

УДК 53.082.52

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ

© В. С. Абрамов<sup>1</sup>, С. Г. Никифоров<sup>1</sup>, Н. П. Сошин<sup>2</sup>

*Статья поступила 14 августа 2014 г.*

Описаны результаты исследования характеристик, разработка новых составов люминофоров для производства светоизлучающих диодов белого цвета свечения. Спектральный метод исследования был положен в основу создания лабораторной установки для изучения свойств люминофоров и получения наиболее эффективного их состава с точки зрения излучательной способности в системе гетероструктура синего цвета свечения — люминофорное покрытие. Предложенная методика и инструмент для ее реализации раскрыты на примере подбора оптимального сочетания материалов люминофора и спектрального состава свечения полупроводникового кристалла. Описаны принципы формирования максимально эффективных составов люминофоров, разработанных с помощью указанной методики, технологические особенности их изготовления и примеры установки составов промышленного назначения.

**Ключевые слова:** люминофорное покрытие; световой поток; светодиод; световая эффективность; гетероструктура; спектр излучения.

В настоящее время все больше внимания уделяется созданию и совершенствованию энергоэффективных источников света. Одними из наиболее распространенных в современной светотехнике являются полупроводниковые излучающие нитридные гетероструктуры и построенные на их основе светодиоды различного назначения, применяемые в архитектуре, информатике, дизайне, дорожном освещении. Высокая эффективность полупроводниковых источников света позволяет широко использовать их также и в освещении, где требуется широкий спектр излучения для обеспечения комфортной световой среды. Тем не менее наиболее технологичным, гибким и в то же время недорогим является преобразование исходного излучения синего цвета в белый с помощью люминофорного покрытия излучающего гетеропереходного кристалла. Принцип такого преобразования следующий: при покрытии светоизлучающего нитридно-галлиевого-индиевого гетероперехода InGaN от синего до ультрафиолетового спектра частот, возбуждающего в люминофоре эффект люминесценции со стоковым сдвигом, часть которого, отразившаяся от зерен с веществом люминофора, совместно с люминесцентным свечением ярко-желтого цвета создает на выходе люминофора суммарное свечение, общая цветность которого находится в области белого или тепло-белого оттенка. Однако отдельным остается вопрос получения качественного люминофора, который имел бы незначительные потери на преобразование и максимально широкий спектр излучения, обеспечивающий высокий индекс цветопередачи [1]. К этой проблеме необ-

ходимо отнести и нахождение оптимального соотношения состава люминофора, исходного синего спектра излучающего кристалла и способа (толщины) нанесения на поверхность последнего. Кроме этого, стоит добавить значительное влияние на результат работы указанной системы кристалл-люминофор вторичных оптических элементов светодиода, формирующих заданное пространственное распределение силы света. Подобные задачи стоят перед каждым производителем светодиодов, однако в большинстве случаев они решаются довольно прямолинейно, а результат выглядит как неэффективное использование энергии исходного излучения, сопровождающееся большим разбросом колориметрических и фотометрических характеристик светодиодов, а также повышенной деградацией их параметров в процессе наработки.

Для решения подобных производственных и научных проблем в настоящей работе описан принципиально новый и наиболее точный вариант исследования существующих и разработки новых составов люминофоров, использующих стоковый сдвиг при люминесценции, а также нахождения наиболее эффективного сочетания параметров оптико-энергетической системы излучения кристалл — люминофор.

*Установка для исследований и оптимизации характеристик излучения для поиска необходимых составов люминофоров.* Для реализации метода с использованием измерений спектральных распределений излучения образцов кристаллов и люминофоров была разработана и изготовлена измерительная установка (рис. 1). Следует отметить, что существенные проблемы в создании однородно излучающего (по параметрам цветности) покрытого люминофором кри-

<sup>1</sup> ООО «Архилайт», Москва, Россия; e-mail: sergnik71@mail.ru

<sup>2</sup> НПК «Люминофор», Фрязино, Московской обл., Россия.

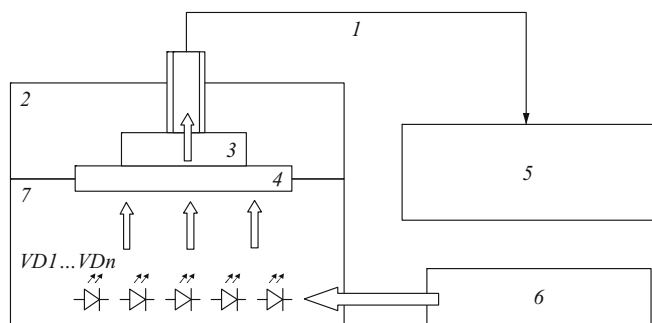


Рис. 1. Схема установки для спектральных исследований люминофоров

сталла заключаются в значительной неравномерности плотности потока излучения по площади излучающей поверхности. Однако, как оказалось в ходе исследования, эта причина не является доминирующей при констатации факта большой зависимости координат цветности (коррелированной цветовой температуры) от угла наблюдения излучателя такой системы. Здесь наиболее важна равномерность слоя покрытия кристалла. Поэтому, учитывая производственный опыт по способам, качеству и технологичности исполнения нанесения люминофорного покрытия на излучающие кристаллы, авторы пришли к выводу о том, что наиболее корректно проводить исследования излучающих и поглощающих свойств люминофоров со стоксовым сдвигом в проходящем излучении, форма которого имеет ламбертовское распределение потока. Поэтому функциональной основой установки является плоская поверхность, формирующая одинаковую энергетическую яркость по всем направлениям и излучающая свет, сила которого изменяется по закону косинуса:

