

Светодиоды „теплого“ белого свечения на основе $p-n$ -гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN, покрытых люминофорами из иттрий-гадолиниевых гранатов

© Н.П. Социн, Н.А. Гальчина*, Л.М. Коган*, С.С. Широков⁺, А.Э. Юнович^{+,†}

Научно-исследовательский институт „Платан“,
141190 Фрязино, Россия

* Научно-производственный центр оптико-электронных приборов „ОПТЭЛ“,
105187 Москва, Россия

⁺ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

(Получена 26 августа 2008 г. Принята к печати 5 сентября 2008 г.)

Изучены спектры электролюминесценции и цветовые характеристики светодиодов белого свечения на основе $p-n$ -гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN с синим излучением ($\lambda_{\max} \approx 455$ нм), покрытых люминофорами типа алюминий-гадолиний-иттриевых гранатов, активированных ионами Ce^{3+} . Максимум в спектрах возбуждения люминофоров изменяется в пределах 460–470 нм. Спектры люминесценции люминофоров имеют максимумы от 530 до 590 нм и ширину на половине интенсивности от 120 до 135 нм, в зависимости от состава соединений. Подбор отношения интенсивностей синей и желто-оранжевой полос позволяет сдвинуть координаты цветности белых светодиодов в область „теплого“ свечения с коррелированной цветовой температурой до $T_{\text{CC}} = 3000$ К и максимальной световой отдачей до 50 лм/Вт.

PACS: 78.60.Fi, 85.30.Kk, 85.60.Jb

1. Введение

Исследования и разработки светодиодов (СД) белого свечения на основе гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN, покрытых люминофорами, развиваются в последние годы очень быстро. Если в 2003 г. сообщалось о световой отдаче порядка 35–40 лм/Вт [1,2], то в настоящее время достигнуты значения световой отдачи до 150 лм/Вт [3,4]. Основные два направления создания белых СД с люминофорами: на основе синих СД ($\lambda_{\max} = 450\text{--}465$ нм) с желто-зелеными люминофорами и на основе ультрафиолетовых (УФ) СД ($\lambda_{\max} = 380\text{--}410$ нм) с несколькими разными люминофорами [5–8].

В СД холодного белого свечения используются люминофоры на основе частично замещенного иттрий-алюминиевого граната, активированного Ce^{3+} , со стехиометрической формулой $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.22}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Спектр его возбуждения имеет максимум $\lambda \approx 465$ нм, спектр излучения — максимум $\lambda = 550\text{--}560$ нм и ширину на половине интенсивности 122 ± 2 нм [9]. Координаты цветности суммарного излучения InGaIn и люминофора изменяются в зависимости от отношения интенсивностей синей и желто-зеленой полос в пределах $X = 0.28\text{--}0.35$, $Y = 0.30\text{--}0.36$, что соответствует коррелированной цветовой температуре CCT (КЦТ) от 7000 до 4000 К.

Источники света, работающие по принципу ламп накаливания, как и большинство люминесцентных ламп, имеют КЦТ $T_{\text{CC}} \leq 4500$ К или даже $T_{\text{CC}} \leq 3500$ К, более благоприятную для человеческого зрения. Поэтому возникла проблема создания СД с близкими КЦТ.

Данная работа продолжает исследования белых СД, созданных из синих СД, покрытых алюмо-иттриевыми гранатами [10,11]. В работе синтезированы и описаны иттрий-гадолиниевые гранатные люминофоры со сдвигом спектра излучения в оранжевую область. Исследованы белые СД с этими люминофорами, имеющие КЦТ до $T_{\text{CC}} = 3000$ К.

2. Объекты исследования

2.1. Кристаллы светодиодов

Для изготовления светодиодов использовались кристаллы на основе гетероструктур InGaIn/AlGaIn/GaN фирмы „Bridgelux“ на сапфировой подложке размером 1.14×1.14 мм с доминирующей длиной волны излучения 457–462 нм. После монтажа кристаллов на ножку, без покрытия полимером, мощность синего излучения составляла 310–350 мВт при токе 350 мА. Кристаллы монтировались в теплоотводящий корпус и покрывались люминофором; количество люминофора подбиралось для получения необходимого значения КЦТ. Вывод излучения осуществлялся через купол с показателем преломления $n = 1.55$.

