

**Д.Н. Хмиль, А.М. Камуз, П.Ф. Олексенко,  
В.Г. Камуз, Н.Г. Алексенко, О.А. Камуз**

## **ЛЮМИНОФОРЫ В БЕЛЫХ СВЕТОДИОДАХ: ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ (обзор)**

Рассмотрены способы повышения индекса цветопередачи белых светодиодов при модификации люминофоров. Детально изучены оптические, механические и тепловые свойства биндеров, которые чаще всего используются в белых светодиодах. На основе анализа литературной, патентной и рекламной информации компаний, которые изготавливают белые светодиоды, определены наиболее перспективные направления научно-исследовательских работ в области твердотельных источников света.

**Ключевые слова:** белый светодиод, спектр поглощения, люминофор.

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время интенсивно разрабатываются и исследуются энергосберегающие технологии. Во многих странах мира запрещено или будет запрещено использование ламп накаливания и низкоэффективных люминесцентных ламп [1]. С 2009 г. в Евросоюзе начал действовать план перехода на энергосберегающие технологии в целях уменьшения парникового эффекта. Поэтому с 1 сентября 2012 г. во всех странах Европы запрещена продажа любых ламп накаливания. Для замены в основном предлагаются широко распространенные компактные люминесцентные лампы с их известными недостатками: пары ртути и фосфора [2]. Одним из наиболее перспективных энергосберегающих направлений являются твердотельные источники излучения, или как их еще называют — белые светодиоды. Эта технология последнее десятилетие развивается бурными темпами. На сегодняшний день светодиоды производят более 250 компаний, среди которых ведущими являются Cree Lighting, Philips Lumileds, Nichia Corp., Osram Optosemiconductors, Toyoda Gosei, Seoul Semiconductor.

К настоящему времени эффективность белых светодиодов более чем в 10 раз превышает эффективность ламп накаливания и почти в два раза превосходит светоотдачу газоразрядных люминесцентных источников света. За подсчетами аналитиков на освещение расходуется примерно 20 % всей производимой в мире электроэнергии. Поэтому белые светодиоды, как наиболее энергосберегающие источники света, постепенно вытесняют из использования галогенные, люминесцентные и газоразрядные осветительные лампы. Это подтверждается тем, что в последние пять лет светодиодный рынок каждый год увеличивается на 4—5 % [3].

Однако сравнительно высокая стоимость белых светодиодов временно препятствует их массовому использованию в светотехнике.

### **2. СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ**

Существует три основных способа создания источников белого цвета с помощью светодиодов.

© Д.Н. Хмиль, А.М. Камуз, П.Ф. Олексенко, В.Г. Камуз, Н.Г. Алексенко,  
О.А. Камуз, 2012

1. Использование аддитивного смешения излучения красного (R), зеленого (G) и синего (B) светодиодов (RGB-светодиод) в определенных пропорциях.

2. Возбуждение ультрафиолетовым светодиодом трех люминофоров (красного, зеленого и голубого), люминесцентные излучения которых аддитивно смешиваются в определенных соотношениях.

3. Возбуждение синим светодиодом (460 нм) желто-зеленого люминофора (или зеленого и красного люминофоров).

При сравнении этих способов необходимо отметить, что белые светодиоды, изготовленные с помощью способов 2 и 3, существенно дешевле, чем светодиоды, изготовленные по способу 1 (в пересчете на единицу светового потока).

На сегодняшний день наиболее перспективными белыми светодиодами для освещения являются светодиоды, которые созданы способом 3 [4].

### 3. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА БЕЛОГО СВЕТОДИОДА НА ОСНОВЕ ЛЮМИНОФОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТОВ

Под белым светодиодом подразумевается синий светодиод (460 нм), покрытый слоем фотолюминофора (рис. 1). Первые белые светодиоды на основе светодиодов синего излучения InGaN/GaN и люминофоров были описаны в работах [5–7].

Люминофор на основе граната поглощает излучение синего светодиода посредством разрешенного  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  перехода (рис. 2) и эффективно перекачивает его в широкую полосу излучения желтого света с полушириной

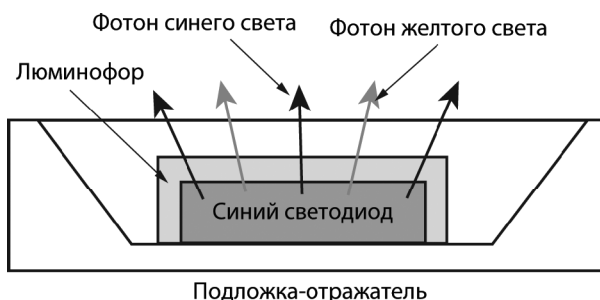


Рис. 1. Схематическая структура белого светодиода

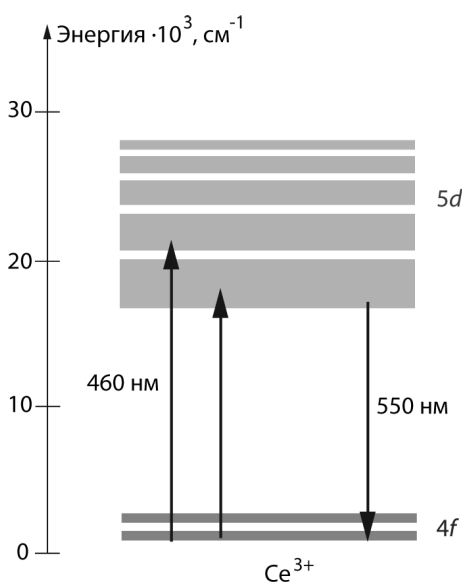
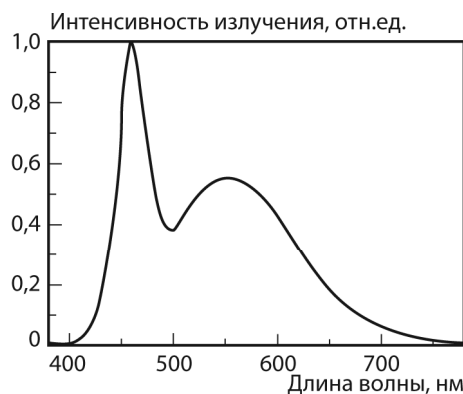


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней трехвалентного церия в иттрий-алюминиевом гранате

Рис. 3. Спектр свечения белого светодиода



>100 нм [8—11]. Известно, что эффективность преобразования ( $\eta_{\text{ext}}$ ) коротковолнового ( $\lambda_1$ ) излучения в длинноволновое ( $\lambda_2$ ) определяется соотношением  $\eta_{\text{ext}} = \lambda_1/\lambda_2$ . Понятно, что  $\eta_{\text{ext}} < 1$  и невозможно создать материал преобразователя, который бы работал без потерь. Потери при преобразовании длины волны неизбежны по своей природе. Так как эффективность преобразования ультрафиолетового излучения  $\eta_{\text{extUV}}$  меньше эффективности преобразования синего света  $\eta_{\text{extB}}$  ( $\eta_{\text{extUV}} < \eta_{\text{extB}} < 1$ ), то белые светодиоды с УФ-накачкой имеют потери большие, чем белые светодиоды с накачкой синим светодиодом. Однако из-за того, что у ультрафиолетовых светодиодов большая световая эффективность, чем у синих, белые светодиоды, изготовленные по способам 2 и 3, имеют сопоставимые колориметрические параметры. Кроме того, ультрафиолетовое излучение, которое вредно для человека, частично выходит из люминофора. Отметим также, что у белых светодиодов, изготовленных способами 2 и 3, меньшая эффективность, чем у обычных светодиодов, так как энергия каждого поглощенного фотона светодиода накачки превращается в фотон излучения люминесценции и в тепло [4].

Смешение в определенной пропорции излучения синего светодиода, прошедшего через композитный слой полимера с люминофором, и желтого излучения люминофора создает белый свет, колориметрический спектр которого представлен на рис. 3.

