

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ «СТЕКЛО-ЛЮМИНОФОР» НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩЕЙ СВИНЦОВО- СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ

В.А. Асеев¹, Ю.В. Тузова¹, А.Ю. Бибик^{1*}, Е.В. Колобкова¹, Я.А. Некрасова¹,
Н.В. Никоноров¹, М.А. Швалева¹, А.Е. Романов^{1,2,3}, В.Е. Бугров¹

¹ Университет ИТМО, Кронверкский пр. 49, Санкт-Петербург, 197101, Россия

²Institute of Physics, University of Tartu, Ravila 14c, Tartu, 50411, Estonia

³ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия

*e-mail: Anastasiya.bibik@list.ru

Аннотация. Разработан и синтезирован люминесцирующий композит типа «люминофор в стекле» на основе высокопреломляющей свинцово-силикатной матрицы и мелкодисперсного порошка кристалла алюмо-иттриевого граната, активированного церием. Произведена оптимизация состава стекла, с целью снижения потерь света при рассеянии на границе раздела стекло-люминофор. Спеканием порошков люминофора и стекла при температуре 600°C получены образцы люминофоров для белых светодиодов. Проведены рентгенофазовые и спектрально-люминесцентные исследования полученного композита. С использованием композита «люминофор в стекле» создан макет белого светодиода, излучающий белый свет с цветовой температурой 4370 К, световая отдача составляет 58 лм/Вт.

1. Введение

К настоящему времени одним из традиционных методов получения светодиодов белого свечения является использование комбинации синего светодиода на основе InGaN гетероструктур и зелено-желтых люминофоров [1]. В зависимости от соотношения зеленых и желтых полос люминесценции, возбуждаемых синим излучением, возможно получение белого света различной цветовой температуры. Сегодня коммерческие люминофоры представляют собой мелкодисперсные порошки кристалла алюмо-иттриевого граната, активированного трехвалентным церием (АИГ:Ce³⁺). Этот порошок получают методом твердотельной реакции между оксидами иттрия, алюминия и церия. Для фиксации люминесцентного порошка его смешивают с жидким полимером - оптическим силиконом, который играет роль буферного связующего материала. Такой композитный состав «люминофор в полимере» наносят на поверхность светоизлучающего кристалла. Поверх термообработанного и затвердевшего композита наносится линза, формирующая диаграмму направленности белого излучения. Несмотря на простоту технологии получения и использования композита «люминофор в полимере», а также сравнительно невысокую стоимость, такой подход имеет серьезные недостатки, которые проявляются в процессе эксплуатации белого светодиода. Например, в процессе эксплуатации композит «люминофор в полимере» подвергается длительному воздействию синего излучения и нагревается до значительных температур (более 150 °C). В результате силикон

изменяет свои свойства: появляются центры окраски, дефекты и деформация, которые снижают КПД светодиода. Еще одним из недостатков является высокий уровень рассеяния композита, которое возникает на границе раздела фаз полимер-кристалл, поскольку показатель преломления кристалла АИГ:Ce³⁺ составляет 1.83, а полимера 1.54 [2]. Значительная разница между показателями преломления приводит к высокому рассеянию, что ухудшает излучательные характеристики светодиода. Для решения указанной проблемы в работах [3-5] было предложено использовать различные связующие неорганические материалы, имеющие высокую термическую устойчивость по сравнению с полимерными материалами. Для дальнейшего повышения эффективности белых светодиодов необходим неорганический материал, например, стекло, у которого устойчивость к воздействию температуры и интенсивного синего излучения выше, чем аналогичные характеристики для органических материалов. Более того, изменение состава стекла позволяет изменять показатель преломления в широких пределах, приближая его к показателю преломления кристалла АИГ:Ce³⁺ и, таким образом, снижать светорассеяние в композите. В опубликованных результатах исследований в качестве матриц для люминофоров упоминаются следующие виды стекол: P₂O₅-MgO-CaO-SrO-BaO-Dy-Tm [6], SiO₂-Na₂O₃-Al₂O₃-Ca₂O [7], SiO₂-B₂O₃-RO (R = Ba, Zn) [5], SnO-ZnO-P₂O₅ [8], SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-ZnO-Li₂O-BaO [9] Еще один пример использования стекла продемонстрирован в работе [10], в которой было показано, что в качестве связующего буферного слоя с порошком АИГ:Ce³⁺ может служить силикатное стекло. В этом случае композит «люминофор в стекле» (или англоязычная версия Phosphor-in-Glass, PiG) получается при смешивании двух мелкодисперсных порошков стекла (фритты) и люминофора АИГ:Ce³⁺, с последующим их спеканием. В основном в качестве исходных стекол для фритты используют силикатные стекла. Так в работе [11] показана реализация PiG на стеклах и проведены испытания светодиодов на их основе. В работе [12] показано, что такая замена приводит к увеличению выхода люминесценции по сравнению с традиционным силиконом на 7 %. К сожалению, на сегодняшний день публикаций в этом направлении практически нет.

