

Люминесцентные свойства светодиодов на основе арсенида галлия с антистоксовым люминофором $Y_2O_3S:Er,Yb$

© А.Н. Грузинцев[¶], К. Бартоу (C. Barthou)*, П. Беналул (P. Benalloul)*

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Институт нанонауки, Париж, Франция (Institut des NanoSciences, Paris, France)

(Получена 31 июля 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Люминофоры Y_2O_3S , легированные ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , получены методом твердофазного синтеза и нанесены на стандартные инфракрасные светодиоды АЛ123А. Структуры обладают интенсивной видимой антистоксовой люминесценцией при возбуждении излучением светодиода с длиной волны 940 нм. Достигнута максимальная яркость 2340 кд/м² зеленой и красной антистоксовой люминесценции в области длин волн соответственно 550 и 660 нм для соединения Y_2O_3S , легированного 2 ат% Er^{3+} и 6 ат% Yb^{3+} . Отношение интенсивности зеленой (или красной) антистоксовой люминесценции к инфракрасной стоксовой люминесценции возрастало с увеличением приложенного напряжения. Эффективность видимого свечения исследованных светодиодов составила $\eta = 1.2$ лм/Вт при 1.5 В приложенного электрического напряжения.

PACS: 78.55.Nx, 85.60.Jb

1. Введение

Материалы, легированные редкоземельными элементами, особенно эрбием, играют важную роль в развитии оптической связи [1–3]. В этом случае используется излучение в области 1.5 мкм, возникающее при переходах с нижнего возбужденного на основное состояние ионов Er^{3+} . Однако ионы эрбия имеют множество излучательных переходов и в видимой области спектра. При этом видимое свечение возникает при возбуждении фотонами с большей энергией (стоксова люминесценция) и с меньшей энергией (антистоксова люминесценция) [4,5]. В последнем случае происходит поглощение примесным центром двух или более фотонов с малой энергией с последующим испусканием фотона с большой энергией. С развитием мощных полупроводниковых светодиодов и лазеров инфракрасного диапазона на основе арсенида галлия и его твердых растворов в последнее время резко возросла не только их эффективность (до 40%), но и оптическая выходная мощность (до 30 Вт). В результате появляется возможность использовать антистоксовы люминофоры для создания мощных, эффективных и недорогих источников видимого света на базе инфракрасных (ИК) светодиодов.

В ИК спектральной области поглощения ионов Er^{3+} обычно используется электронный переход $^4I_{15/2} - ^4I_{11/2}$, который может быть возбужден светом с длиной волны 978 нм. Однако относительно малое сечение поглощения основного состояния эрбия, $1.7 \cdot 10^{-21}$ см², обуславливает низкую эффективность возбуждения и малую интенсивность люминесценции. Для увеличения ИК поглощения антистоксовых люминофоров используется дополнительное легирование ионами иттербия Yb^{3+} , сечение поглощения которых существенно больше, $11.7 \cdot 10^{-21}$ см², а полоса свечения переходов

$^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ перекрывается с полосой поглощения эрбия. Последнее обстоятельство приводит к эффективному излучательному и безызлучательному переносу возбуждения от ионов иттербия к ионам эрбия и к увеличению эффективности антистоксова преобразования света [6,7]. В последние годы антистоксовые люминофоры на основе материалов двойного легирования $Er^{3+} - Yb^{3+}$ находят применения в таких приборах оптоэлектроники, как цветные дисплеи, устройства оптической памяти и температурные сенсоры [8–10]. Для создания такого типа люминофоров необходимо использовать материалы с большими растворимостью, эффективностью люминесценции и временем жизни возбужденного состояния редкоземельных элементов. Желательно также, чтобы они имели высокую химическую стойкость, термическую стабильность и механическую твердость.