$$I = I_0 \cos \varphi, \quad (1)$$

где  $I_0$  — осевая сила света.

Диффузионная пластина 4 изготовлена из оптического материала, диапазон пропускания которого составляет 300 – 800 нм. На некотором расстоянии от нее расположены светодиоды, также имеющие равномерную пространственную диаграмму распределения силы света, а поэтому максимально одинаково освещающие ее нижнюю поверхность. Таким образом, диффузионная пластина по отношению к спектрофотометру 5 является вторичным источником с пространственной диаграммой распределения силы света, описанной выражением (1). Светодиоды  $VD1 \dots V Dn$  построены на основе излучающих гетероструктур  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , ширина запрещенной зоны которых различна и такова, что результирующее их излучение находится в пределах 400 – 480 нм (фиолетово-синий цвет свечения). Их спектральные характеристики подобраны так, чтобы с одной стороны (при свечении всех одновременно) суммарный спектр имел бы максимально равномерное заполнение составляющими, а с другой стороны (при условии раздельного включения) был бы обеспечен достаточно пропорциональный шаг спектров типичных промышленных излучающих кристаллов, в составе с которыми в дальнейшем будет работать потенциально разрабатываемый состав люминофора (рис. 2). Светодиодами управляет блок коммутации 6 (см рис. 1). Он позволяет оперативно формировать любую комбинацию спектрального состава излучения в указанном диапазоне и таким образом опытным путем выявлять оптимально эффективное отношение составляющих компонентов люминофора и опорного источника.

Светодиоды используются в режиме прямого тока через гетеропереход меньшего, чем номинальный, для обеспечения высокой долговременной стабильности их параметров при использовании установки. Это касается не только их спектральных характеристик, но и абсолютной мощности излучения, поскольку измерения результирующего переизлученного сигнала люминофора в проходящем свете ведутся спектро-

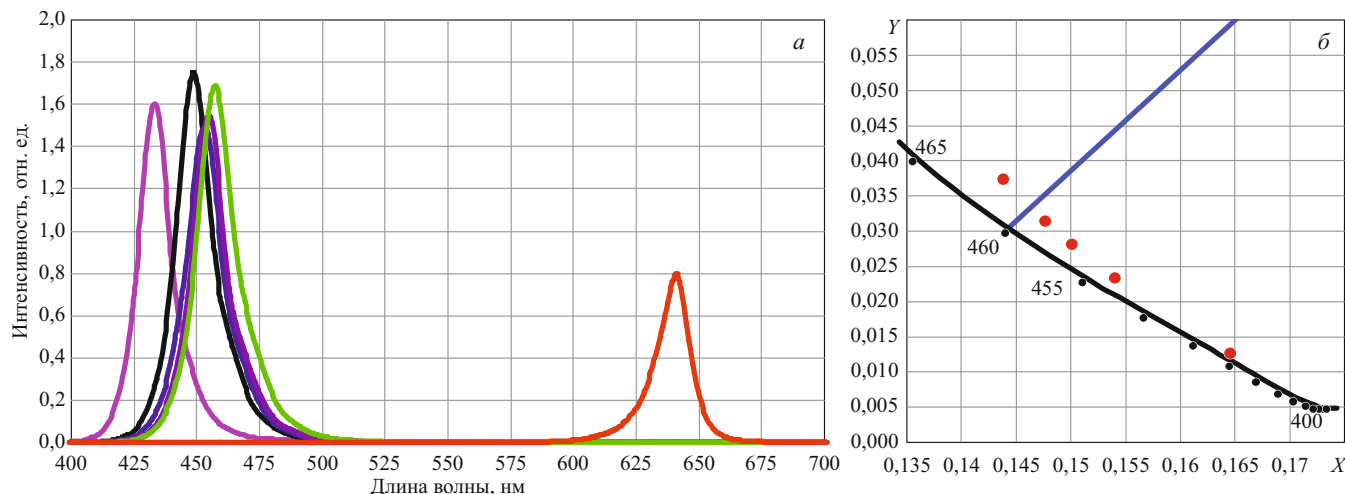


Рис. 2. Спектры исходных светодиодов (а) и положение координат цветности синих светодиодов на равноконтрастном графике МКО-31 (б)

