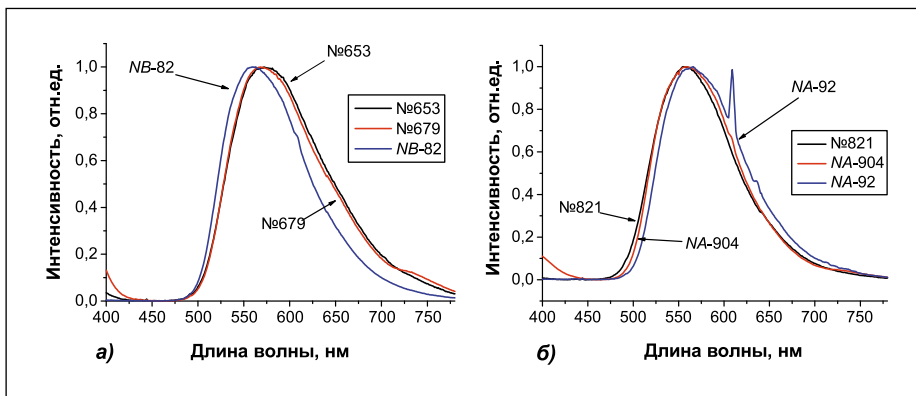


Рис. 2. Спектры люминесценции исследованных образцов люминофоров (длина волны возбуждения 300 нм). Образцы для равноэнергетических белых (а) и тёпло-белых (б) СД

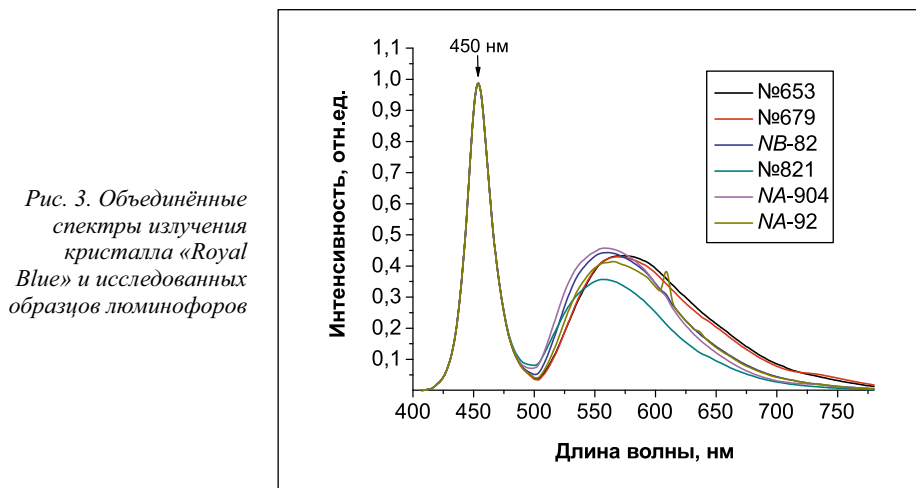


Рис. 3. Объединённые спектры излучения кристалла «Royal Blue» и исследованных образцов люминофоров

спектра возбуждения, осуществлялось монохроматором ЗМР-3 (вторичный монохроматор, рабочая область 200–2500 нм). Монохроматор VSU-1 (первичный монохроматор, рабочая область 200–2000 нм) использовался для выделения требуемого участка спектра источника возбуждения. Для измерения спектров возбуждения люминесценции сканирование производилось первичным монохроматором, а длина волны, на которой изучался спектр возбуждения люминесценции об-

разца, фиксировалась вторичным монохроматором. Фотоприёмниками излучения служили фотоумножители ФЭУ-79 (рабочая область 300–850 нм) и ФЭУ-106 (170–830 нм). Делитель светового потока, расположенный между выходной щелью первичного монохроматора и азотным криостатом, служил для получения опорного сигнала, пропорционального интенсивности возбуждающего света. (Этот сигнал нужен для учёта возможных флуктуаций уровня излучения источника возбуждения.)

Исследуемый образец помещался в азотный оптический криостат, позволяющий проводить измерения в температурной области от 80 до 400 К. С помощью компьютера по заданной программе производилось управление сканированием монохроматоров, регистрация цифрового сигнала, поступающего через аналого-цифровой преобразователь от ФЭУ, и его отображение на экране в виде спектров излучения и возбуждения.

Для данной установки были проведены спектральные градуировки при помощи эталонных источников. Все спектры в статье приведены с учётом спектральной чувствительности указанной установки. При регистрации спектров люминесценции возбуждение образцов производилось на длине волны 300 нм.

### Результаты измерений

В спектрах возбуждения люминесценции (рис. 1) присутствуют две широкие полосы с максимумами на длинах волн 335 и 455 нм. Эти полосы связаны [1] с переходами в  $Ce^{3+}$  из основного состояния на нижние 2 из 5 расщеплённых кристаллическим полем уровней  $5d$ -состояния. В спектрах люминесценции (рис. 2) присутствует одна неэлементарная широкая полоса в видимой области, связанная с  $5d-4f$  переходом в  $Ce^{3+}$  [2]. (Под интенсивностью на рисунках в статье подразумевается напряжение на выходе ФЭУ на данной длине волны, которое пропорционально спектральной плотности соответствующей силы излучения.)