Интенсивные исследования оптических свойств оксидов и оксосульфидов иттрия, легированных редкоземельными элементами, показывают, что именно $Y_2O_3S:Er^{3+},Yb^{3+}$ является наиболее перспективным антистоксовым материалом [11,12]. В наших работах [4,5] мы показали, что эффективность преобразования ИК излучения с длиной волны 980 нм в зеленое и красное свечение на порядок величины больше в оксосульфиде иттрия по сравнению с оксидом. Это обусловлено более широкими полосами свечения и поглощения редкоземельных ионов в тройном соединении, что дает большую вероятность переноса возбуждения между ними. Полоса поглощения иона Yb^{3+} (с максимумом при 960 нм), соответствующая электронным переходам $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$, совпадает с длиной волны излучения промышленно выпускаемых мощных лазерных диодов на основе InGaAs [13]. Цель настоящей работы — исследование спектров видимой и инфракрасной люминесценции антистоксова люминофора $Y_2O_3S:Er^{3+},Yb^{3+}$, нанесенного на поверхность ИК светодиодов АЛ123А, для получения эффективного полупроводникового источника видимого света.

[¶] E-mail: gran@ipmt-hpm.ac.ru
Fax: (495)9628047

2. Эксперимент

В данной статье исследовано соединение $Y_2O_2S:Er,Yb$, полученное методом твердофазного синтеза при взаимодействии окиси иттрия, окиси эрбия и серы (в случае окисульфида). Концентрация редкоземельных элементов составляла 2 ат% Er и 6 ат% Yb (по начальной смеси). Параметры кристаллической решетки и содержание различных фаз (Y_2O_2S , Y_2O_3 и Er_2O_3) в конечном соединении контролировались методами рентгеновской дифракции. Для удобства измерений порошкообразные материалы были перемешаны с жидким компаундом (лак цапон) в объемном соотношении 1:1 и нанесены на поверхность стандартных ИК светодиодов АЛ123А. Сразу отметим, по данным рентгеновской дифрактометрии, присутствие лишь окисульфидной фазы иттрия в нанесенных слоях $Y_2O_2S:Er,Yb$. Это объясняется тем, что слои не подвергаются после сушки никаким высокотемпературным обработкам.

Спектры электролюминесценции (ЭЛ) полученного светодиода регистрировались в диапазоне длин волн от 300 до 1700 нм при различном постоянном напряжении от 1 до 2 В. Люминесценция образца собиралась оптическим волноводом, расположенным на расстоянии 40 мм от светодиода, и анализировалась с помощью спектрометра (Jobin-Yvon Spectrometer HR460) и многоканального детектора (РМ Hamamatsu R5600U). Измерения спектров электролюминесценции слоев $Y_2O_2S:Er,Yb$ проводились вдоль нормали к поверхности подложки при комнатной температуре ($T = 300$ К). Проводились также измерения яркости видимого свечения поверхности верхнего слоя светодиодов в абсолютных единицах ($кд/м^2$). Спектральное разрешение во всех экспериментах было не хуже 0.01 нм. Морфология поверхности слоев $Y_2O_2S:Er,Yb$ и однородность их видимого свечения исследовались в оптическом люминесцентном микроскопе „Люмам-100“.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены спектры антистоксовой люминесценции нашего светодиода в зеленой и красной области излучения при различных постоянных напряжениях. Зеленое свечение ионов эрбия содержит две интенсивные полосы с максимумами при 548 и 554 нм, связанные с внутрицентровыми переходами электронов $^2H_{11/2}-^4F_{15/2}$ и $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ с возбужденных состояний на основное. Красное свечение имеет несколько узких полос в районе 660 нм и обусловлено переходами электронов $^4F_{9/2}-^4F_{15/2}$ (рис. 2). Из-за сложной кристаллической структуры тройного соединения $Y_2O_2S:Er,Yb$ возможны разные положения ионов эрбия в решетке матрицы, следствием чего является множество узких линий люминесценции в спектре, обусловленное расщеплением кристаллическим полем возбужденных и основного состояний иона. Такого рода неоднородное уширение