фотометром 5 типа Spexord S-600, регистрирующем относительное значение спектрального распределения плотности энергетической яркости вторичного источника — диффузионной пластины. Для исследований динамических характеристик системы кристалл — люминофор имеется возможность изменения прямого тока через светодиоды и соответственно спектра и энергии возбуждения исследуемого люминофора. Между световодом 1 и пластиной 4 расположена полость 3 для геля субстанции с распределенными в ней зернами люминофора. Эта ниша имеет размер, идентичный размеру приготавливаемой заранее «таблетки» с дисперсионной взвесью исследуемого люминофора в кремнийорганическом двухкомпонентном геле, оптическая плотность которого максимально близка к этому же параметру материала диффузионной пластины 4 и оптического входа световода. Это условие крайне важно для исключения из оптической схемы измерения искажений в виде отражений, аберраций или преломлений проходящего сигнала, возникающих на разделах оптических сред. Поскольку гель имеет желеобразную консистенцию, то при плотно опущенной верхней части корпуса 2 прилегает к верху пластины 4 и входу световода 1 без воздушных зазоров, обеспечивая согласованный оптический тракт. Следует отметить, что среди светодиодов сине-фиолетового цвета свечения, подсвечивающих пластину 4, имеется светодиод с максимумом спектра в области 650 нм (красная область) и полушириной около 15 нм (см. рис. 2, а). Подобный прибор необходим для оценки прохождения, рассеяния или безызлучательного поглощения, не взаимодействующего с материалом люминофора синего излучения. Указанный спектр был выбран из соображений нейтральности по отношению к люминофору, когда энергии его квантов недостаточно для возбуждения люминесценции. Практика показала, что несмотря на существенную разницу в максимальной длине волны красного (650 нм) и синего (около 450 нм) излучений параметры рассеивания и отражения частицами люминофора, размер которых существенно больше длины волны света и составляет от 3 до 15 мкм, практически одинаковы, поэтому можно считать поведение сигнала с  $\lambda = 650$  нм показательным.

*Методика проведения экспериментов.* Исследования характеристик люминофоров в каждом конкретном случае состоит из калибровочных измерений и непосредственно измерений спектрального распределения их образцов. Для полной корректности и обеспечения заданной точности перед началом исследований изготавливается ряд образцов — гелевых «таблеток» с различными составами люминофора, необходимыми для изучения, а также «таблетка» из геля той же партии, но без люминофора.

Сначала определяются спектральное распределение суммарного излучения всех одновременно включенных светодиодов с незаполненной (пустой) по-

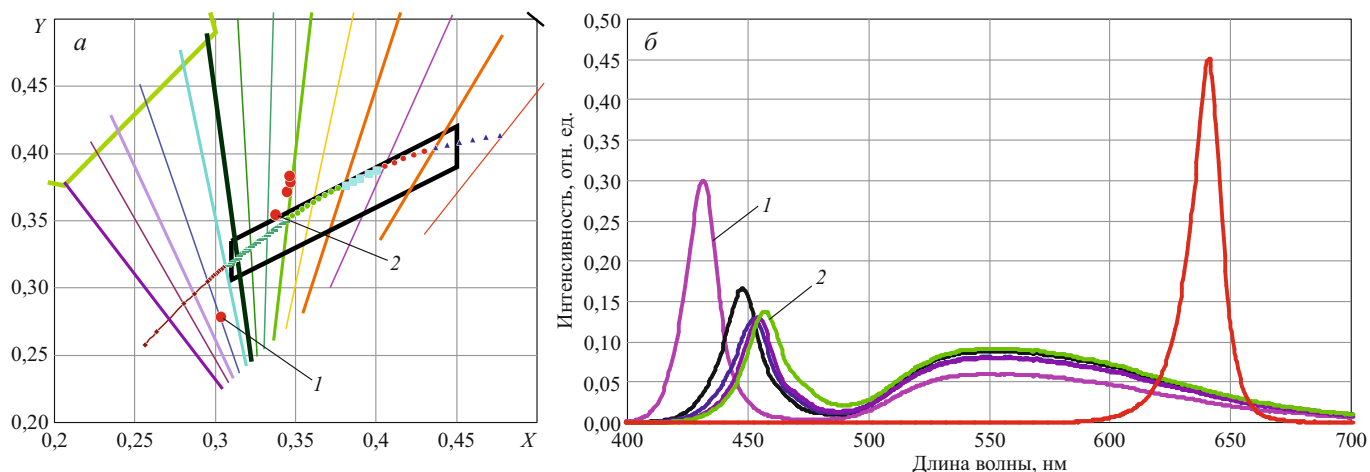
лостью 4 (см. рис. 1). Затем измерения повторяются, но с заложенной в полость 4 «таблеткой» без люминофора. При сравнении результатов оцениваются изменения в характере прохождения излучения в оптическом тракте гелем конкретной партии, чтобы впоследствии учесть их при разделении спектра люминофора и смеси с исходным синим. Следующий этап — измерение эталонного образца. Энергетические параметры эталонного образца заранее известны (измерены с помощью гониофотометрической установки [2]) при всех типах используемых в установке спектров исходных синих. На данном этапе его измерение в тракте описываемой спектральной установки необходимо для последующей абсолютизации уровней интенсивности излучения исследуемых образцов. Измеренные спектральные характеристики представлены на рис. 3. Можно заметить, что доля прошедшего синего излучения и доля возбуждающего люминофор и переизлученного в желто-зеленой области спектра значительно отличаются в зависимости от длины волны исходного синего спектра. По такому принципу и будет найден оптимальный состав люминофора и его сочетание с определенным опорным спектром излучения гетероперехода, когда достигается заданная цветность результирующего белого излучения и при этом обеспечивается максимальная световая эффективность люминесценции. Из рис. 3, а видно также, что наиболее коротковолновый спектр (1 — порядка 430 нм в максимуме) возбуждает наименьшую люминесценцию: прошедшая доля исходного синего непропорционально велика по сравнению с желто-зеленой областью и соответствующие координаты цветности (см. рис. 3, б) подтверждают высокое значение коррелированной цветовой температуры (КЦТ).