2.2. Люминофоры

Важной частью работы являются люминофоры, позволившие создать теплые белые СД. Можно выделить несколько наиболее часто используемых решений проблемы.

Первое из них заключается в дополнительной активации люминофора $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.22}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ионом Pr^{3+} , излучение которого с максимумом при $\lambda = 610$ нм

[†] E-mail: yunovich@phys.msu.ru

Параметры люминофоров для белых светодиодов

Образец	Состав материала люминофоров	Полоса возбуждения		Полоса люминесценции			Координаты цветности		КЦТ T_{CC} , К
		ширина, нм	λ_{\max} , нм	FWB, нм	FWHM, нм	λ_{\max} , нм	X	Y	
1	$(Y, Gd, Ce)_3Al_5O_{12}$	35	460	170	110–120	535	0.40	0.44	10000
2	$(Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$	35–40	465	190	120	548	0.45	0.46	6500
3	$(Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.03}, Pr_{0.003})_3Al_5O_{12}$	40	465	192	122	548–610	0.46	0.45	5000
4	$(Gd_{0.62}Y_{0.35}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$	45–50	465–470	200	125	571	0.48	0.46	3000
5	$(Gd_{0.92}Y_{0.05}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$	45–70	465–475	220	133	583	0.52	0.46	~ 2850
6	$(Tb_{0.96}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$	90	450–470	240	130	583	0.49	0.47	> 3800
7	$(Y, Gd, Ce)_3Al_4Mg_{0.5}Si_{0.5}Al_5O_{12}$	45–50	460	260	128	565	0.46	0.46	> 4200
8	$Ca_3La_2Si_3O_{12}:Ce$	60	460	220	120	610	0.52	0.44	> 3000

составляет до 10% его эффективности. Доминирующая длина волны излучения люминофора составляет $\lambda_{dom} = 552$ нм, что недостаточно для получения теплого белого свечения. Подобные материалы использовались на первом этапе создания белых СД [12], но они имели недостаточную световую эффективность. Увеличение доли оранжевого свечения в Ce^{3+} -гранате введением в основу ионов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} приводило к существенному понижению общей эффективности СД.

Вторым механизмом длинноволнового сдвига излучения Ce^{3+} в гранатах является изоморфное замещение большей доли иона Y^{3+} в катионной подрешетке на ион Gd^{3+} . Ионные радиусы этих элементов при координационном числе $k = 6$ равны соответственно $\tau_Y = 0.97$ Å и $\tau_{Gd} = 0.94$ Å, что указывает на возможность образования в ряду $Y_3Al_5O_{12}-Gd_3Al_5O_{12}$ не распадающихся твердых растворов. В нашей работе были созданы люминофоры составов $(Gd_{0.62}Y_{0.35}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ и $(Gd_{0.97}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$, с параметрами решеток $a = 12.068$ и 12.02 Å. Длинноволновый сдвиг максимума в спектрах люминесценции составлял для первого из этих составов $571-535 = 36$ нм, а для второго $583-535 = 48$ нм. Ширина спектров увеличивалась до $128-133$ нм.

Третий вариант длинноволнового сдвига излучения Ce^{3+} связан также с изоморфной заменой Y в гранатных матрицах на ион Tb^{3+} и образованием тербиевого граната $(Tb_{0.96}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$, впервые примененного для СД в [13,14]. Близкий по составу материал синтезирован в данной работе расплавленным способом. Параметр кристаллической решетки материала $a = 1.9678$ нм меньше, чем у чисто иттриевого и гадолиниевого гранатов.

Более сильное кристаллическое поле решетки увеличивает при этом расщепление основного уровня $5d_2$ иона Ce^{3+} , что сопровождается уширением спектра возбуждения до $\Delta\lambda_{exc} = 90$ нм (в сравнении с $\Delta\lambda_{exc} = 35$ нм для $(Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$). Одновременно возрастает полная ширина спектра излучения. Положение максимума спектра излучения — $\lambda_{\max} = 560$ нм с полушириной 130 ± 5 нм. Доля оранжево-красной составляющей спектра возрастает на 30–35% в сравнении с люминофором $(Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$. Величина люмен-эквивалента

для $(Tb_{0.96}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ уменьшается при этом до значений $260 \leq Q_L \leq 280$ лм/Вт в сравнении со значением $Q_L = 340$ лм/Вт для $(Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ и $Q_L = 320$ лм/Вт для $(Gd_{0.65}Y_{0.32}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$. Световая эффективность (люмен-эквивалент) Tb^{3+} -гранатов, как правило, на 10–12% ниже, чем у их длинноволновых $Gd^{3+}-Y^{3+}$ -аналогов.