В спектре белого СД присутствует синяя составляющая возбуждающего кристалла на основе  $InGaN$  и широкополосное видимое излучение люминофора. Для моделирования та-

кого спектра спектры люминесценции исследованных образцов были дополнены спектром возбуждающего кристалла «Royal Blue» компании Cree [1] (с максимумом на 450 нм) (рис. 3). Последний был использован потому, что максимум его спектра излучения с точностью до 3–8 нм совпадает с длиноволновым максимумом спектра возбуждения люминесценции всех рассмотренных образцов люминофоров (458 нм). Соответственно, возбуждение данным кристаллом могло быть максимально эффективным.

Соотношение уровней излучения кристалла «Royal Blue» и синтезируемых образцов люминофоров влияет на характер белизны моделируемого СД, и при сшивании спектров кристалла и люминофора интенсивность излучения кристалла подбиралась так, чтобы при данном спектре люминесценции люминофора цветность моделируемого СД максимально соответствовала равноэнергетическому белому свету, а качество цветопередачи было бы максимальным (таблица).

Наилучшая комбинация цветности и  $R_a$  наблюдается у связок кристалл-образец люминофора состава  $Y\text{Gd}_2\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}$  с введением  $\text{BaF}_2$  (№ 653) или  $(\text{F}^{-1})\text{NH}_4\text{F}$  (№ 679). Все другие образцы люминофоров давали холоднорубое излучение СД и  $R_a = 72\text{--}78$ .

### Заключение

В результате проведенных измерений спектров возбуждения и люминесценции различных образцов гранатовых люминофоров было обнаружено, что в комбинации с кристаллом «Royal Blue» наилучшее сочетание цветности и качества цветопередачи белых СД обеспечивают образцы люминофоров состава  $Y\text{Gd}_2\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}$  с введением  $\text{BaF}_2$  (№ 653) или  $(\text{F}^{-1})\text{NH}_4\text{F}$  (№ 679). Эти комбинации целесообразно использовать в создании равноэнергетических белых СД.

Фтор-ионы из расплавленного минерализатора ( $\text{BaF}_2$ ) и газофазного модификатора типа  $\text{AlF}_3$ , использованные при синтезе других образцов люминофоров, позволяют синтезировать образцы гранатовых люминофоров с другими оттенками белого излучения.

В заключение хочется поблагодарить А.Н. Туркина за постановку задачи по измерению спектров возбуждения люминесценции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong, C.M., Rotman, S.R., Warde, C. Optical studies of cerium doped yttrium aluminum garnet single crystals // Appl. Phys. Lett. – 1984. – Т. 44. – С. 1038–1040.
2. Dorenbos, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // Journal of Luminescence – 2000. – Т. 91. – С. 155–176.
3. URL: <http://www.cree.com> (дата обращения: 22.01.2012).



**Брискина Чарусь Моисеевна,**  
кандидат физ.-мат. наук. Окончила в 1948 г. физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Старший научный сотрудник ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН



**Румянцев Степан Игоревич,**  
инженер-физик. Окончил в 2011 г. НИЯУ «МИФИ». Аспирант ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН



**Рыков Михаил Владимирович,**  
кандидат физ.-мат. наук. Окончил в 2004 г. физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Научный сотрудник ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Генеральный

директор ООО «Икслайт»



**Социн Наум Петрович,**  
кандидат хим. наук. Окончил физико-химический факультет МХТИ им. Д.И. Менделеева. Начальник лаборатории ФГУП «НИИ «Платан»



**Спасский Дмитрий Андреевич,**  
кандидат физ.-мат. наук. Окончил в 1999 г. физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Научный сотрудник ОФКЭ НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына

МГУ им. М.В. Ломоносова

## СИЛОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

### Международная выставка и конференция «Силовая Электроника»

27 - 29 ноября 2012 г.

Москва, «Крокус Экспо», павильон 2, зал 6

#### Деловая программа

**27 ноября**  
10:00 – 18:00

Международная конференция «Силовая Электроника: состояние и перспективы отрасли»

Главная цель конференции – продемонстрировать инновационные научные достижения в области силовой электроники и генерации энергии, организовать диалог между специалистами силовой электроники и потенциальными потребителями из различных отраслей промышленности.

**28 ноября**

День «высокой моды силовой электроники» (премьеры, тенденции, авторские презентации мировых производителей).

11:00 – 15:00

Семинар «Источники питания для светодиодной техники. Экономические и технические вопросы»

Семинар посвящён вопросам применения вторичных источников питания (ПРА) светодиодных источников света. Семинар проходит при поддержке организации «Некоммерческое Партнёрство Производителей Светодиодов и Систем на их основе».