#### 4. ПРЕИМУЩЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ

Белые светодиоды могут заменять лампы накаливания, а также люминесцентные, галогенные и металлогалогенные лампы. Они обеспечивают полный диапазон цветовых температур света: теплый, нейтральный, холодный, дневной [12].

Отметим основные преимущества современных белых светодиодов перед другими источниками света:

1) высокая световая отдача (табл. 1). (17 апреля 2012 г. компания Cree заявила, что светоотдача экспериментальных образцов белых светодиодов при комнатной температуре и токе 350 мА достигла 254 лм/Вт, с коррелированной цветовой температурой 4408 К [13, 14].);

2) высокий индекс цветопередачи (CRI примерно от 75 до 95 (табл. 2));

3) большой срок службы (табл. 1);

4) широкий диапазон цветовой температуры (табл. 2, 3);

5) компактность и удобство установки;

6) очень высокая механическая прочность к механическим воздействиям (так как не имеют стеклянной колбы);

7) экологически чистые (не содержат ртути, фосфора и ультрафиолетового излучения в отличие от люминесцентных ламп);

**Т а б л и ц а 1. Характеристики источников света [8]**

Источник света	Светоотдача, лм/Вт	Срок эксплуатации, ч
Лампа накаливания	7	1000
Галогенная лампа накаливания	20	3000
Люминесцентная лампа высокого давления	50	8000
Люминесцентная лампа низкого давления	110	10 000
Натриевая дуговая лампа	130	15 000
Белые светодиоды	231 (300)	50 000

- 8) рабочий диапазон от  $-50$  до  $+85$  °C [27];  
 9) безопасные (так как имеют низкое питающее напряжение и низкую температуру рабочего тела).

**Т а б л и ц а 2. Сравнительные характеристики белых светодиодов основных производителей**

Производитель	Тип светодиода	Диапазон CCT, К	Светоотдача, лм/Вт	CRI
Cree	XLamp XP-E [15]	5000—10 000	101	75
		3700—5000	89	75
		2600—3700	78	80
Cree	XLamp XP-E High-Efficiency White LEDs [16]	5000—8300	116	75
		3700—5000	101	75
		2600—4300	89	80
		2600—3200	76	90
Philips Lumileds [17]	Neutral-White LXML-PWN2	4100	130 <sup>2</sup>	65
	Cool-White LXML-PWC2	5650	135 <sup>2</sup>	70
	LXW9-PW27	2700	75	95
	LXW9-PW30	3000	81	95
	LXW8-PW35	3500	103 <sup>2</sup>	85
	LXH7-PW40	4000	114	75
	LXW8-PW40	4000	106 <sup>2</sup>	85
Nichia	NVSW119AT-H3 [18]	$X=0,344$ $Y=0,355$	109	83
	NVSW219AT-H3 [19]	$X=0,344$ $Y=0,355$	109	83
OSRAM Opto Semiconductor	LCW W5PM [20]	2500—4800	83 <sup>1</sup>	82
	LW W5PM [20]	5600	100 <sup>1</sup>	80
	LUW W5PM [21]	6500	110 <sup>1</sup>	70
	DX01-W4F-830 [22]	3000	66/108 <sup>2</sup>	—
	DX01-W4F-854 [23]	5400	76/125 <sup>2</sup>	—
Seoul Semiconductor [25]	DX1-W3-865 [24]	6500	91	—
	W42180	6300	92	75
	N42180	3000	63	93
	N42180H	3000	75	80
	S42180	4000	76	93
	S42180H	4000	82	80

<sup>1</sup>При 100 мА.

<sup>2</sup>При 700 мА.

**Т а б л и ц а 3. Цветовая температура разных источников света [26]**

Цветовая температура	Люминесцентный	Галогенный	Лампа накаливания	Светодиод	Металлогалогенный
Теплый свет, 2700 К	+	—	+	+	—
Белый свет, 3000 К	+	+	—	+	+
Обычный свет, 3500 К	+	—	—	+	—
Холодный свет, 4100 К	+	—	—	+	+
Дневной свет, 5000—6500 К	+	—	—	+	—

## 5. НЕДОСТАТКИ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ И ИХ ПРИЧИНЫ

Недостатками белых светодиодов является в основном снижение его светового потока и колориметрических данных из-за деградации параметров синего светодиода и люминофора. Кроме того, временно к недостаткам относится и его относительно высокая стоимость.

### 5.1. ДЕГРАДАЦИИ ПАРАМЕТРОВ СИНЕГО СВЕТОДИОДА

Деградация синего светодиода обуславливает изменение световых характеристик белого светодиода. Срок службы синего светодиода определяется температурой его активной области —  $p-n$ -перехода, при которой происходит работа светодиода. Период времени, в течение которого начальный световой поток уменьшается на 30 %, принято считать сроком службы, т.е. к концу срока службы световой поток светодиода равен 70 % начального значения.

Экспериментально была замечена прямая связь между температурой  $p-n$ -перехода и уменьшением светового потока с течением времени. При увеличении рабочей температуры  $p-n$ -перехода синего светодиода уменьшается срок его службы.

В общем случае на температуру  $p-n$ -перехода синего светодиода влияют три фактора:

- рабочий ток — при увеличении рабочего тока повышается температура  $p-n$ -перехода и, как следствие, уменьшается срок службы синего светодиода [28];
- температура окружающей среды — при повышении температуры окружающей среды увеличивается температура  $p-n$ -перехода и, как следствие, уменьшается срок службы синего светодиода;
- тепловое сопротивление между корпусом синего светодиода (точной пайки основания к печатной плате) и окружающей средой — при увеличении теплового сопротивления повышается и температура  $p-n$ -перехода, и как следствие, уменьшается срок службы светодиода [29].

### 5.2. РАССЕЯНИЕ ТЕПЛА В БЕЛЫХ СВЕТОДИОДАХ С БОЛЬШИМ ИНЖЕКЦИОННЫМ ТОКОМ

Белые светодиоды, как и другие источники света, преобразуют электрическую энергию в энергию излучения и тепло. Эффективность работы всех источников излучения, которые используются для освещения, характеризуется отношением энергии видимого света ко всей энергии излучения источником [30]. Из табл. 4 видно, что самые неэффективные источники света — это лампы накаливания, которые преобразовывают в видимый свет всего лишь 8 % электроэнергии, а 73 % в инфракрасное излучение (ИК). А у светодиодных и металлогалогенных ламп процент преобразования примерно одинаков, но вторые дают побочное излучение в ИК и ультрафиолетовой (УФ) областях [26,31].

Источники излучения, которые используются для освещения, генерируют много тепла (табл. 4). Поэтому эффективный отвод тепла является очень важным фактором для обеспечения нормальной работы белого светодиода, так как сильный нагрев снижает световой поток белого светодиода и уменьшает срок его службы.

Для нормальной работы белых светодиодов необходимо отводить генерируемое в них тепло. В связи с этим используются радиаторы и другие теплоотводящие, конвекционные устройства, которые отводят тепло от светодиода и рассеивают его в окружающем пространстве.