Для длинноволнового сдвига излучения гранатов известен также метод гетеровалентного замещения иона Al^{3+} на ионы Mg^{+2} и кремния Si в анионной подрешетке по схеме



Оптимальное замещение соблюдается при концентрации заместителей $[Mg] \leq 0.5$ атомной доли, что позволяет синтезировать люминофор с параметрами $\lambda_{\max} = 565$ нм, полушириной 128 нм, координатами цветности $X = 0.42$, $Y = 0.38$ и люмен-эквивалентом $Q_L = 325$ лм/Вт. Использование неизоморфно замещенного граната позволяет достигнуть цветовых температур $4200 \leq T_{CC} \leq 4800$ К, но эффективность при этом падает.

Наряду с гранатами можно представить стехиометрическую формулу природного минерала гроссуляра в виде $Me_3^a Me_2^b Si_3^c O_{12}$, в котором металл Me^a обычно — ионы Ca^{+2} или Mg^{+2} ; металл Me^b — ионы Fe^{+3} или лантаноидов La^{+3} . Подобные люминофоры имеют квантовый выход излучения до 90% от синтетического алюмо-иттриевого граната при длинноволновом сдвиге $\Delta\lambda = 60-65$ нм по отношению к стандарту. Его световая эффективность (люмен-эквивалент) невелика, поскольку до 40% излучения приходится на темно-красную область; он может быть использован как добавка к основному желто-зеленому или желто-оранжевому люминофору.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры электролюминесценции белых СД для люминофоров $(Gd_{0.62}Y_{0.35}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ и $(Gd_{0.92}Y_{0.05}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ (строки 4, 5 в таблице) в

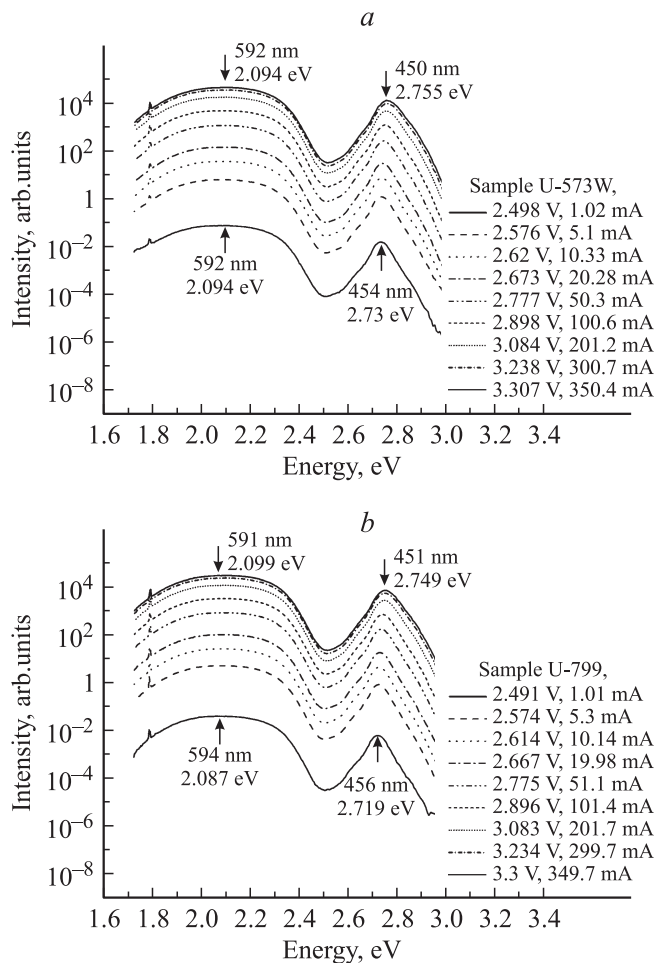


Рис. 1. Спектры электролюминесценции светодиодов теплого белого свечения при изменении тока от 1 до 350 мА (образцы 4 (U-573W) и 5 (U-799) из таблицы): *a* — образец U-573W с люминофором $(\text{Gd}_{0.62}\text{Y}_{0.35}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *b* — образец U-799 с люминофором $(\text{Gd}_{0.92}\text{Y}_{0.05}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