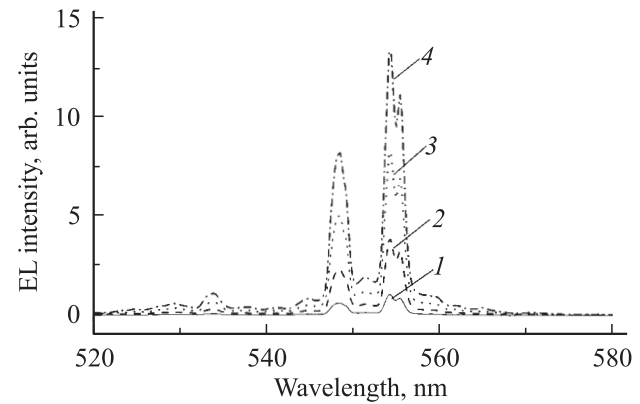


Рис. 1. Спектры электролюминесценции (EL) светоодиодов в зеленой области свечения при приложенном напряжении, В: 1 — 1.2, 2 — 1.3, 3 — 1.4, 4 — 1.5. $T = 300$ К.

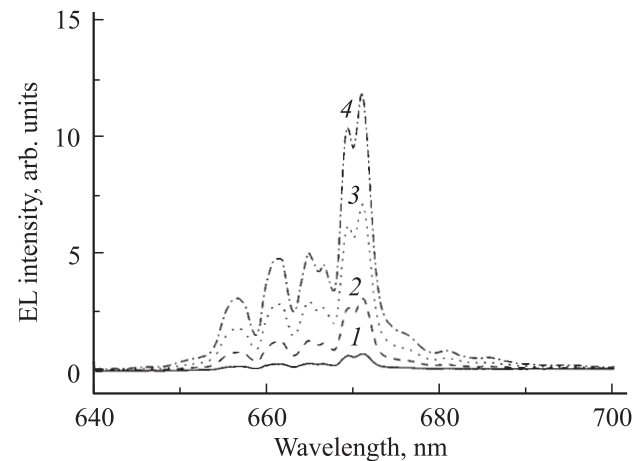


Рис. 2. Спектры электролюминесценции (EL) светоодиодов в красной области свечения при различном приложенном напряжении, В: 1 — 1.2, 2 — 1.3, 3 — 1.4, 4 — 1.5. $T = 300$ К.

спектра [4,5] увеличивает вероятность переноса возбуждения от ионов иттербия к ионам эрбия и вероятность поглощения эрбием одновременно двух ИК фотонов с малой энергией. Видно также, что увеличение напряжения питания светодиода увеличивает интенсивность антистоксовой люминесценции, не меняя относительную интенсивность полос тонкой структуры спектра. Отметим, что дополнительное легирование иттербием не дает дополнительных полос в спектре видимого свечения исследованных диодов, поскольку характерные для него полосы люминесценции и поглощения, соответствующие электронным переходам $^2F_{5/2}-^2F_{7/2}$, находятся в ближней ИК области длин волн около 1000 нм. Однако присутствие иттербия увеличивает антистоксовую люминесценцию на порядок величины по сравнению с образцами окисульфида иттрия, содержащими лишь примесь эрбия в своем составе.

Чтобы разобраться с ролью примеси иттербия в нашем люминофоре $Y_2O_2S:Er,Yb$, рассмотрим более

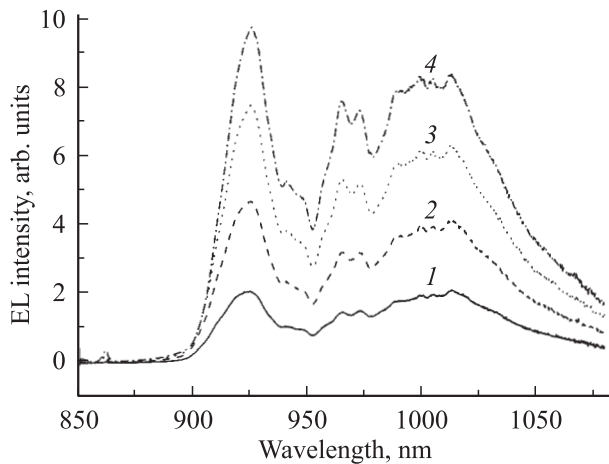


Рис. 3. Спектры электролюминесценции (EL) светодиодов в ближней ИК области свечения при различном приложенном напряжении, В: 1 — 1.2, 2 — 1.3, 3 — 1.4, 4 — 1.5. $T = 300$ К.