**Т а б л и ц а 4.** Доля потребляемой энергии, преобразуемая в энергию излучения и тепло, белыми светодиодами и традиционными источниками света [26]

Излучение	Доля потребляемой энергии, %			
	Светодиод	Лампа накаливания	Люминесцентная лампа	Металлогалогенная лампа
Видимый свет	15–25	8	21	27
ИК	~0	73	37	17
УФ	0	0	0	19
Тепло	75–85	19	42	37

Температура  $p-n$ -перехода ( $T_j$ ) является одной из важнейших характеристик синего светодиода. В нем электрическая энергия (энергия электронов) преобразуется в видимый свет (фотоны) и в тепло. Температура  $p-n$ -перехода существенно влияет на параметры белого светодиода: при увеличении температуры  $T_j$  его световой поток и срок службы уменьшаются. Температура перехода синего светодиода определяется тремя факторами: током возбуждения, теплоотводом и окружающей температурой. Как правило, она повышается при увеличении тока возбуждения и температуры окружающей среды. Кроме того, температура перехода очень сильно зависит от конструкции устройства отвода тепла. Обычно мощные белые светодиоды включают в себя излучатель, печатную плату и внешний теплоотвод (радиатор). Излучатель состоит из полупроводникового кристалла, оптики и внутреннего теплоотвода, с помощью которого тепло отводится от полупроводникового кристалла к печатной плате. От печатной платы с алюминиевой подложкой тепло передается с внутреннего теплоотвода светодиода на внешний радиатор, на котором установлена печатная плата. Тепло отводится в окружающее пространство через внешний радиатор, который закреплен на корпусе светового прибора. Отметим, что светодиод выходит из строя за считанные минуты, когда отсутствует или заблокирован внешний теплоотвод [32, 33].

Температура перехода белого светодиода обычно составляет 60–90 °С или даже может превышать это значение. Поскольку производители белых светодиодов измеряют их световой поток, используя импульс тока длительностью 15–20 мс при фиксированной температуре перехода 25 °С, то понятно, что светодиоды излучают как минимум на 10 % меньше света, чем указывают их производители. Повышение температуры перехода может вызвать как сдвиг цветовых характеристик излучения светодиода, так и уменьшение его светового потока. Экспериментально было определено, что цветовой сдвиг различен у светодиодов с разными длинами волн излучения. Наименьший сдвиг у синих светодиодов, а наибольший — у янтарных светодиодов [31].

Полезный срок службы белого светодиода значительно сокращается, когда он непрерывно работает при высокой температуре перехода. Поэтому правильно сконструированные светодиодные приборы содержат схемы контроля температуры и термозащиты, которые уменьшают яркость или выключают осветительный прибор, когда он нагревается до слишком высокой температуры. После того, как температура перехода снижается до безопасного уровня или по истечении установленного периода времени устройство автоматического включения восстанавливает нормальную работу светодиодного прибора. Производители постоянно повышают срок службы белых светодиодов при высоких рабочих температурах. Например, компания Cree в 2009 г. предоставила информацию

о стабильности работы белого светодиода Cree XLamp XR-E. Было гарантировано сохранение светового потока на уровне 70 % исходного значения в течение срока службы более 50 000 ч при токе возбуждения 700 мА, температуре перехода 110 °С и температуре окружающей среды 45 °С [34].

### **5.3. ДЕГРАДАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛЮМИНОФОРА**

При работе белого светодиода происходит постепенная деградация параметров люминофора из-за воздействия на него как синего излучения накачки, так и повышенной температуры. При деградации люминофор постепенно теряет свою эффективность, что приводит к изменению световых характеристик белого светодиода. Так как синий светодиод со временем тоже деградирует, то невозможно определить порознь вклады от деградации люминофора и от деградации синего светодиода. Экспериментально установлено, что процесс деградации люминофора протекает намного быстрее. Деградация обусловлена в основном физическими и химическими процессами, которые протекают как в слое биндера (например, в слое эпоксидной смолы) с люминофором, так и на поверхностях микрокристалликов порошка люминофора. В результате этих процессов образуются безызлучательные центры рекомбинации в микрокристалликах люминофора, а также усиливается поглощение излучения в изменившемся слое биндера с люминофором. Механизмы деградации микрокристалликов порошка люминофора могут быть различными. Например, из-за окисления может измениться валентность активатора, деградировать кристаллическая решетка люминофора, а также оптически активные ионы примеси (например, ионы трехвалентного церия) под воздействием мощного излучения синего света могут диффундировать в пределах микрокристалликов люминофора, поверхность микрокристалликов может химически реагировать с окружающей средой и т.д.

Деградация люминофора в светодиоде происходит преимущественно из-за его относительно высокой температуры и с ее повышением скорость деградации люминофора возрастает нелинейно. В белом светодиоде люминофор обычно наносит непосредственно на чип синего светодиода, который во время работы светодиода имеет температуру около 85 °С. Кроме того, во время свечения люминофор воздействует высокая удельная лучистая нагрузка. В результате микропроцессов, протекающих в зернах люминофора из-за температуры и лучистой нагрузки, в них возникают центры безызлучательной рекомбинации и световой поток люминесценции уменьшается (светоотдача люминофора понижается). Поскольку интенсивность излучения синего светодиода со временем уменьшается медленнее, чем интенсивность люминесценции, то в спектре белого светодиода появляется синий оттенок свечения. В результате в спектре белого светодиода начинает доминировать синее излучение накачки, что приводит к повышению его коррелированной цветовой температуры [35,36].

### **5.4. МИРОВЫЕ СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА СВЕТОДИОДОВ**

Длительности расчетных сроков службы для светодиодных и традиционных источников света существенно отличаются друг от друга. Современные стандарты испытаний традиционных источников света (ламп накаливания, люминесцентных ламп, разрядных ламп высокого давления, натриевых ламп низкого давления и т. д.) к настояще-

му времени тщательно проработаны. В соответствии с этими стандартами время работы традиционных источников света выражается номинальным сроком службы — средним временем выхода из строя статистически обоснованной выборки ламп.

Так как качественные светодиодные источники света могут излучать полезный свет в течение десятков тысяч часов и редко полностью выходят из строя, то вместо номинального срока службы светодиода используют понятие «стабильность светового потока». Измерение номинального срока службы светодиодных источников света потребует непрерывной работы источников света до тех пор, пока они не перестанут излучать свет, а этот процесс может занять много лет. Для потребителей светодиодов важно знать не сколько времени пройдет до выхода его из строя, а как долго светодиоды будут сохранять достаточно высокий процент первоначального светового потока.

Стандарт испытания на срок службы для светодиодных источников света является сравнительно новым и в настоящее время он находится на стадии разработки (стандарт TM-21) [37].

В сентябре 2008 г. Светотехническое общество Северной Америки (IES) выпустило стандарт LM-80 (Измерение стабильности светового потока светодиодных источников света). Стандарт LM-80 — это «светодиодный» аналог стандартов LM-65, LM-49 испытаний традиционных источников света. Вместо измерения номинального срока службы лампы стандарт LM-80 предписывает измерять, насколько снижается световой поток светодиодного источника через определенное количество часов его работы. Стандарт LM-80 основывается на термине «стабильность светового потока». Стабильность светового потока — это ставший промышленным стандартом термин, означающий процент исходного светового потока, который источник света сохраняет в течение определенного времени.

Количественная характеристика стабильности светового потока записывается в виде произведения  $Lp$ , где  $L$  — исходный световой поток источника света, а  $p$  — выраженный в процентах остаточный световой поток после определенного количества часов работы.

Общество твердотельных осветительных систем и технологий (Alliance for Solid State Illumination Systems and Technologies — ASSIST) рекомендует использовать в основном два параметра:  $L70$  и  $L50$ . Эти параметры показывают, как долго светодиод сохраняет 70 % (исходный световой поток снижается на 30 %) или 50 % (исходный световой поток снижается на 50 %) своего исходного светового потока.

Рекомендации ASSIST основаны на результатах проведенных исследований, которые показали, что изменение уровня освещенности в обычном офисе остается незаметным, пока освещенность остается на уровне выше 70 % своего исходного значения, особенно в тех случаях, когда освещенность изменяется постепенно. Для применений, связанных с общим освещением, ASSIST рекомендует определять полезный срок службы как промежуток времени, в течение которого исходный световой поток источника света снижается до 70 % от исходного значения ( $L70$ ). Для декоративного и акцентного освещения ASSIST рекомендует определять полезный срок службы как промежуток времени, в течение которого исходный световой поток источника света снижается до 50 % от исходного значения ( $L50$ ).

В настоящее время среднее значение срока службы ( $L70$ ) мощных светодиодов составляет 50 000 ч при рабочем токе 350 мА и температуре  $p-n$ -перехода 85 °С [38].