зависимости от тока представлены на рис. 1. В спектрах наблюдаются 2 максимума интенсивности излучения. Максимум на длине волны 450–456 нм соответствует излучению кристалла СД, а максимум на длине волны ~ 590 нм соответствует излучению люминофора. Следует отметить, что отношение интенсивностей пиков СД и люминофора всегда меньше 1. Этот параметр существенно влияет на цветовые характеристики СД. Спектральная полоса люминофоров в области максимума имеет плато, поэтому длина волны в максимуме излучения $\lambda_{\text{max}} \approx 590$ нм определена с малой точностью ± 3 нм. Величина λ_{max} заметно больше, чем для спектров белых СД с люминофорами на образцах №№ 2 и 3 из таблицы ($\lambda_{\text{max}} = 560\text{--}575$ нм), которые были описаны в работах [7,10]. Форма спектров для двух люминофоров несколько различается.

Различие спектров выявляется при определении цветовых характеристик и представлении координат цветности на цветовой диаграмме МКО-31 (рис. 2, *a* и строки 4, 5 в таблице). Уширение спектральной кривой

люминофора и ее длинноволновый сдвиг обуславливают плавное изменение координат цветности излучения по мере замещения Y на Gd. Это определяет координаты цветности СД с исследованными люминофорами в интервале $0.41 \leq X \leq 0.44$ и $0.39 \leq Y \leq 0.42$.

Из представленных на рис. 1 спектров были определены индексы цветопередачи для исследованных образцов при большом и малом токе. Значения общего индекса изменялись от 65 до 67 при изменении тока. При этом они оказались одинаковыми для обоих образцов. Малые значения по сравнению с индексом цветопередачи для „холодных“ СД обусловлены низкими значениями частных индексов $R_3 \approx 29\text{--}33$ (насыщенный желто-зеленый) и $R_6 \approx 38\text{--}40$ (светло-синий). Такие значения можно объяснить снижением интенсивности в спектрах электролюминесценции в области 2.4–2.6 эВ. Этот „провал“

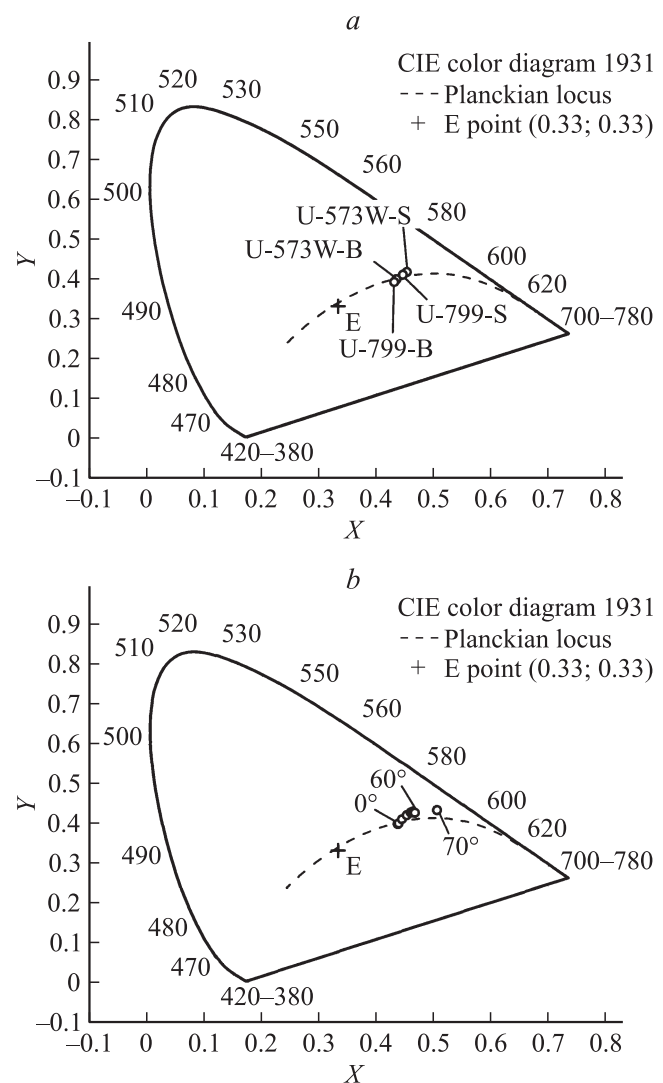


Рис. 2. Цветовые диаграммы МКО 1931 г. Точками отмечены координаты цветности для спектров образцов, представленных на рис. 1. *a* — образцы 5 (U-799) и 4 (U-573 W) при большом (буква „B“ в названии образца) и малом (буква „S“ в названии) токах, *b* — образец 5 (U-799) при токе 350 мА при изменении угла наблюдения до 70° .