Целью настоящей работы была разработка композита «люминофор в стекле», на основе высокопреломляющих свинцово-силикатных стекол (40SiO₂-20PbO-(40-x)PbF₂-xAlF₃) с низкой температурой стеклования для мощных белых светодиодных матриц.

2. Экспериментальная часть

В качестве стеклообразной матрицы была выбрана свинцово-силикатная система 40SiO₂-20PbO-45PbF₂-xAlF₃, x = 25, 15, 10, 5, 0). Варьирование концентраций фторидов свинца и алюминия позволяет изменять показатель преломления исходного стекла в широких пределах, в результате можно добиться полного совпадения показателей преломления кристаллического люминофора АИГ:Ce³⁺ и матрицы стекла для снижения потерь света на границе раздела люминофор – стекло. Также введение фторидов свинца позволяет снизить температуру спекания образцов, для предотвращения взаимодействия компонентов, и сохранения кристаллической фазы люминофора. Методом дифференциального термического анализа был определён диапазон температур стеклования для стёкол такой системы – от 320 °С до 405 °С.

Для получения композита «люминофор в стекле» исходное стекло измельчалось до порошкообразного состояния с размером частицы порядка 50 мкм и затем смешивалось с порошком коммерческого люминофора АИГ:Ce³⁺ в соотношении 30:70. Такое соотношение было выбрано исходя из состава стандартных смесей люминофора с оптическим силиконом для белых светодиодов. Получившаяся смесь запрессовывалась в форму под давлением и спекалась на подложке из кварцевого

стекла в течение 30 минут при температуре 550 °С. Таким образом, была получена плоскопараллельная пластинка композита «люминофор в стекле» диаметром 10 мм.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре «Rigaku UltimaIV» с использованием CuK_α -излучения. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, ток трубки составлял 40 мА, общая выходная мощность 1,6 кВт. Применялась фокусировка лучей по методу Брэгга-Брентано. Измерения производились со скоростью 1°/мин. Спектры возбуждения и люминесценции записывались на спектрофлуориметре Perkin-ElmerLS-50b в диапазоне 400-550 нм и 550-700 нм с шагом 0,5 нм и скоростью сканирования 60 нм/мин.

Запись интегральных спектров люминесценции люминофора и излучения диода проводилась при возбуждении синим диодом (модель x-10 фирмы Оптоган) с максимумом длины волны 456 нм. Для этого на синий светодиод помещались пластинки люминофора, и в интегрирующей сфере диаметром 50 мм производилась регистрация суммарного спектра диода и желтого люминофора при помощи программно-аппаратного комплекса, состоящего из спектрометра и ПО SpectraWiz фирмы StellarNet. Световая отдача светодиодного модуля, состоящего из синтезируемого люминофора и синего светодиода X10, измерялась на оптической сфере Gamma Scientific с использованием программы SpectralSuite 3.0. Для этого полученный светодиодный модуль помещали в сферу, и при регистрации спектров люминесценции считалась световая отдача.