## 5.5. ВЫСОКАЯ СТОИМОСТЬ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ

Данная проблема, по мнению экспертов, является временной. Стоимость белых светодиодов зависит от диапазона цветовой температуры, светоотдачи и индекса цветопередачи (CRI), от их мощности и страны, в которой они продаются.

Для примера в табл. 5 приведены стоимости белых светодиодов в Украине [39] типа XLampMX-6 LEDs компании CREE мощностью примерно 1 Вт.

Т а б л и ц а 5. Характеристики белых светодиодов компании CREE

Тип светодиода	Цвет	Диапазон CCT, К		Светоотдача при 350 мА, лм/Вт	CRI	Стоимость, дол. США
		Минимум	Максимум			
Cree XLamp MX-6 LEDs	Холодный белый	5000	6500	98	75	2,19
		6000	6500	105	75	2,45
	Нейтральный белый	4500	6500	92	80	2,88
	Теплый белый	2700	4000	79	80	2,55

## 6. ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ

Эффективность белых светодиодов во многом зависит от химического состава применяемых фотолюминофоров, в качестве которых используются: оксидные, силикатные, фосфатные, алюминатные, нитридные, оксонитридные люминофоры и их смеси. Наиболее эффективными являются алюминаты со структурой граната, образованные с применением оксидов иттрия, гадолиния и других редкоземельных элементов, активированных церием [40].

На начальной стадии развития белых светодиодов в них широко использовались YAG : Ce<sup>3+</sup>-люминофоры. Однако из-за малой интенсивности спектров YAG : Ce<sup>3+</sup>-люминофоров в красной области белые светодиоды на их основе имеют высокую цветовую температуру (CCT > 4500 К) и низкий индекс цветопередачи (CRI ~75) [9, 41–45]. Квантовая эффективность гранатовых люминофоров при возбуждении синим светодиодом больше 85 %. Даже при повышении температуры до 200 °С она не изменяется [46].

Для увеличения CRI и цветовой температуры химический состав этих люминофоров усложняется и соответствует стехиометрической формуле  $(Y + \sum Ln)_3(\sum Me^{3+})_5O_{12}$ , где Ln = Gd, Ce и совместно с ними один или несколько элементов из группы лантаноидов, а Me<sup>3+</sup> — алюминий или совместно с ним несколько элементов из группы Ga, In, Sc [47].

Отметим, что повышение индекса цветопередачи белых светодиодов неизбежно приводит к снижению его световой отдачи. Причина этого состоит в том, что в белом светодиоде фотоны синего излучения с длиной волны  $\lambda_1 = 460$  нм ( $E_1 = 2,69$  эВ) преобразуются в люминофоре в желтое излучение с длиной волны  $\lambda_2 = 560$  нм ( $E_2 = 2,21$  эВ). При этом потери энергии ( $\Delta E$ ) на преобразование длины волны  $\lambda_1$  в  $\lambda_2$  составляют  $\Delta E = 0,48$  эВ. Эта энергия расходуется на возбуждение колебаний атомов кристаллической решетки, т.е. преобразуется в тепло, которое повышает температуру микрокристалликов люминофора. Если для повы-

шения индекса цветопередачи (CRI) использовать смесь порошков двух (или нескольких) люминофоров (например, смесь зеленого и красного ( $\lambda_3 = 620$  нм) люминофоров), то потери на преобразование излучения с длиной волны  $\lambda_1 = 460$  нм в излучение с длиной волны  $\lambda_3 = 620$  нм возрастают до  $\Delta E = 0,69$  эВ [4, 48]. Поскольку потери энергии фотона в красном люминофоре больше, чем в зеленом, то при использовании двух люминофоров (зеленого и красного) в белом светодиоде дополнительно возрастают потери энергии фотона.

Поскольку при повышении индекса цветопередачи белых светодиодов понижается его световая отдача, то производители белых люминофоров изготавливают белые светодиоды двух типов: с большой светоотдачей (135 лм/Вт) и относительно невысоким индексом цветопередачи (70), либо с относительно небольшой светоотдачей (75 лм/Вт) и высоким индексом цветопередачи (95) (см. табл. 5).

Можно выделить несколько способов повышения индекса цветопередачи и понижения цветовой температуры белых светодиодов на основе гранатовых люминофоров.

*Первый способ.* Известно, что спектр люминесценции YAG : Ce<sup>3+</sup>-люминофа имеет максимум на длине волны 535 нм и сдвигается при частичном замещении атомов Y атомами Gd в длинноволновую сторону [49, 50]. Химический состав люминофора при таких замещениях описывается формулой  $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12} : Ce$ . Например, в работе [49] рассмотрены люминофоры с составами  $(Gd_{0,62}Y_{0,35}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$  и  $(Gd_{0,92}Y_{0,05}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$  (табл. 6). Длинноволновый сдвиг максимума в длинноволновую сторону в спектрах люминесценции составил для первого из этих составов  $571 - 535 = 36$  нм, а для второго —  $583 - 535 = 48$  нм. При этом ширина спектров увеличилась до 128—133 нм.

*Второй способ.* Спектр люминесценции YAG : Ce<sup>3+</sup>-люминофора сдвигается при частичном замещении атомов Y атомами Tb в длинноволновую сторону [49, 51]. Об использовании тербиевого граната  $(Tb_{0,96}Ce_{0,04})_3Al_5O_{12}$  (см. табл. 6), который получили при изоморфном замещении атомов Y атомами тербия Tb, впервые сообщалось в работах [52—54]. В тербиевом гранате более сильное кристаллическое поле решетки, которое увеличивает расщепление основного уровня  $5d_2$  иона Ce<sup>+3</sup>, что сопровождается уширением спектра возбуждения до  $\Delta\lambda_{exc} = 90$  нм (в сравнении с  $\Delta\lambda_{exc} = 35$  нм для  $(Y_{0,75}Gd_{0,22}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$ ). Максимум его спектра излучения смещается до  $\lambda_{max} = 560$  нм и имеет полуширину  $130 \pm 5$  нм, а доля оранжево-красной составляющей в его спектре возрастает на 30—35 % (в сравнении с люминофором  $(Y_{0,75}Gd_{0,22}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$ ). Световая отдача тербие-

**Т а б л и ц а 6.** Характеристики некоторых люминофоров на основе гранатов для белых светодиодов [49]

Состав материала люминофора	Полоса возбуждения		Полоса люминесценции		Цветовая температура, К
	Ширина, нм	$\lambda_{max}$ , нм	Полуширина, нм	$\lambda_{max}$ , нм	
$(Y,Gd,Ce)_3Al_5O_{12}$	35	460	110—120	535	10 000
$(Y_{0,75}Gd_{0,22}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$	35—40	465	120	548	6500
$(Y_{0,75}Gd_{0,22}Ce_{0,03}Pr_{0,03})_3Al_5O_{12}$	40	465	122	548—610	5000
$(Gd_{0,62}Y_{0,35}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$	45—50	465—470	125	571	3000
$(Gd_{0,92}Y_{0,05}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$	45—70	465—475	133	583	~2850
$(Tb_{0,96}Ce_{0,04})_3Al_5O_{12}$	90	450—470	130	583	>3800
$(Y,Gd,Ce)_3Al_4Mg_{0,5}Si_{0,5}Al_5O_{12}$	45—50	460	128	565	>4200
$Ca_3La_2Si_3O_{12} : Ce$	60	460	120	610	>3000

вых гранатов, как правило, на 10–12 % ниже, чем у иттрий-гадолиниевых гранатов.