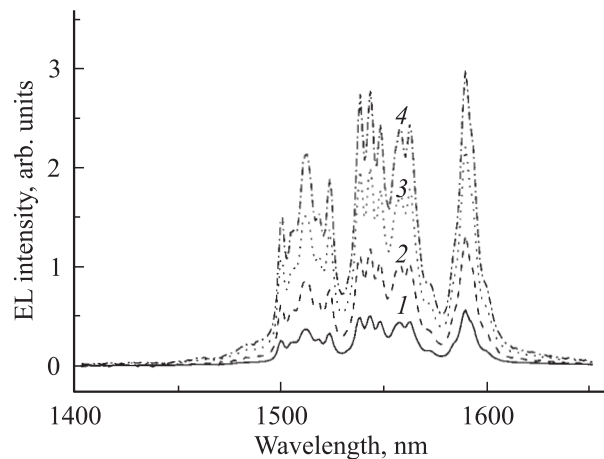


Рис. 4. Спектры электролюминесценции (EL) светодиодов в ИК области свечения при различном приложенном напряжении, В: 1 — 1.2, 2 — 1.3, 3 — 1.4, 4 — 1.5. $T = 300$ К.

подробно спектры электролюминесценции исследуемых светодиодов в ближней ИК области (рис. 3). Дело в том, что они содержат, кроме свечения ионов эрбия и иттербия, также полосу люминесценции светодиода накачки на основе GaAs АЛ123А с максимумом при 920 нм. Исходно полоса имеет максимум при 940 нм, но в данном случае длинноволновая часть ее эффективно поглощается используемым антистоксовым люминофором. Люминофор имеет в этой области спектра две интенсивные полосы поглощения с максимумами при 960 и 990 нм, первая из которых обусловлена ионами Yb^{3+} , а вторая — ионами Er^{3+} . Поэтому излучение диода накачки поглощается прежде всего ионами Yb^{3+} , которые испускают потом фотоны с длиной волны в области 964 нм и передают часть возбуждения ионам Er^{3+} (рис. 3). Последние, в свою очередь, дают широкую полосу люминесценции с максимумом в области 1013 нм. Кроме

этого, они, как мы видели выше, при поглощении сразу двух фотонов дают антистоксово зеленое и красное свечение.

При этом остается еще характерная для ионов Er^{3+} стоксова инфракрасная люминесценция в области 1550 нм (рис. 4). Ее интенсивность в данном случае невелика и также немного возрастает с ростом приложенного к светодиоду напряжения. Обусловленная расщеплением в кристаллическом поле тонкая структура ИК люминесценции практически не зависит от мощности накачки и определяется кристаллической структурой материала. Так, в оксиде иттрия число линий тонкой структуры существенно меньше [5], что отрицательно сказывается на эффективности антистоксова преобразования света. Дело в том, что для эффективного переноса возбуждения от ионов иттербия к ионам эрбия необходимо перекрытие их линий люминесценции и поглощения, которое больше для неоднородно уширенных полос. Вторым важным условием антистоксова преобразования является достаточно большая мощность оптической накачки. Поскольку на ионах Er^{3+} происходит суммирование энергий двух ИК фотонов, приводящее к забросам электронов на высокие энергетические уровни, вероятность такого процесса пропорциональна квадрату числа падающих фотонов, в то время как интенсивность стоксовой люминесценции, являющейся однофотонным процессом, пропорциональна лишь интенсивности возбуждения.

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности основных стоксовых и антистоксовых полос люминесценции исследуемого диода от приложенного напряжения U . Все кривые для простоты сравнения нормированы на свое значение в первой точке измерений при напряжении 1.09 В. Видно, что интенсивность видимых полос с максимумами при 554 и 671 нм (кривые 1 и 2) сильно возрастает с ростом напряжения. При этом интенсивность стоксовых ИК полос свечения эрбия и