3. Результаты и обсуждение

Замещение фторида свинца на фторид алюминия позволяет плавно варьировать показатель преломления (Рис. 1). Это связано с более высокой удельной рефракцией ионов свинца по сравнению с ионами алюминия. Из Рис. 1 видно, что увеличение количества фторида алюминия приводит к росту показателя преломления от 1.82 до 2.08. Изменяя соотношение алюминий-свинец можно добиться полного совпадения показателей преломления кристаллического люминофора АИГ: Ce^{3+} и матрицы стекла. В нашем случае показатель преломления стекла 1.83, совпадающий с показателем преломления АИГ: Ce^{3+} , достигается при содержании фторида алюминия порядка 5 мол. %.

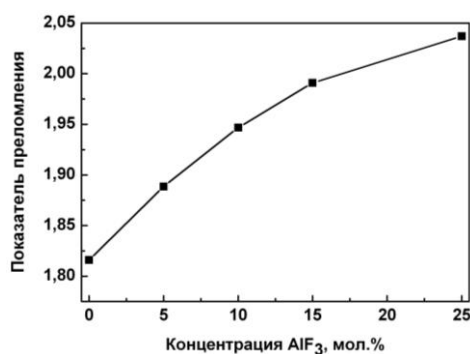


Рис. 1. Зависимость показателя преломления стекла от содержания AlF_3 .

Одним из требований, предъявляемых к стеклянной фритте, является отсутствие химического взаимодействия компонентов стекла с порошком кристаллического люминофора АИГ: Ce^{3+} при спекании. Это связано с тем, что широкая полоса люминесценции церия в желто-зеленой области принадлежит переходу $5d - 4f$, и ее интенсивность сильно зависит от окружающей структуры. Церий, находящийся в структуре граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) обладает одной из наиболее эффективных полос люминесценции, и модификация структуры граната приводит к уменьшению

интенсивности люминесценции. Для того чтобы выяснить, не нарушается ли при взаимодействии кристаллическая структура граната, образец композита «люминофор в стекле» был исследован методом рентгенофазового анализа. Для сравнения был добавлен спектр исходного порошка АИГ:Ce³⁺ (Рис. 2). На рентгенограмме видно, что положение пиков в для исходного порошка и спеченного в композит совпадают, что свидетельствует о присутствии одинаковой кристаллической фазы Y₃Al₅O₁₂. Разница же в интенсивности пиков свидетельствует о различном объеме кристаллической фазы в образцах.

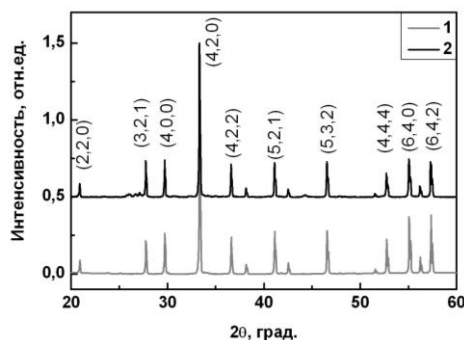


Рис. 2. Рентгенограмма порошка кристалла Y₃Al₅O₁₂:Ce (1) и композита «люминофор в стекле» (2).

Сравним спектры возбуждения (Рис. 3а) и люминесценции (Рис. 3б) исходного порошка кристалла АИГ:Ce³⁺ со спектрами АИГ:Ce³⁺ в различных матрицах: коммерческом силиконе и разработанном свинцово-силикатном стекле.

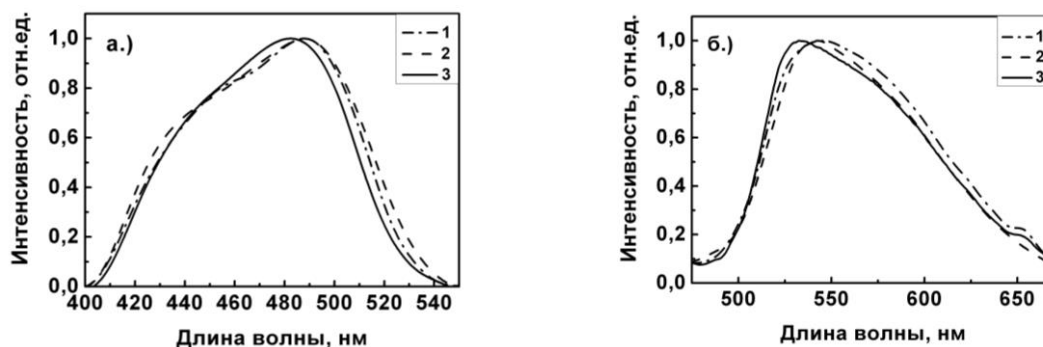


Рис. 3. Спектр возбуждения (а) и люминесценции (б) исходного порошка АИГ:Ce³⁺ (1), композита «люминофор в стекле» (2), «люминофор в полимере» (3).