*Третий способ.* Иттрий-гадолиниевый гранат  $(Y_{0,75}Gd_{0,22}Ce_{0,03})_3Al_5O_{12}$  дополнительно активируется ионом  $Pt^{+3}$ , максимум излучения которого находится на длине волны  $\lambda = 610$  нм [49, 55]. Доминирующая длина волны излучения такого люминофора расположена на  $\lambda_{dom} = 552$  нм, что недостаточно для получения низкой коррелированной температуры белых светодиодов. У таких люминофоров недостаточная светоотдача; их использовали на первом этапе создания белых светодиодов [56]. Для увеличения доли оранжевого свечения в спектре излучения иттрий-гадолиниевого граната, легированного церием, в основу вводили ионы  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ . Однако это приводит к существенному понижению светоотдачи таких люминофоров.

*Четвертый способ.* Для длинноволнового сдвига излучения гранатов известен также метод гетеровалентного замещения ионов  $Al^{+3}$  на ионы  $Mg^{+2}$  и  $Si$  в анионной подрешетке по схеме



Оптимальное замещение соблюдается при атомной доле заместителей  $[Mg] \leq 0,5$ , что позволяет синтезировать люминофор с максимумом люминесценции  $\lambda_{max} = 565$  нм и полушириной 128 нм. Использование неизоморфно замещенного граната позволяет достигнуть цветовых температур  $4200 \leq CCT \leq 4800$  К, но при этом снижается их светоотдача [49].

*Пятый способ.* Для повышения индекса цветопередачи белых светодиодов применяют смесь порошков из двух (или нескольких) люминофоров. В первых исследованиях использовали ИАГ: Се-люминофоры, к которым добавляли красные люминофоры на основе сульфидов щелочных металлов. Однако их химические и физические свойства были нестабильны, они легко поглощали влагу и быстро разлагались, поэтому они не удовлетворяют потребности индустрии светодиодного освещения.

К настоящему времени уже разработаны новые термически и химически стабильные красные люминофоры, которые успешно используют для приготовления смеси зеленого и красного люминофоров. Компания Intematix разработала зеленые (GAL535) и красные (ER6436) люминофоры, индекс цветопередачи смеси из которых ультравысокий (CRI ~ 98) [57–59].

На сегодня компании, лидирующие в разработке и изготовлении белых светодиодов, как правило, являются патентодержателями на способы изготовления наиболее перспективных люминофоров. Например, компания Nichia владеет патентом на изготовление YAG :  $Ce^{3+}$ -люминофоров [US5998925], Osram — патентом на изготовление  $Tb_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ -люминофоров [US6669866], TG, LWB и Tridonic — патентом на изготовление  $(SrBaCa)_2SiO_4 : Eu^{2+}$ -люминофоров [US6809347], Intematix — патентом на изготовление  $Sr_{(1-x-y)}Ba_xCa_ySiO_4 : Eu^{+2}$ -люминофоров [US20060027781].

### 6.1. СВЯЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЛЮМИНОФОРНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Обычно чипы синих светодиодов покрываются люминофорной суспензией, которая состоит из множества компонентов, среди которых основные — люминофор и связующее вещество (биндер, герметик). Биндер до отверждения позволяет частицам порошка осаждаться вниз на чип синего светодиода или находиться во взвешенном состоянии. К связующим веществам предъявляются различные требования

**Т а б л и ц а 7. Характеристики основных связующих веществ люминофоров для белых светодиодов [60]**

Материал	Срок службы	Показатель преломления	Вязкость, Па · с	Твердость	Рабочее время
Силикон этана (Dimethyl Silicone)	150 °С, 1000 ч (98 %)	1,41	0,5—5	35—70 JIS A	Различное
Фенил силикон (Phenyl Silicone)	150 °С, 1000 ч (95 %)	1,54	2—5	30—70 Shore D 25—60 JIS A	Различное
Эпоксидная смола (Ероху)	150 °С, 500 ч	1,55	0,35—2	~90 Shore D	4—8 ч
Акриловый полимер Acrylic (PMMA)	>2000 ч Weathering test	1,5	Нет данных	30—105 Rockwell	Нет данных
Polycarbonate	1500 ч Испытание эрозии	1,58	Нет данных	50—120 Rockwell	Нет данных

в зависимости от типа люминофора. При разработке светодиодного модуля используются биндеры (табл. 7), эксплуатационные характеристики которых определяются оптическими, механическими, химическими и термическими показателями. Эти параметры имеют большое значение для белых светодиодов, так как они влияют на характеристики твердотельных источников света.

К свойствам связующих веществ предъявляют ряд требований.

**1. Оптические параметры.** 1. Показатель преломления. Показатель преломления герметика определяет угол полного внутреннего отражения лучей света при их падении на границу раздела двух сред: чип синего светодиода—связующее вещество—монокристалл люминофора—связующее вещество. Идеальным состоянием является точное совпадение показателей преломления между всеми оптическими компонентами в системе. При этом в системе отсутствуют отражения как во время поглощения, так и при эмиссии в процессе люминесцентного превращения. Как правило, показатель преломления материала чипа синего излучающего светодиода равен приблизительно 2,4 (GaN-чип) или 3,6 (AlInGaP-чип), показатели преломления большинства люминофорных материалов составляют 1,8—2,0, а большинства связующих веществ — от 1,4 до 1,6 [60—63]. Понятно, что максимальное извлечение света происходит при использовании герметика с наибольшим показателем преломления.

**2. Прозрачность.** Прозрачность материала связующего вещества определяется количеством фотонов, которые теряются на поглощение при прохождении света. Чем выше прозрачность, тем меньше он поглощает полезного света, выходящего затем из модуля светодиода. В идеальном случае материал связующего вещества прозрачен на 100 % для видимого света. Сохранение прозрачности связующего вещества со временем является (во многих применениях) намного более важным параметром, чем начальная прозрачность материала. Значение этого параметра имеет критическое значение для многих изготовителей, которые стремятся достичь понижения светового потока до 70 % от его начального значения в течение не менее 25 000 ч работы в соответствии с промышленными стандартами [64]. Изготовители белых светодиодов используют биндеры с наибольшим параметром сохранения прозрачности со време-

нем. По этой причине силиконы этана (dimethyl silicones) наиболее часто применяют при изготовлении белых светодиодов, несмотря на то, что у них наименьший показатель преломления (1,4) среди связующих веществ. У фенилметилового силикона более высокий показатель преломления (приблизительно 1,5), но со временем они желтеют, что понижает как выход света, так и сдвигает цветовую точку белого света. Поэтому при изготовлении белых светодиодов их используют реже. Компромисс между повышением показателя преломления биндера и его пожелтением во времени достигается в том случае, когда начальная яркость светодиода является приоритетной [60].

II. *Механические свойства.* В последнее время начали широко применять светодиоды без оптики, что значительно удешевляет их. С одной стороны, герметик должен быть максимально жестким, чтобы защищать слабые проволочные соединения и остальную часть модуля от внешних воздействий, а с другой — максимально эластичным и легко деформируемым при температурном расширении и сжатии. Во время таких процессов в связующем веществе не должны образовываться микротрещинки, влияющие на характеристики белого светодиода. Обычно баланс между жесткостью и эластичностью герметика определяется мощностью светодиода. При зарождении индустрии светодиодного освещения в маломощных светодиодах в качестве герметика успешно использовались эпоксидные смолы. Но так как современные светодиоды становятся все более и более мощными и генерируют все больше и больше тепла, то вместо эпоксидной смолы в качестве герметиков начали применять силиконы, являющиеся наиболее эластичными средами.

III. *Теплопроводность.* Чип синего светодиода является главным источником тепла в белом светодиоде. Это тепло передается в слой биндера с люминофором. Кроме того, люминофор сам выделяет тепло из-за потерь энергии при превращении синего излучения. Эти два источника тепла в связующем веществе повышают температуру и, естественно, снижают внутреннюю и внешнюю квантовую эффективность люминофора. Поэтому биндер должен иметь высокую теплопроводность.

К сожалению, в настоящее время нет таких биндеров, которые одновременно были бы высоко прозрачными, долговечными и высоко теплопроводными [60].