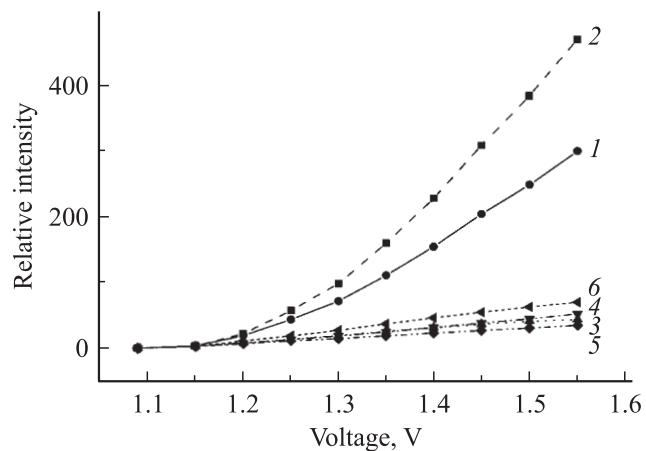


Рис. 5. Зависимости от приложенного напряжения интенсивности различных полос электролюминесценции с максимумами при 554 (1), 671 (2), 925 (3), 964 (4), 1013 (5) и 1589 нм (6). $T = 300$ К.

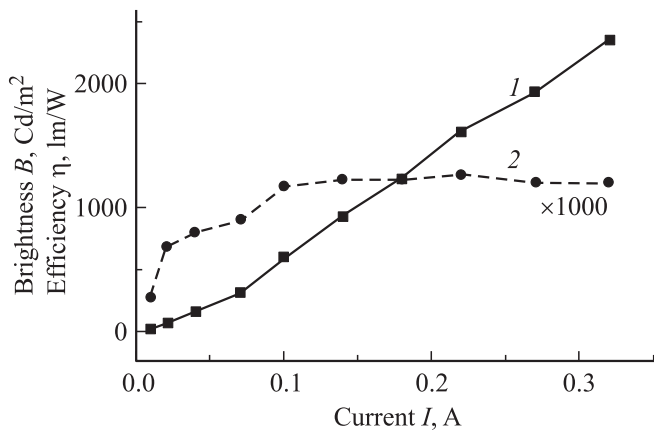


Рис. 6. Зависимость яркости свечения поверхности (1) и эффективности (2) светодиода от тока. $T = 300$ К.

иттербия увеличивается не столь быстро (кривые 4–6). Полосу свечения с максимумом при 925 нм (рис. 5, кривая 3), как мы указывали выше, можно связать с излучением возбуждающего GaAs-светодиода. Отметим, что полоса люминесценции иттербия 1013 нм растет по интенсивности даже меньше, чем мощность накачки. Это является следствием возрастающего с увеличением мощности переноса возбуждения от ионов Yb^{3+} к ионам Er^{3+} .

Интересно измерить абсолютные значения яркости и эффективности видимой люминесценции полученных светодиодов на основе арсенида галлия с антистоксовым люминофором $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Мы провели исследования яркости свечения поверхности светодиода (B) в зависимости от проходящего через него тока (I).

На рис. 6 приведены полученные при комнатной температуре зависимости $B(I)$. Видно, что при токе 0.32 А (соответствующем напряжению питания 1.55 В) максимальная яркость свечения составила 2340 кд/м². Для определения эффективности η нашего светодиода используем формулу

$$\eta = \pi SB/P, \quad (1)$$

где $P = UI$ — потребляемая светодиодом электрическая мощность, S — излучающая поверхность светодиода. Полученные значения эффективности η в зависимости от протекающего тока приведены на рис. 6 в виде кривой 2. Таким образом, максимальная эффективность полученного светодиода в видимой области спектра составляет 1.2 лм/Вт.

4. Заключение

Таким образом, использование наиболее эффективного антистоксова люминофора $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, преобразующего ближнее ИК излучение в видимое, позволило на основе светодиодов АЛ123А из арсенида галлия получить твердотельные источники видимого

света. Спектр видимого свечения указанных светодиодов состоит из нескольких узких (с полушириной 2–3 нм) полос в зеленой (550 нм) и красной (660 нм) областях, интенсивность которых нелинейно растет с увеличением напряжения питания светодиода.