На Рис. 3 видно, что форма спектров практически не изменяется от состава буферного связующего материала. Эти результаты свидетельствуют о том, что значительного взаимодействия стекла и кристаллической фазы при спекании не происходит.

Следующим этапом работы явилось тестирование светодиода с композитом «люминофор в стекле». На Рис. 4 показан интегральный спектр излучения, состоящий из синей полосы излучения гетероструктуры InGaN и широкой полосы трехвалентного церия в зелено-желтой области спектра. На основании интегрального спектра при помощи программного обеспечения SpectraWiz была определена цветовая температура, эффективность преобразования излучения из синего в желто-зеленое и световая отдача всего устройства. Созданный пробный светодиод излучает белый свет с цветовой температурой 4370 К, световая отдача составила 58 лм/Вт. Для сравнения отметим, что

значение световой отдачи для традиционных светодиодов с люминофором, внедренным в силикон, составляет порядка 85 лм/Вт при соизмеримой цветовой температуре [8].

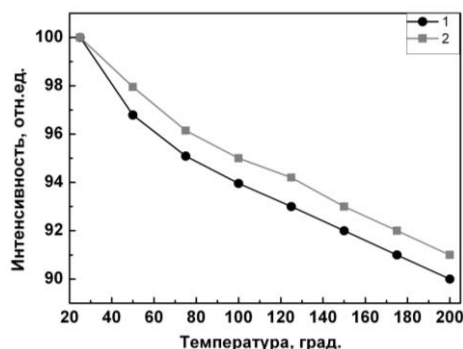


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции от температуры для «люминофора в силиконе» (1) и композита «люминофор в стекле» (2).

4. Выводы

Для использования в белых светодиодах разработан композит «люминофор в стекле» на основе высокопреломляющей свинцово-силикатной стеклообразной матрицы. Оптимизировано соотношение оксидов и фторидов свинца и их суммарная концентрация (45 мол.%), с целью выравнивания показателя преломления стеклообразной матрицы и кристаллического порошка АИГ:Се³⁺ для уменьшения светорассеяния на границе двух фаз «стекло-кристалл». На основе разработанного композита «люминофор в стекле» создан макет белого светодиода, обладающего значениями световой отдачи 58 лм/Вт и цветовой температуры 4370 К.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке, выделяемой на реализацию программы развития международных научных лабораторий Университета ИТМО в соответствии с пунктом «Правил распределения и предоставления субсидий на государственную поддержку ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров».

Литература

- [1] Ф. Шуберт, *Светодиоды* (Физматлит, Москва, 2008).
- [2] <http://www.silicone.jp/e/products/type/oil/index.shtml>.
- [3] S. Tanabe, S. Fujita, A. Sakamoto, S. Yamamoto // *Ceramic Transactions* **173** (2006) 19.
- [4] S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe // *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **14(5)** (1954) 1387.
- [5] S. Nishiura, S. Tanabe // *Journal of the Ceramic Society of Japan* **116(1358)** (2008) 1096.
- [6] C.C. Tsai, W.C. Chen, J.K. Chang, Y.L. Chen, J.H. Chen, Y.C. Hsu, W.H. Cheng // *Journal of Display Technology* **6** (2013) 427.
- [7] M.N. Tsvetkova, V.G. Korsakov, M.M. Sychev, B.V. Chernovets, G.V. Itkinson // *Journal of Optical Technology* **78(6)** (2011) 403.
- [8] C.C. Tsai, C.H. Chung, J. Wang, W.C. Cheng, M.H. Chen, J.S. Liou, J.K. Chang, Y.C. Hsu, S.C. Huang, C.W. Lee, H.L. Hu, S.B. Huang, J.H. Kuang, W.H. Cheng, In: *Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* (Las Vegas, Nevada, 2010).
- [9] C.C. Tsai, J.S. Liou, W.C. Cheng, C.H. Chung, M.H. Chen, J. Wang, W.H. Cheng, In: *Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* (Lake Buena Vista, Florida, 2011).
- [10] Y.I. Kwon Lee, Jin Seok Lee, Jong Heo, Won Bin Im, Woon Jin Chung // *Optics Letters*