## **6.2. РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРА КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ**

В связи с тем, что каждый год разрабатываются новые виды люминофоров, появляется необходимость разработки теории люминофоров, которая до сих пор строилась исключительно на спектрах возбуждения. Такая методика позволяет только качественно характеризовать активное поглощение люминофора. С одной стороны, для теории люминофоров представляет большой интерес детальное сопоставление спектров возбуждения и поглощения, а с другой — по известным спектрам коэффициента поглощения люминофоров можно целенаправленно синтезировать люминофоры для белых светодиодов с максимально возможными параметрами.

На сегодня существует несколько методов лишь качественного определения коэффициента поглощения порошков люминофоров, которые известны уже давно и достаточно подробно исследованы и опробованы. Единственный метод количественного определения коэффициента поглощения предложен авторами в 2011 г.

1. Метод спектров пропускания. Основные проблемы при измерении коэффициента поглощения сильно рассеивающих веществ возникают из-за того, что ослабление света, прошедшего через слой порошка, обуславливается в основном не поглощением, а рассеянием. Влияние рассеяния можно грубо оценить, сравнивая спектр пропускания при прохождении света через тонкий слой рассеивающего и поглощающего вещества (образец 1) со спектром пропускания при прохождении света через совершенно такой же слой только рассеивающего, но не поглощающего вещества (образец 2). Например, в качестве слоя 1 используется легированный редкоземельными элементами (Ce, Eu и т.д.) люминофор, а в качестве слоя 2 — тот же люминофор, но не легированный ими. Толщины слоев 1 и 2 должны быть равными и достаточными для того, чтобы обеспечить отсутствие просветов между зернами порошка.

Устранить рассеивание можно прибегнув к иммерсии. Однако для люминофора, показатель преломления которого превышает 1,8, очень трудно или даже невозможно подобрать требуемую иммерсионную жидкость. Иммерсия обычно лишь несколько ослабляет рассеивание, но не устраняет его полностью. Так же отметим, что найти иммерсионное вещество, прозрачное в ультрафиолетовой области, очень сложно [65].

2. Метод спектров отражения. В этом методе производится сравнение спектров отражения от непоглощающего (эталонного) вещества (образец 1а) со спектром отражения от исследуемого вещества (образец 2а).

В спектре образца 2а будут отсутствовать или окажутся ослабленными по сравнению со спектром образца 1а те участки спектра, которые полностью или частично поглощаются исследуемым веществом. Спектры отражения дают лишь грубые сведения о поглощательной способности вещества, так как остается неизвестной глубина проникновения падающих лучей в слой вещества. Вследствие неодинаковой глубины проникновения лучей различной частоты вглубь исследуемого вещества равное ослабление, найденное в спектре отражения для различных участков спектра, в частности полное поглощение некоторых участков, еще не указывает на равенство коэффициентов поглощения для соответствующих частот. Таким образом, спектры отражения дают лишь возможность установить области поглощения исследуемого вещества [65, 66].

3. Метод спектров возбуждения. В этом методе исследуемый люминофор возбуждается источником света с непрерывным спектром (в области поглощения люминофора). На люминофор поочередно направляются лучи света с разными длинами волн из области его поглощения (например,  $\lambda_{\text{exc}} = 400\text{--}500$  нм). Интенсивность люминесценции постоянно измеряется на одной и той же длине волны, соответствующей максимуму эмиссии люминофора (например,  $\lambda_{\text{max}} = 560$  нм). Совокупность длин волн возбуждения, вызывающих люминесценцию, называется спектром возбуждения. Иными словами, спектр возбуждения — это зависимость интенсивности люминесценции на длине волны  $\lambda_{\text{max}}$  от длины волны возбуждения.

Очевидно, что яркость возникающей люминесценции будет пропорциональна коэффициенту поглощения только при соблюдении ряда условий: 1) малое ослабление проходящего через слой пучка света (т.е. применение весьма тонких люминесцирующих слоев); 2) отсутствие насыщения светящегося вещества (т.е. применение для возбуждения слабых световых потоков); 3) одинаковая интенсивность возбуждающего света во всем исследуемом спектральном интервале; 4) независимость выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света на про-

тяжении всего исследуемого интервала длин волн. На практике эти условия никогда не соблюдаются, поэтому метод дает лишь качественные результаты. Особенно часто нарушается условие 1, так как почти всегда применяются не тонкие, а практически бесконечно толстые слои. В этом случае при соблюдении условий 2 и 3 яркость люминесценции, возникающей под действием лучей определенной длины волны, пропорциональна не коэффициенту поглощения, а выходу люминесценции для лучей данной длины волны.

Отличие исследования спектров возбуждения от исследования спектров отражения, помимо различия в технике эксперимента, состоит в том, что в случае спектров возбуждения определяют границы активного поглощения, тогда как при исследовании спектров отражения — границу суммарного поглощения, складывающегося из поглощения, вызывающего люминесценцию, и поглощения, не приводящего к возникновению люминесценции [67, 68].

4. Метод использования модели композитной пленки. При прохождении света через люминофор происходит изменение его интенсивности как из-за рассеяния, так и поглощения. Иными словами, по значению уменьшения интенсивности света нельзя определить коэффициент поглощения зерен люминофора. Эти сложности преодолены лишь в работах [69, 70]. Была разработана модель композитной пленки люминофорной суспензии, которая позволяет вычислять спектр коэффициентов поглощения зерен порошка люминофора (в области длин волн 400—500 нм).

В работах [71—74] показано, что при распространении света в мутной среде из-за рассеивания света происходит трансформация формы индикатрисы рассеивания света от сильно вытянутого пика к сферической форме.

В [69] показано, что индикатриса рассеивания имеет сферическую форму, когда оптический путь света  $L$  превышает толщину трансформации формы индикатрисы ( $L > L_{тр}$ ) и изменение интенсивности света  $I$  в этом случае определяется только коэффициентом поглощения пленки суспензии с порошком люминофора ( $\alpha$ ). Использовали две пленки, изготовленные из одной и той же суспензии с люминофором, толщинами  $L_2$  и  $L_1$ , для которых выполняется условие  $L_2 > L_1 > L_{тр}$ . Измеряли интенсивности света соответственно после прохождения его через вторую ( $I_2$ ) и первую ( $I_1$ ) пленки. Тогда коэффициент поглощения пленки можно определить по формуле

$$\alpha = \frac{\ln \frac{I_2}{I_1}}{L_2 - L_1}.$$

В работе [70] разработана модель пленки фотолюминофорной суспензии и выведено трансцендентное уравнение, которое связывает коэффициент поглощения пленки ( $\alpha$ ) с коэффициентом поглощения кристалликов порошка люминофора ( $k$ ).

Приведем уравнение для шестислойной пленки фотолюминофорной суспензии  $(L_2 - L_1) = 6d$ , где  $d$  — средний размер зерен порошка люминофора:

$$e^{-\alpha(\Delta d)} = (1 - K)^6 + 6K \cdot (1 - K)^5 e^{-\beta a} + 15K^2(1 - K)^4 e^{-2\beta a} + 20K^3(1 - K)^3 e^{-3\beta a} + \\ + 15K^4(1 - K)e^{-4\beta a} + 6K^5(1 - K)^{-5\beta a} + K^6 e^{-4\beta a}.$$

Здесь  $\Delta d = (d_2 - d_1) = 6a$  — разница толщин двух пленок ( $d_2, d_1$  — соответственно толщина второй и первой пленок);  $\alpha, \beta, a$  и  $K$  — соответственно

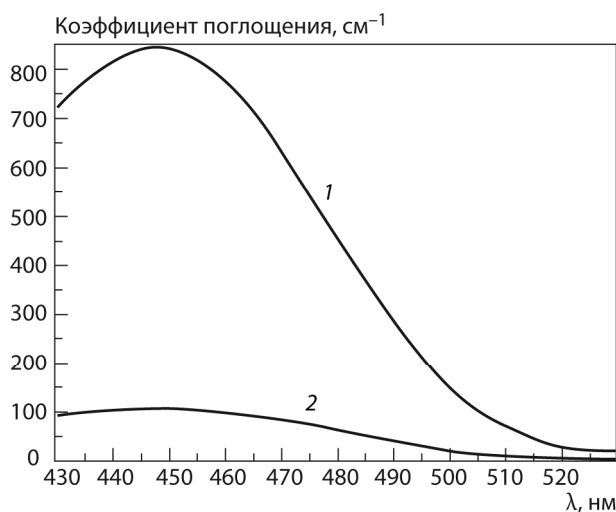


Рис. 4. Зависимость объемного коэффициента поглощения средних микрокристалликов фотолуминофора (для  $d_5 = 5\text{мкм}$ ) (1) и коэффициента поглощения композитной пленки фотолуминофорной суспензии, вычисленного с помощью метода двух толщин, (2) от длины волны

средний коэффициент поглощения пленки суспензии фотолуминофора, объемный коэффициент поглощения микрокристалликов (зерен) фотолуминофора, средний размер зерен и концентрация частиц фотолуминофора в пленке.