Показано, что в люминофоре ионы иттербия поглощают излучение ИК светодиода и передают возбуждение ионам эрбия. На последних происходит суммирование энергии двух ИК фотонов в один видимый, возникающий при переходах электронов иона Er^{3+} из верхних возбужденных состояний на основной уровень. Зеленое свечение обусловлено переходами ${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}$, а красное — переходами ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$. Полученные полупроводниковые источники видимого света обладают эффективностью $\eta = 1.2$ лм/Вт и яркостью свечения 2340 кд/м² при напряжении питания 1.55 В. Отметим, что низкое напряжение питания является одним из главных преимуществ полученных светодиодов. Их можно использовать в устройствах индикации, питающихся от одной стандартной батарейки (1.5 В). Имеющиеся в настоящее время зеленые и желтые светодиоды на основе фосфида галлия требуют напряжения питания 2.5–2.8 В и использования двух стандартных батареек. Эффективность наших светодиодов не хуже, чем светодиодов на основе фосфида галлия, хотя и уступает эффективности видимых (белых и синих) светодиодов на основе нитрида галлия (10–20 лм/Вт). Однако предполагаемое в дальнейшем использование более мощных ИК светодиодов на основе арсенида галлия для накачки антистоксова люминофора позволит повысить эффективность двухфотонного преобразования излучения. Поэтому предложенный механизм получения видимого света является также перспективным для создания не только устройств индикации, но и источников освещения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 07-02-90000 и 05-02-39010).

Список литературы

- [1] A. Polman. J. Appl. Phys., **82**, 1 (1997).
- [2] M. Benatton, B. Capoen, M. Bozaoui, W. Tchana, J.P. Vilcot. Appl. Phys. Lett., **66**, 428 (1997).
- [3] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Т.В. Никифорова. Неорг. матер., **42**, 876 (2006).
- [4] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, К. Бартхоу, П. Беналул. Неорг. матер., **40**, 840 (2004).
- [5] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Т.В. Никифорова, К. Бартхоу, П. Беналул. Неорг. матер., **38**, 1008 (2002).
- [6] Y.H. Wang, J. Ohwaki. Appl. Phys. Lett., **63**, 3268 (1993).
- [7] J. Silver, M.I. Martinez-Rubio, T.G. Ireland, G.R. Fern, R. Withnall. J. Phys. Chem., **B105**, 948 (2001).
- [8] L. Luo, X.X. Zhang, K.F. Li, K.W. Cheah, J.X. Shi. Adv. Mater., **16**, 1664 (2004).
- [9] J.H. Yang, L.Y. Zhang, L. Wen, S.H. Dai, L.L. Hu. J. Appl. Phys., **95**, 3020 (2004).

- [10] S.F. Lim, R. Riehn, W.S. Ryu, N. Khanarian, C.-k. Tung, D. Tank, R.H. Austin. *Nano Lett.*, **6**, 169 (2006).
- [11] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui. *J. Luminesc.*, **119/120**, 258 (2006).
- [12] A.M. Peris, O.A. Serra, M.R. Davolos. *J. Alloys Comp.*, **374**, 181 (2004).
- [13] В.П. Гапонцев, В.П. Минаев, В.И. Савин, И.Э. Самарцев. *Квант. электрон.*, **32**, 1003 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Luminescent properties of the gallium arsenide light emission diodes with up-conversion $Y_2O_2S:Er,Yb$ luminophor

A.G. Gruzintsev, C. Barthou, P. Benallou**

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* Institut des NanoSciences,
75252 Paris Cedex 05, France

Abstract The Y_2O_2S luminophores, doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions, were synthesized by solid state method and covered on the standard AL123A infrared light emission diode (LED). These structures exhibit strong visible anti-stokes luminescence under the excitation by a 940 nm LED. The maximal brightness 2340 cd/m² of both the green and red anti-stokes emission centered at about 550 and 660 nm was observed for the 2 at% Er^{3+} and 6 at% Yb^{3+} codoped Y_2O_2S powders. The intensity ratio of the green (or red) anti-stokes to infrared stokes emission increased with increasing the applied voltage. The efficiency of the visible light LED emission was $\eta = 1.2$ lm/W at 1.5 V of applied electric voltage.