В то же время линия 2 имеет существенно более сбалансированные доли и практически самую большую световую эффективность (энергию результирующего излучения по отношению к исходному). Имея в виду полученные ранее абсолютные значения энергии излучения при различных показанных на рис. 3 вариантах, можно достаточно просто определить спектральное распределение мощности излучения исследуемых (неизвестных) образцов:

$$\Phi(\lambda) = E(\lambda)S(\lambda)d\lambda, \quad (2)$$

где  $E(\lambda)$  — спектральное распределение мощности излучения эталонного источника;  $S(\lambda)$  — относительное спектральное распределение плотности энергетической яркости исследуемого излучения.

Таким образом, получены результаты спектральных измерений исследуемых образцов люминофоров. Как отмечалось, заготовленные ранее «таблетки» с гелем-люминофорной смесью поочередно освещались различными светодиодами и в этот момент происходило измерение спектра излучения, затем все результаты сводили в один график и анализировали



**Рис. 3.** Результирующее излучение эталонного люминофора для различных исходных спектров синего: *a* — положение координат цветности спектров (кроме красного) на равноконтрастном графике МКО-31; *б* — соответствующие спектры излучения [1, 2 — координаты цветности на диаграмме (*a*) и соответствующие им спектры (*б*)]

расчеты абсолютных величин мощности излучения [2]:

$$\Phi = \int_{360}^{830} E(\lambda)S(\lambda)d\lambda. \quad (2)$$

Важным преимуществом предложенного прибора и методики измерения является одновременная оптимизация композиции из гетероперехода и слоя люминофора по их спектральному соответствию.

*Синтез люминофоров на основе алюминатов со структурой граната.* В осветительных полупроводниковых приборах в качестве неорганических люминофоров преимущественно используются гранатные фотолюминофоры, которые на основе синтетических редкоземельных гранатов с общей формулой  $(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  имеют кубическую структуру и принадлежат к точечной группе  $1a3d$ . В элементарную ячейку соединения входят восемь формульных единиц, что составляет 160 атомов; при этом катионную подрешетку составляют ионы редкоземельных элементов, таких как  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ce}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Dy}$ , тогда как анионную подрешетку образуют различные структурные элементы: октаэдры  $\text{AlO}_6$  (координационное число  $\text{КЧ} = 6$ ) и тетраэдры  $\text{AlO}_4$  ( $\text{КЧ} = 4$ ). Кристаллическая структура катионной подрешетки включает крупноразмерные редкоземельные ионы, координационное число которых  $\text{КЧ} = 8$ . Объем элементарной ячейки синтетического граната с параметром  $a = 12,01 \text{ \AA}$  превышает  $V = 1730 \text{ \AA}^3$ , что является достаточно высоким значением, тогда как объем образующих ячейку 160 ионов не превышает  $V_{\text{и}} = 300 \text{ \AA}^3$ , что позволяет при достаточно низких температурах проводить диффузионные процессы.

Синтетический редкоземельный гранат в отличие от природного кальциево-железного минерала был впервые получен в середине XX века [5] и нашел важное применение первоначально в качестве лазерного

монокристаллического квантрона, а затем благодаря исследованиям голландского исследователя Г. Бляссе [6] — в качестве самого эффективного катодолуминофора с активацией ионом церия для электронно-лучевых приборов бегущего пучка.