С помощью изложенного выше метода был измерен коэффициент поглощения зерен порошка фотолуминофора ФЛЖ-7 (рис. 4).

## 7. ВЫВОДЫ

Таким образом, в создании высококачественного энерго-сберегающего светодиодного источника света огромную роль играет степень взаимного соответствия и согласования выбранной пары светодиод—люминофор. При этом, поскольку речь идет часто о большом количестве взаимозависимых параметров, единственным решением остается целенаправленная оптимизация по важнейшим параметрам: 1) энергетическая эффективность; 2) коэффициент цветопередачи; 3) длительный срок службы и др.

Решение задач оптимизации невозможно без создания обобщенной модели белого светодиода, параметры которого были бы тесно связаны с параметрами его основных компонентов: синего светодиода и люминофора. Поэтому мы полагаем, что в настоящее время основной задачей является разработка системы параметров компонентов и методов их измерения, которые бы позволили прогнозировать характеристики белого светодиода как источника света определенного функционального назначения.

Особую актуальность задача приобретает относительно люминофоров, функциональный ряд которых намного разнообразней, чем синих светодиодов. Это связано с тем, что для их создания используется широкий диапазон материалов и легирующих примесей.

**D.N. Khmil, A.M. Kamuz, P.Ph. Oleksenko,  
V.G. Kamuz, N.G. Aleksenko, O.A. Kamuz**

### **LUMINOPHOR IN WHITE LEDs: ADVANTAGES AND DISADVANTAGES (review)**

In review article, methods of improving CRI white LEDs by phosphors modification had been considered. Examined in detail are the optical, mechanical and thermal properties of binders, which are very often used in white LEDs. Based on the analysis of literature, patent information and advertising of companies, which produce white



LEDs, were determined the most promising areas of research in the field of solid-state light sources.

**Keywords:** white light-emitting diode, absorption spectrum, phosphor.

1. *PNNL-SA-50462*. Энергоэффективность белых светодиодов (Energy Efficiency of White LEDs, Building Technologies Program). — Департамент энергетики США, 2008.
2. <http://www.kapro.ua/articles/32/>
3. *Радомский Н.* Сравнительный анализ продукции // Полупроводниковая светотехника. — 2010. — № 10. — С. 6—12.
4. *Шуберт Ф.* Светодиоды / Пер. с англ. под ред. А.Э. Юновича. — 2-е изд. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 496 с.
5. *Bando K., Noguchi Y., Sakano K., Shimizu Y.* // Jap. Tech. Digest, Phosphor Res. Soc. 264th Meeting, November 29, 1996.
6. *Superbright green InGaN single-quantum-well-structure light-emitting diodes* / S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa and other // Jap. J. Appl. Phys. — **34**, N 1. — P. 1332—1334.
7. *Nakamura S., Fasol G.* The Blue Laser Diode. — Springer; Verlag Berlin Heidelberg New York, 1997. — P. 350.
8. *Setlur A.A., Srivastava A.M.* On the relationship between emission color and Ce<sup>3+</sup> concentration in garnet phosphors // Optical Materials. — 2007. — **29**. — P. 1647—1652.
9. *Blasse G., Bril A.* A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow — emitting Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> // Appl. Phys. Lett. — 1967. — **11**, N 2. — P. 53.
10. *Synthesis-dependent luminescence properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Re<sup>3+</sup> (Re=Ce, Sm, Tb) phosphors* / Yonghui Zhou, Jun Lin, Min Yu and other // Mat. Lett. — 2002. — **56**. — P. 628—636.
11. *Ce<sup>3+</sup> centers in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) single crystals* / Т. Tomiki, Н. Akamine, М. Gushiken and other // J. the Phys. Soc. Jap. — 1991. — **60**, N 7. — P. 2437.
12. *Стратегия развития энергосбережения в уличном освещении* / В.С. Галушак, А.Г. Сошинов, И.И. Артюхов и др. // Современные проблемы науки и образования. — 2009. — № 5.
13. [http://www.lightingmedia.ru/news/news\\_395.html?rub=18&f=1](http://www.lightingmedia.ru/news/news_395.html?rub=18&f=1)
14. *Сукач Г.О., Кривуца В.Г., Олексенко П.Ф., Потапенко С.П.* Надяскраві випромінюючі діоди нового покоління та світлотехніка на їх основі // Вісн. ДУІКТ. — 2004. — **2**, № 1. — С. 18—51.
15. <http://www.cree.com/led-components-and-modules/products/xlamp/discrete-directional/xlamp-xpe>
16. [http://www.cree.com/~media/Files/Cree/LED %20Components%20and%20Modules/XLamp/Data%20and%20Binning/XLampXPEHEW.pdf](http://www.cree.com/~media/Files/Cree/LED%20Components%20and%20Modules/XLamp/Data%20and%20Binning/XLampXPEHEW.pdf)
17. <http://www.philipslumileds.com/products/luxeon-rebel/luxeon-rebel-white>
18. <http://www.nichia.co.jp/specification/en/product/led/NVSW119A-H3-E.pdf>
19. <http://www.nichia.co.jp/specification/en/product/led/NVSW219A-H3-E.pdf>
20. [http://www.nanosvet.su/doc/svetodiodi/osram/LCW\\_W5PM\\_Pb\\_free.pdf](http://www.nanosvet.su/doc/svetodiodi/osram/LCW_W5PM_Pb_free.pdf)
21. [http://www.nanosvet.su/doc/svetodiodi/osram/LUW\\_W5PM\\_Pb\\_free.pdf](http://www.nanosvet.su/doc/svetodiodi/osram/LUW_W5PM_Pb_free.pdf)
22. [http://www.etm.ru/files/09\\_svetodiodnie-sistemi.pdf](http://www.etm.ru/files/09_svetodiodnie-sistemi.pdf)
23. <http://www.osram.de/media/resource/hires/334091/DRAGON-X-Plus-DX01.pdf>
24. <http://www.farnell.com/datasheets/303232.pdf>
25. <http://www.acriche.com/en/product/prd/acrich2.asp>
26. [http://www.lighting.philips.ru/pwc\\_li/ru\\_ru/connect/assets/LED %20lighting %20explained.pdf](http://www.lighting.philips.ru/pwc_li/ru_ru/connect/assets/LED%20lighting%20explained.pdf)
27. *Звонарев Е.* Ультраяркие светодиоды компании Cree // Новости электроники. — 2009. — № 9. — С. 13—18.
28. *Electrophysical characteristics of LEDs based on GaN epitaxial films* / P.Ph. Oleksenko, G.A. Sukach, P.S. Smertenko and other // Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics. — 1998. — **1**, N 1. — P. 112—115.
29. [http://www.ledlamp.com.ua/articles/index.php?ELEMENT\\_ID=1429](http://www.ledlamp.com.ua/articles/index.php?ELEMENT_ID=1429)
30. *ANSI/NEMA/ANSI C78.377—2008*. American National Standard for electric lamps — Specifications for the Chromaticity of Solid State Lighting Products. — P. 8.
31. *PNNL-SA-51901*. Тепловой режим белых светодиодов (Thermal Management of White LEDs, Building Technologies Program). — Департамент энергетики США, 2007.
32. *Сукач Г.А., Смертенко П.С., Олексенко П.Ф., Suji Nakamura.* Анализ температуры перегрева активной области зеленых СИД на основе нитридов III группы // ЖТФ. — 2001. — **71**, вып. 4. — С. 76—79.