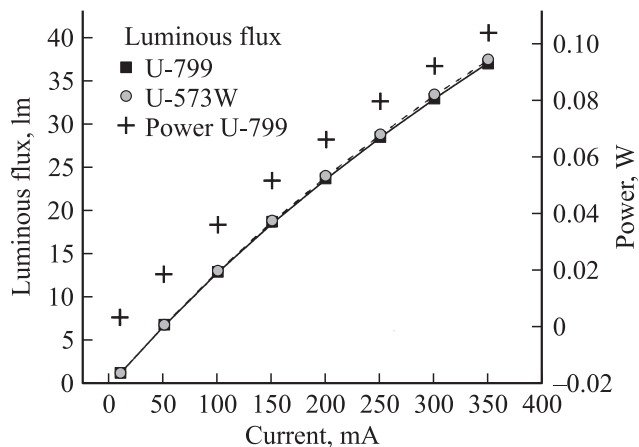


Рис. 3. Зависимости мощности излучения (правая ось) и светового потока (левая ось) для образцов 4 (U-573 W) и 5 (U-799) в зависимости от тока через светодиод.

больше по сравнению с „холодными“ СД, поскольку при неизменном положении максимума излучения кристалла максимум излучения люминофора сместился в красную область с 555 (2.23 эВ) до 590 нм (2.1 эВ).

Однако компактные люминесцентные лампы широкого применения имеют при цветовой температуре $T_{CC} = 3000$ К индекс цветопередачи 51 [15] при использовании дешевого люминофора. Если использовать дорогой редкоземельный люминофор, то индекс повышается до 70–85. Лампы с высоким индексом цветопередачи (85–90) обладают световой отдачей 45 лм/Вт (металлогалогенные лампы). Дуговые ртутные лампы, натриевые лампы имеют индекс цветопередачи до 51–60.

Минимальное значение коррелированной цветовой температуры (КЦТ) наблюдалось для светодиодов с люминофором $(\text{Gd}_{0.92}\text{Y}_{0.05}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и для образца U-799 равно $T_{CC} = 2850$ К. Световая эффективность для этого состава уменьшается при температурах выше $T = 80$ – 85°C , т. е. его применение ограничено СД малой мощности. Для мощных СД (при больших токах, нагревающих СД) целесообразно использовать составы гранатов $(\text{Gd}_{0.62}\text{Y}_{0.35}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, обеспечивающих КЦТ $T_{CC} \approx 2800$ – 3200 К.

Для белых СД с люминофорами спектры могут изменяться в зависимости от угла наблюдения, что обусловлено разной толщиной геля с люминофором в центре и по бокам кристалла, а также геометрией фокусирующей линзы. Эти изменения заметны для цветовых характеристик. На рис. 2, *b* показано, что с изменением угла наблюдения координаты цветности сдвигаются в красную область. В пределах от 0 до 60° изменения малы (от (0.437, 0.4) до (0.467, 0.428)), но при углах более 60° , до 70° , они сдвигаются до (0.506, 0.435). Общий индекс цветопередачи падает с 66 до 61 при изменении угла от 0 до 60° и затем до 50 при увеличении угла до 70° . Столь значительное уменьшение индекса, как и при изменении тока, обусловлено изменением частных индексов R_3 (с 31 до 6) и R_6 (с 39 до 27). Остальные частные индексы изменялись слабо.

Зависимости абсолютной мощности излучения, светового потока и световой отдачи от тока представлены на рис. 3. Световая эффективность (люмен-эквивалент) для спектров на рис. 1 составляет 360 ± 5 лм/Вт. Световой поток при малых токах был рассчитан из абсолютных измерений мощности для указанных значений световой эффективности. Максимум световой отдачи наблюдался при токах около 15 мА и достигал 49 лм/Вт. Световой поток и световая отдача при максимальном рабочем токе 350 мА достигали 37 лм и 33 лм/Вт. Коэффициент полезного действия, т. е. отношение мощности светового потока к входной электрической мощности, составлял 15% при 18 мА и 9% при 350 мА.