С конца 90-х годов порошок фотолуминофор на основе ИАГ:Се благодаря исследованиям С. Накамура [7] стал применяться в бинарных белых светодиодах, где интегральное белое свечение синтезировалось по закону дополнительных цветов И. Ньютона из первичного синего свечения нитридного гетероперехода  $\text{InGaN}$  и вторичной желтого цвета фотолуминесценции алюминатного граната. Общее уравнение для получаемого интегрального белого цвета

$$W = 0,2B_1 + 0,68Y_1 + 0,12R$$

указывает на наличие в смеси не только синего и желтого свечения, но и малой доли красного.

Со времени первого исследования [5] известны различные варианты синтеза порошковых алюминатных фотолуминофоров:

твердофазное спекание из крупнодисперсных оксидных прекурсоров ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в слабо восстановительной атмосфере;

методом сжигания нитратных редкоземельных солей и алюминия совместно с органическим топливом [4];

двухстадийным вариантом синтеза с первичным осаждением смеси гидроксидов либо оксалатов, которые в процессе второй стадии термализуются в соединениях со структурой граната;

с использованием эмульсионных микрореакторов, когда сразу же образуются алюмогранаты, которые впоследствии прокаливаются при температурах  $1100 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Детальный анализ продуктов, синтезируемых по указанным методам, показал на их фазовую неоднородность, наличие несгоревших остатков органиче-

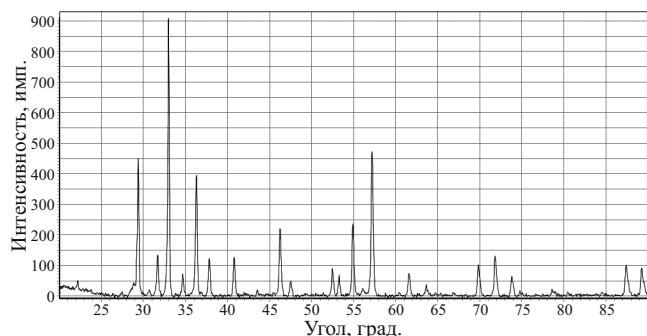
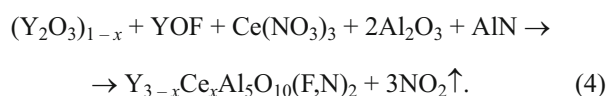


Рис. 4. Рентгенограмма полученного люминофорного продукта

ского топлива, окрашивающих зерна люминофоров, широкую полидисперсность зерен. Действительно, в продукте твердофазного синтеза из крупных прекурсоров параллельно с  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  образовывались моноалюминаты типа  $YAlO_3$  и полиалюминаты  $Y_2Al_4O_9$ , которые при активации церием излучают в коротковолновой (синей и голубой) областях спектра, тем самым снижая полную эффективность излучающего желтое свечение материала.

Эти данные при тщательном системном анализе позволили предложить новый вариант технологии синтеза, в котором в качестве прекурсоров используются наноксиды ( $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) в расплавной среде оксифторидов, поверхностное давление которых сплавливает нанозерна оксидов. С превращением их в синтетический гранат одновременно в состав шихты для зарядовой компенсации диффундировавших в решетку одновалентных ионов в расплав вводятся нитриды, например  $AlN$ , имеющие в составе трехвалентный ион азота  $N^{3-}$ , в результате чего общее уравнение реакции записывается в виде



Из рентгенограммы (рис. 4) следует, что среди продуктов присутствует только кристаллическая фаза алюмограната, активированного церием. Узкие полосы рентгенограммы указывают на высокую фазовую однородность продукта, а также на полное отсутствие в нем промежуточных фаз моноалюмината  $YAlO_3$  и дииттрата  $Y_2Al_4O_9$ . На рентгенограмме отсутствуют характерные рефлексы для этих фаз при углах  $2\theta \approx 25$  и  $40^\circ$ . Высокое качество синтезируемого продукта следует также из анализа микрофотографии зерна (рис. 5), в котором четко просчитываются все грани этого объемного образования, имеющего минералогическое наименование — тетрагонтриоктаэдр.

Для продукта, получаемого в процессе реакции (4), излучение имеет спектральный максимум с  $\lambda = 535$  нм с полушириной  $\lambda = 120$  нм. Этот спектр представлен на рис. 6.

В соответствии со спектроскопическими принципами полуширина спектра излучения определяется:

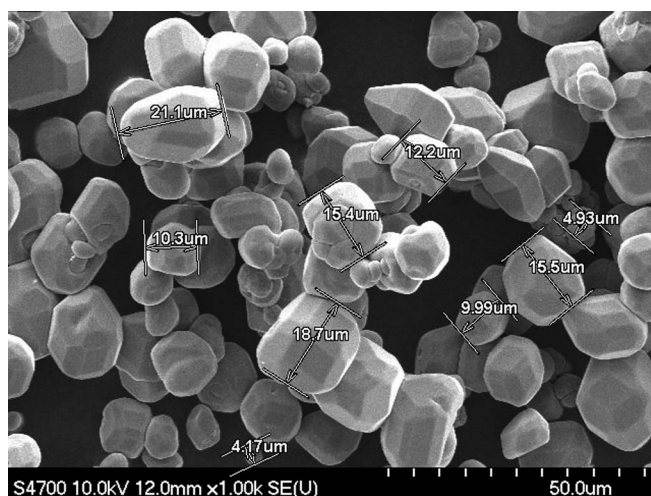


Рис. 5. Микрофотография зерен люминофора

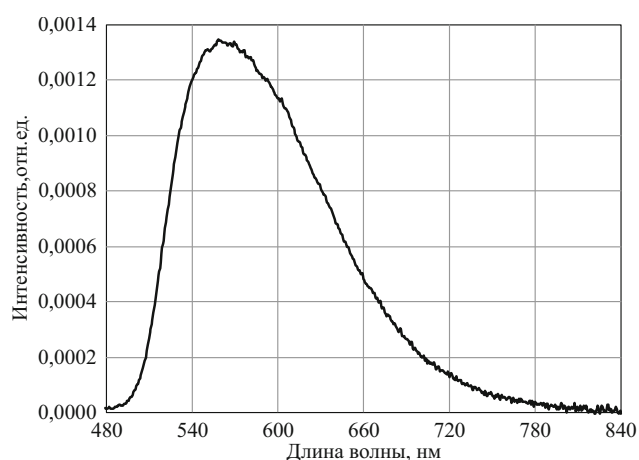


Рис. 6. Относительное спектральное распределение полученного люминофора

концентрацией активирующих центров в матрице фотолюминофора (ФЛ);

наличием антиструктурных дефектов в анионной подрешетке, образованных путем изовалентной замены ионов  $Al^{3+}$  на  $Y^{3+}$  в октаэдрических узлах с КЧ = 6; введенными в октаэдрические позиции крупно-размерных ионов, таких как Ga, Jn, Sc, вместо малогабаритного иона Al;

изовалентными разноразмерными ионами Lu, Yb, Tb, La, образующими с иттриевой матрицей твердые гомогенные растворы.

По стандартной технологии были синтезированы образцы с введением вместо оксифторида YOF оксигалогенидов типа YOCl и YOBr при их концентрации 0,1 М. При этом фиксировались такие параметры образцов, как параметр кристаллической решетки, положение спектрального максимума и его полуширина, интенсивность излучения и величина коррелированной цветовой температуры (КЦТ). Результаты измерений представлены в таблице.

Показательно, что введение оксифторида YOF в состав шихты для синтеза граната сопровождается уменьшением полуширины излучения с одновременным увеличением яркости свечения и значения КЦТ. В случае введения в шихту оксихлорида YOCl параметр решетки возрастает с приростом полуширины спектра и снижением величины КЦТ; концентрация ионов галогенида контролировалась в конечном продукте стандартными микроаналитическими методиками с использованием галогенселективных электродов с точностью 0,005 %.

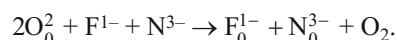
Если же в состав фотолуминофора вводятся оксидбромиды, то параллельно с приростом полуширины возрастает яркость свечения вследствие роста спектральной световой эффективности (люмен-эквивалента) излучения с положением спектрального максимума при  $\lambda = 550$  нм. Исходя из кристаллохимических закономерностей, замещение части ионов кислорода  $O^{2-}$  возможно только в структурных тетраэдрах  $[AlO_4]$ , тогда как создание октаэдров  $AlO_6$  с замещением кислорода на галогены и азот маловероятно. В тетраэдрах  $[AlO_4]$  замещение возможно по двум различным механизмам: гомовалентному и гетеровалентному. По первому механизму ион кислорода  $O_0^2$  взаимодействует с активным сероводородом  $O_0^2 + H_2S \rightarrow S_0^{2-} + H_2O$ . Строение элемента  $[AlO_3S_0]$  благодаря вхождению в него иона  $S^{2-}$  с ионным радиусом  $r_s = 1,72$  Å, превышающим примерно на 20 % размер иона кислорода  $O^{2-}$  при координационном числе КЧ = 6, должно отличаться от равносторонней треугольной пирамиды, каким является исходный структурный тетраэдр  $[AlO_4]$ . Замещение кислорода на ион серы при этом сопровождается увеличением расстояния между центроидным ионом  $Al^{3+}$  и крупногабаритным ионом  $S^{2-}$ . В результате перестройки вследствие увеличения расстояний равносторонняя пирамида превращается в неравностороннюю. Вследствие крупноформатности иона  $S^{2-}$  серный узел стерически не принимает участия в координации остовых катионов, таких как  $Y^{3+}$  или  $Gd^{3+}$ . Несколько более лучшие геометрические соотношения в координации  $[AlO_3S_1]$  будут наблюдаться только для иона  $Ce^{3+}$  с увеличенным по отношению к иону иттрия Y ионным радиусом  $r_{Ce} = 1,22$  Å. Еще одним следствием введения  $S^{2-}$  в тетраэдры {104} должно быть изменение равноосной симметрии электростатического поля вокруг активирующих ионов церия. Следовательно, это раз-

личие должно сопровождаться появлением асимметрии спектральной кривой излучения. Для изотропного по электростатическому полю осциллятора, подобного иону  $Ce^{3+}$ , спектральная кривая должна соответствовать симметричной форме Гауссиана, у которого обе части под кривой свечения имеют равные площади. Одновременно в материалах с вводимым ионом серы должен происходить длинноволновый сдвиг положения спектрального максимума вследствие уменьшения градиента силового электростатического поля вокруг иона активатора.