37(15) (2012) 3276.

[11] S.C. Allen, A.J. Steckl // *Applied Physics Letters* **92** (2008) 143309.

[12] A. Setlur // *The Electrochemical Society Interface* **16(4)** (2009) 32.

INORGANIC COMPOSITE «PHOSPHOR IN GLASS» BASED ON HIGHLY REFRACTIVE LED-SILICATE MATRIX FOR WHITE LEDs

V.A. Aseev¹, J.V. Tuzova¹, A.Y. Bibik^{1*}, E.V. Kolobkova¹, Y.A. Nekrasova¹,
N.V. Nikonorov¹, M.A. Shvaleva¹, A.E. Romanov^{1,2,3}, V.E. Bougrov¹

¹ITMO University, Kronverkskiy av. 49, St. Petersburg, 197101, Russia

²Institute of Physics, University of Tartu, Ravila 14c, Tartu, 50411, Estonia

³Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Polytechnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021, Russia

*e-mail: Anastasiya.bibik@list.ru

Abstract. Composite “phosphor-in-glass” based on high refractive index lead-silicate glass and YAG:Ce powder has been developed and synthesized. Glass composition optimization in the order to reduce scattering at glass/phosphor interfaces has been performed. Samples of composite light-converting materials for white LEDs were prepared by sintering glass powders and phosphor at 600 °C. Spectral, luminescent and structural properties of the obtained composites have been investigated. White LEDs based on the composite glass phosphor materials obtained have been tested. The color temperature of the probe LED was found to be 4370 K with the luminous efficacy 58 lm/W.

References

- [1] E.F. Schubert, *Light-Emitted-Diodes* (Cambridge University Press, Cambridge, US, 2006).
- [2] <http://www.silicone.jp/e/products/type/oil/index.shtml>.
- [3] S. Tanabe, S. Fujita, A. Sakamoto, S. Yamamoto // *Ceramic Transactions* **173** (2006) 19.
- [4] S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe // *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **14(5)** (1954) 1387.
- [5] S. Nishiura, S. Tanabe // *Journal of the Ceramic Society of Japan* **116(1358)** (2008) 1096.
- [6] C.C. Tsai, W.C. Chen, J.K. Chang, Y.L. Chen, J.H. Chen, Y.C. Hsu, W.H. Cheng // *Journal of Display Technology* **6** (2013) 427.
- [7] M.N. Tsvetkova, V.G. Korsakov, M.M. Sychev, B.V. Chernovets, G.V. Itkinson // *Journal of Optical Technology* **78(6)** (2011) 403.
- [8] C.C. Tsai, C.H. Chung, J. Wang, W.C. Cheng, M.H. Chen, J.S. Liou, J.K. Chang, Y.C. Hsu, S.C. Huang, C.W. Lee, H.L. Hu, S.B. Huang, J.H. Kuang, W.H. Cheng, In: *Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* (Las Vegas, Nevada, 2010).
- [9] C.C. Tsai, J.S. Liou, W.C. Cheng, C.H. Chung, M.H. Chen, J. Wang, W.H. Cheng, In: *Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* (Lake Buena Vista, Florida, 2011).
- [10] Y.I. Kwon Lee, Jin Seok Lee, Jong Heo, Won Bin Im, Woon Jin Chung // *Optics Letters* **37(15)** (2012) 3276.
- [11] S.C. Allen, A.J. Steckl // *Applied Physics Letters* **92** (2008) 143309.
- [12] A. Setlur // *The Electrochemical Society Interface* **16(4)** (2009) 32.