4. Заключение

Синтезированные люминофоры типа алюминий-гадолиний-иттриевых гранатов, активированных ионами Ce^{3+} ($(\text{Gd}_{0.62}\text{Y}_{0.35}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Gd}_{0.92}\text{Y}_{0.05}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), позволяют создать светодиоды „теплого“ белого свечения с коррелированной цветовой температурой $T_{CC} = 2800$ – 3200 К. Общий индекс цветопередачи при этом составляет 67, а световая отдача — до 50 лм/Вт при 350 мА.

Приведенные значения световой отдачи СД теплого свечения равны или больше этого параметра для энергосберегающих компактных люминесцентных ламп и вчетверо превышают значение световой отдачи лучших накаливаемых источников света. Индекс цветопередачи 67–69 в соответствии с международной классификацией МКО следует считать удовлетворительным. Полученные результаты представляют важный шаг на пути создания белых светодиодов широкого применения.

Список литературы

- [1] А.Э. Юнович. Светотехника, № 3, 2 (2003).
- [2] Л.М. Коган. Светотехника, № 5, 16 (2002).
- [3] M.R. Kramers, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, Ling Zhou, G. Harbers, M.G. Craford. *J. Display Techn.*, **3**(2), 160 (2007).
- [4] А.Э. Юнович. Светотехника, № 6, 13 (2007).
- [5] В.С. Абрамов, Д.Р. Агафонов, И.В. Рьжиков, Н.П. Социн, А.В. Шишов, Н.В. Щербаков, А.Э. Юнович. Светодиоды и лазеры, **1–2**, 25 (2002).
- [6] U.Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, R. Schmidt, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobusch. *Phys. Status Solidi A*, **188**(1), 143 (2001).
- [7] М.Г. Варешкин, Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, И.Т. Рассохин, Н.П. Социн, А.Э. Юнович. Светотехника, **1**, 15 (2005).
- [8] F. Schubert. *Light-Emitting Diodes* (Cambridge University Press, 2006).
- [9] S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode — GaN Based Light Emitters and Lasers* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1997).
- [10] М.Л. Бадгутдинов, Е.В. Коробов, Ф.А. Лукьянов, А.Э. Юнович, Л.М. Коган, Н.А. Гальчина, И.Т. Рассохин, Н.П. Социн. ФТП, **40**(6) 758 (2006).

- [11] М.Л. Бадгутдинов, Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, И.Т. Рассохин, Н.П. Сощин, А.Э. Юнович. Светотехника, № 3, 36 (2006).
- [12] G. Blasse, В.С. Grabmaier. *Luminescence materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [13] A.A. Setlur, Н.А. Comanzo, А.М. Srivastava, W.W. Beers. J. Electrochem. Soc., **152**, H205 (2005).
- [14] А.М. Srivastava. *Broad-spectrum terbium garnet* WO 02/0999 02 A1 29.05.2002.
- [15] *Справочная книга по светотехнике*, под ред. Ю.Б. Айзенберга (М., Знак, 2006) с. 93.

Редактор Т.А. Полянская

„Warm“ white light-emitting diodes based on $p-n$ -heterostructures InGaN/AlGaN/GaN coated by yttrium-gadolinium garnet phosphors

*N.P. Soschin, N.A. Galchina**, *L.M. Kogan**,
S.S. Shirokov⁺, A.E. Yunovich⁺

Scientific-Research Institute „Platan“,
141190 Moscow, Russia

* Research and Production Center „OPTEL“
105187 Moscow, Russia

⁺ Department of Physics,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Electroluminescence spectra and color characteristics of white light emitting diodes (LED) based on blue ($\lambda_{\max} \approx 455$ nm) InGaN/AlGaN/GaN $p-n$ -heterostructures covered by yttrium-gadolinium garnet activated by Ce^{3+} ions have been studied. Maxima of excitation spectra of phosphors varied between 460 nm and 470 nm. Maxima of luminescence spectra of phosphors varied from 530 nm to 590 nm; full width at half maxima from 120 nm to 135 nm depended on composition of the mix. Matching of blue to yellow-orange spectral bands ratio allow to move color coordinates to „warm“ white region with correlated color temperature up to 3000 K and luminous efficacy up 50 lm/W.