Анализ левой и правой частей спектра излучения (см. рис. 6) указывает на их асимметрию, при этом на длинноволновое излучение приходится более 54 % общей площади спектра. Подобная асимметрия также связана с различием в расстояниях между ионами  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$  около  $\sim 1,1$  Å, тогда как введение  $S^{2-}$  увеличивает междуионное расстояние до  $1,3$  Å, что должно сопровождаться существенным уменьшением силы электростатического поля и, очевидно, повышением неравномерности силового электростатического поля.

На рис. 6 четко прослеживается длинноволновая асимметрия спектра фотолуминофора, в котором концентрация иона  $[S^{2-}]$  составляет 0,15 % масс. Для подтверждения экспериментального факта изменения спектра  $Ce^{3+}$  Фл, связанного с сернистым замещением ионов кислорода, начата серия экспериментов по введению в тетраэдры  $[AlO_4]$  ионов  $Se^{2-}$  и  $Te^{2+}$ .

Рассмотрим изменения, которые могут происходить в тетраэдрах  $[AlO_3F]$ , т.е. при замещении одного иона  $O^{2-}$  на ион фтора с меньшим ионным радиусом  $r = 1,33$  Å. Однако подобное замещение не может происходить по гомовалентной схеме. При этом используется схема



В соответствии с этой схемой равносторонний треугольник в основании тетраэдра должен трансформироваться в разносторонний. Изменяется полностью симметрия тетраэдра  $[AlO_4]$  при том, что расстояние AlF близко  $0,95$  Å, тогда как расстояние от  $Al^{3+}$  до  $N^{3-}$  увеличивается до  $1,15$  Å. Геометрическая несимметрия расстояний накладывается на зарядовую асимметрию, так как эффективные заряды фтор-иона и иона азота отличаются от заряда  $O^{2+}$  на  $\pm 1$ .

При больших концентрациях фторида в основе фотолуминофора параметр кристаллической решетки

Результаты измерений параметров образцов люминофоров различного состава

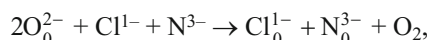
Состав фотолуминофора	Параметр решетки $a$ , Å	Положение максимума, нм	Относительная яркость, %	КЦТ, К	$\Delta$ , нм
$Y_{2,91}Ce_{0,09}Al_5O_{12}$	12,001	535	100	5500	120
$Y_{2,91}Ce_{0,09}Al_5O_{11,9}(F_{0,1},N)_3$	11,99	532	101	6000	116
$Y_{2,91}Ce_{0,09}Al_5O_{11,9}(Cl_{0,1},N)_3$	12,02	540	103	5100	122
$Y_{2,91}Ce_{0,09}Al_5O_{11,94}(Br,N)_{0,3}$	12,06	550	106	4600	124
$Y_{2,91}Ce_{0,09}Al_5O_{11,96}(F,P)_{0,02}$	12,01	542	103	4800	128

уменьшается до 11,98 Å, что должно приводить к следующим экспериментальным последствиям:

- увеличению яркости свечения Фл;
- коротковолновому смещению положения спектрального максимума излучения Фл;
- уменьшению полуширины спектра излучения.

Эти предположенные последствия экспериментально наблюдаются на образце № 1 (рис. 7).

Замещение одного из ионов  $O^{2-}$  на крупноразмерные галогены, такие как  $Cl^{1-}$  ион и  $Br^{1-}$  ион, также реализуется по гетеровалентной схеме



которая должна сопровождаться полным нарушением изотропности в геометрии чисто кислородного тетраэдра при переходе его в  $[AlO_2Cl_1N_1]$  или в  $[AlO_2Br_1N_1]$ . Неравенство в размерах между  $Cl^{1-}$  и  $O^{2-}$ , а также  $Br^{1-}$  и  $O^{2-}$  сопровождается изменением расстояний между  $Al^{3+}$ , галогенид-ионами и ионом  $N^{3-}$ . При этом междуионные расстояния возрастают, что приводит к уменьшению электростатического поля, а следовательно, яркости свечения материала. Одновременно происходят и длинноволновые сдвиги спектральных максимумов излучения  $Se^{3+}$  в материале. Можно также предположить, что длинноволновая асимметрия спектральной кривой излучения будет больше для  $[Br, N]$  тетраэдра, чем для  $[Cl, N]$  тетраэдра.