33. Дослідження інжекційно-термічних процесів у світлодіодах на основі GaN / С.В. Свечніков, П.Ф. Олексенко, Г.О. Сукач та ін. // УФЖ. — 1998. — **43**, вип. 10. — С. 1290—1294.
34. <http://www.cree.com/~media/Files/Cree/LED%20Components%20and%20Modules/XLamp/Data%20and%20Binning/XLamp7090XRE.pdf>
35. [http://ledynamics.ru/articles/problemy\\_svetodiodnogo\\_osveweniya/](http://ledynamics.ru/articles/problemy_svetodiodnogo_osveweniya/)
36. <http://www.magazine-svet.ru/analytics/62889/>
37. <http://ebookbrowse.com/corm-2011-tm-21-update-method-for-projecting-lumen-maintenance-of-leds-pdf-d163735222>
38. <http://www.lrc.rpi.edu/programs/solidstate/assist/index.asp>
39. <http://cree.net.ua/products/cree/mx-6.html>
40. Ronda C. Luminescence: From Theory to Application // Science. — 2007. — 260 p.
41. Anant A. Setlur. Phosphors for LED-based Solid-State Lighting // The Electrochemical Society Interface. — Winter, 2009. — P. 32—35.
42. Holloway W.W., Kestigian M. Optical Properties of Cerium-Activated Garnet Crystals // J. the Optical Society of America. — 1969. — **59**, N 1. — P. 60—63.
43. Setlur A.A., Srivastava A.M. On the relationship between emission color and Ce<sup>3+</sup> concentration in garnet phosphors // Optical Materials. — 2007. — **29**. — P. 1647—1652.
44. Luminescent single crystal thin films of manganese doped barium hexa-aluminate / J.M. Robertson, M.W. van Tol, W.H. Smits and other // Philips J. Research. — 1981. — **36**. — P. 15.
45. Спектры электролюминесценции ультрафиолетовых светодиодов на основе *p-n*-гетероструктур InGaN/AlGaIn/GaN, покрытых люминофорами / Н.А. Гальчина, Л.М. Коган, Н.П. Сошин и др. // ФТП. — 2007. — **41**, № 9. — С. 1143—1148.
46. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Color Point Tuning for (Sr, Ca, Ba)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> for White Light LEDs // Chem. Mater. — 2009. — **21**. — P. 2077.
47. Пат. 2011/014091 WO. Неорганические люминесцирующие материалы для твердотельных источников света / А.В. Вишняков, Д.Ю. Соколов. — Опубл. 03.02.2011.
48. [http://cool.conservation-us.org/byorg/us-doe/color\\_quality\\_of\\_white\\_leds.pdf](http://cool.conservation-us.org/byorg/us-doe/color_quality_of_white_leds.pdf)
49. Светодиоды «теплого» белого свечения на основе *p-n*-гетероструктур типа InGaN/AlGaIn/GaN, покрытых люминофорами из иттрий-гадолиниевых гранатов / Сошин Н.П., Гальчина Н.А., Коган Л.М. и др. // ФТП. — 2009. — **43**, № 5. — С. 700—704.
50. Bachmann V.M. PhD Thesis. — Utrecht Universitet, 2007.
51. Enhancement of red spectral emission intensity of Y<sub>3</sub>A<sub>15</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor via Pr codoping and Tb substitution for the application to white LEDs / Ho Seong Jang, Won Bin Im, Dong Chin Lee and other // J. Luminescence. — 2007. — **126**. — P. 371—377.
52. Improvement of Discharge Characteristics of the Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> Phosphor Layer in Plasma Display Panels / A.A. Setlur, H.A. Comanzo, A.M. Srivastava and other // J. Electrochemical Society. — 2005. — **152**, N 10. — P. 205—209.
53. Crystal Chemistry and Luminescence of Ce<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>2</sub>CaMg<sub>2</sub>(Si, Ge)<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Its Use in LED Based Lighting / A.A. Setlur, W.J. Heward, Y. Gao and other // Chemical Materials. — 2006. — **18**. — P. 3314.
54. Пат. 02/099902A1 WO. Broad-spectrum terbium garnet / A.M. Srivastava. — 29.05.2002.
55. Heesun Yang, Yong-Seog Kim. Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG:Ce nanocrystalline phosphors // J. Luminescence. — 2008. — **128**. — P. 1570—1576.
56. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescence materials. — Berlin: Springer—Verlag, 1994. — P. 84—162.
57. <http://www.intematix.com/uploads/files/Intematix-Aluminate-Phosphors.pdf>
58. <http://www.intematix.com/uploads/files/Intematix-Nitride-Phosphors.pdf>
59. <http://www.intematix.com/uploads/files/Intematix-Phosphors-Brochure.pdf>
60. <http://www.intematix.com/uploads/files/Intematix-App-Note-Encapsulant-Selection.pdf>
61. [http://www.lrc.rpi.edu/programs/solidstate/cr\\_impact.asp](http://www.lrc.rpi.edu/programs/solidstate/cr_impact.asp)
62. [http://www.shinetsu-ehcap-mat.jp/e/product/k\\_1/lds](http://www.shinetsu-ehcap-mat.jp/e/product/k_1/lds)
63. [http://www.lrc.rpi.edu/programs/solidstate/cr\\_lightExtraction.osp](http://www.lrc.rpi.edu/programs/solidstate/cr_lightExtraction.osp)
64. [http://www.energystar.gov/ia/partners/product\\_specs/program\\_reqs/Integral\\_LED\\_Lamps\\_Program\\_Requirements.pdf](http://www.energystar.gov/ia/partners/product_specs/program_reqs/Integral_LED_Lamps_Program_Requirements.pdf)
65. Левшин В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. — Москва; Ленинград, 1951.
66. Пат. US20090218581. Illumination system comprising a radiation source and a luminescent material / Peter Schmidt, Thomas Juestel, Walter Mayer. — 03.09.2009.

67. *Jung H. Shin and Se-young Seo. Photoluminescence excitation spectroscopy of erbium-doped silicon-rich silicon oxide // Applied physics letters. — 2000. — 76, N 15. — P. 1999—2001.*
68. *Брумберг Е.М., Пекерман Ф.М. Новый метод исследования спектров поглощения кристаллофосфоров // Изв. АН СССР. Серия физ. — 1949. — 13, № 2. — С. 218—223.*
69. *Влияние трансформации индикатрисы рассеивания на измеряемое значение коэффициента поглощения пленки фотолуминофорной суспензии / Д.Н. Хмиль, А.М. Камуз, П.Ф. Олексенко и др. // ОПТ. — Киев: Наук. думка, 2011. — Вып. 46 — С. 81—87.*
70. *Модель пленки фотолуминофорной суспензии и определение коэффициента поглощения среднего микрокристаллика фотолуминофоров / Д.Н. Хмиль, А.М. Камуз, П.Ф. Олексенко и др. // Там же. — С. 119—125.*
71. *Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. — Л.: Химия, 1980. — 672 с.*
72. *Theissing H.H. Macrodistribution of Light Scattered by Dispersions of Spherical Dielectric Particles. — JOSA, 1950. — 40, N 4. — P. 232—242.*
73. *Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. — М.: Мир, 1981. — 1.*
74. *Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. — М.: Мир, 1981. — 2.*

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины  
Проспект Науки, 45  
03028 Киев

Получено 24.05.2012