Имеется еще одно важное спектральное проявление изменения атомного состава конституционных тетраэдров в основе  $Y_3Al_5O_{10}(Hal,N)_2$ . Асимметрия спектра, как правило, сопровождается его уширением, следовательно, большая часть видимого спектра заполняется реальным излучением Фл. Подобное уширение должно сопровождаться повышением показателя коэффициента цветовоспроизведения или показателя Ra- рендеринга. Проявление этого спектрального проявления четко фиксируется при спектральных измерениях излучающих материалов, в которых часть ионов кислорода замещена на галогенид-ионы и ионы азота.

Значительная асимметрия при замене части ионов  $O^{2-}$  на крупноформатный ион  $P^{3-}$  должна проявляться в излучении Фл. Но при введении во второй узел  $F^{1-}$ , который благодаря меньшему размеру дополнительно поляризует крупноформатный ион  $P^{3-}$ , происходит дополнительный прирост яркости свечения Фл при стабилизации его цветовой коррелированной температуры в области нейтрально белых оттенков излучения. Для материалов, в которых дополнительно введен  $P^{3-}$  ион, значительно возрастает полуширина  $\Delta = 128$  нм с одновременным увеличением индекса цветопередачи Ra на 5 – 7 %.

Таким образом, определены пути оптимизации состава и структуры люминофора, а также найдено наиболее эффективное с точки зрения внешнего кванто-

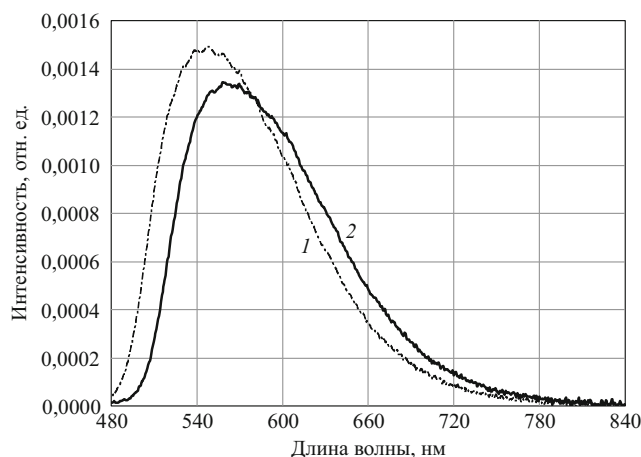


Рис. 7. Относительное спектральное распределение люминофора: с повышенной концентрацией фторида (1); показанного на рис. 5 (2)

вого выхода сочетание этих свойств со спектральным составом исходного синего излучения полупроводниковой структуры на основе  $In_xGa_{1-x}N$  [3, 4]. По экспериментальным данным можно сделать выводы о новом препаративном методе изменения спектральных особенностей излучения гранатных Фл. Введение галогенидов и элементов V группы (N, P) позволяет:

- производить коротко- и длинноволновые сдвиги спектрального максимума излучения Фл;
- изменять полуширину спектрального максимума излучения и величину показателя цветного воспроизведения; а также координаты цветности свечения;
- изменять яркость свечения Фл.

Все эти изменения проводятся при достаточно невысоких концентрациях дополнительно вводимых реагентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов В. С., Никифоров С. Г., Сушков В. П., Шишов А. В. Особенности конструирования мощных белых светодиодов / Светодиоды и лазеры. 2003. № 1, 2. С. 10 – 12.
2. Никифоров С. Г. Трудная задача измерения параметров света от светодиодов. Вопросы фотометрии и радиометрии / Полупроводниковая светотехника. 2010. № 1. С. 36 – 40.
3. Заявка на патент RU2012136803 с Приоритетом от 29.08.2012 г. Люминофор для светодиодов белого свечения. Авторы: Аникин А. П., Аникин Д. П., Социн Н. П., Большухин В. А., Личманова В. А., Звонов В. Г., Кузнецов В. В., Костюков Д. А. заявитель и патентообладатель ООО «ИНФОЛЕД» РФ. Опубл. 10.03.14. Бюл. № 7.
4. Заявка на патент 2013112375 от 19.03.2013 г. Мультилигандный нейтрально-белый фотолуминофор со структурой граната и белый светодиод на его основе. Авторы: Аникин А. П., Аникин Д. П., Социн Н. П., Большухин В. А., Личманова В. А., Звонов В. Г., Кузнецов В. В., Костюков Д. А. Заявитель и патентообладатель: ООО «ИНФОЛЕД» РФ. Опубл. 29.09.14. Бюл. № 27.
5. Jooder H. J., Keitle M. H. / Amer. Miner. 1951. Vol. 36. N 7 – 8. P. 519 – 523.
6. Blasse G. Inorganic Phosphors. — Amsterdam: Springer, 1994. P. 300.
7. Nakamura S. Blue Laser end LED. — Berlin: Springer, 1997. P. 298.