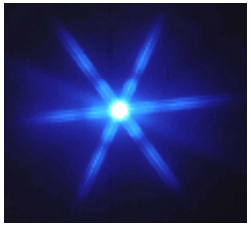
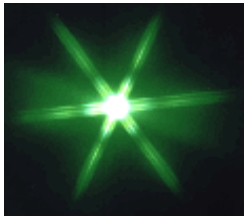
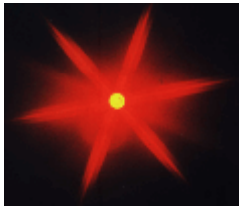
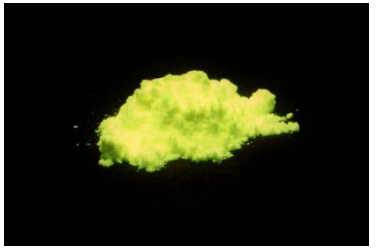
Optimale Leuchtstoffe für LED-Applikationen

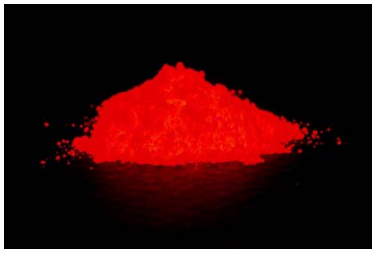




Thomas Jüstel

Institute for Optical Technologies
Münster University of Applied Sciences
tj@fh-muenster.de
www.fh-muenster.de/juestel

9. Tagung: LED in der Lichttechnik
Essen
12.-13. März 2013





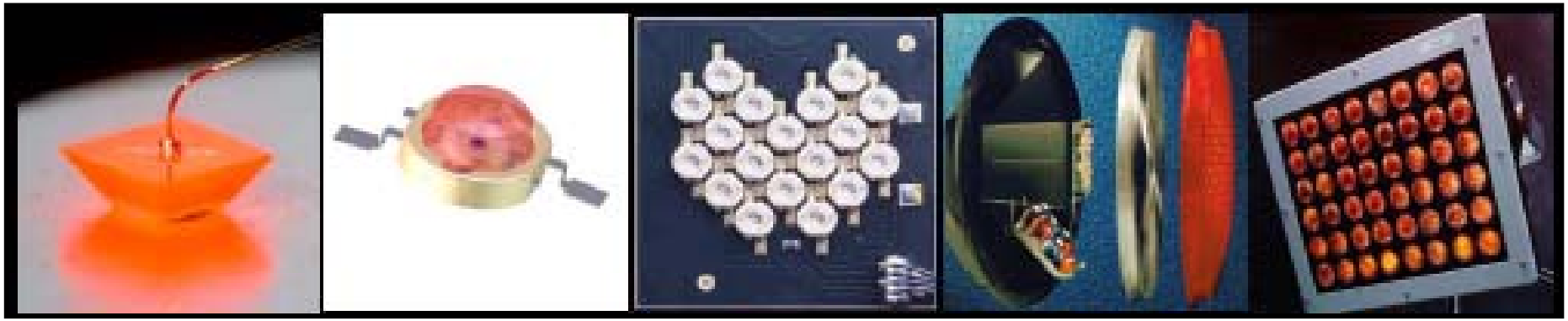
Inhalt

1. Leuchtstoffkonvertierte LEDs
2. Anforderungsprofil LED Leuchtstoffe
3. Konvertermaterialien für LEDs
4. Leuchtstoffpulver vs. –keramiken
5. Die Zukunft der leuchstoffkonvertierten LEDs
6. Literatur und Internet-Links

Edison-Glühlampe 1879

LEDs Fraunhofer-Gesellschaft 1999

1. Leuchtstoffkonvertierte LEDs – Aufbau von LED-Leuchten



Level 0	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
Halbleiter	+ Primäroptik + Kontakte + Kühlkörper	+ Leiterplatte	+ Sekundäroptik + Netzteil	+ Rahmen + Halterung + „Design“
LED-Chip	LED-Lampe	LED-Modul	LED-System	LED-Leuchte

+ Leuchtstoffe zur Farbkonversion - Prinzipiell auf allen Level einsetzbar

1. Leuchtstoffkonvertierte LEDs - Halbleitermaterialien

Chemische Zusammensetzung

(Al,In,Ga)P

- 580 nm – 700 nm
- Gelb → Orange → Rot

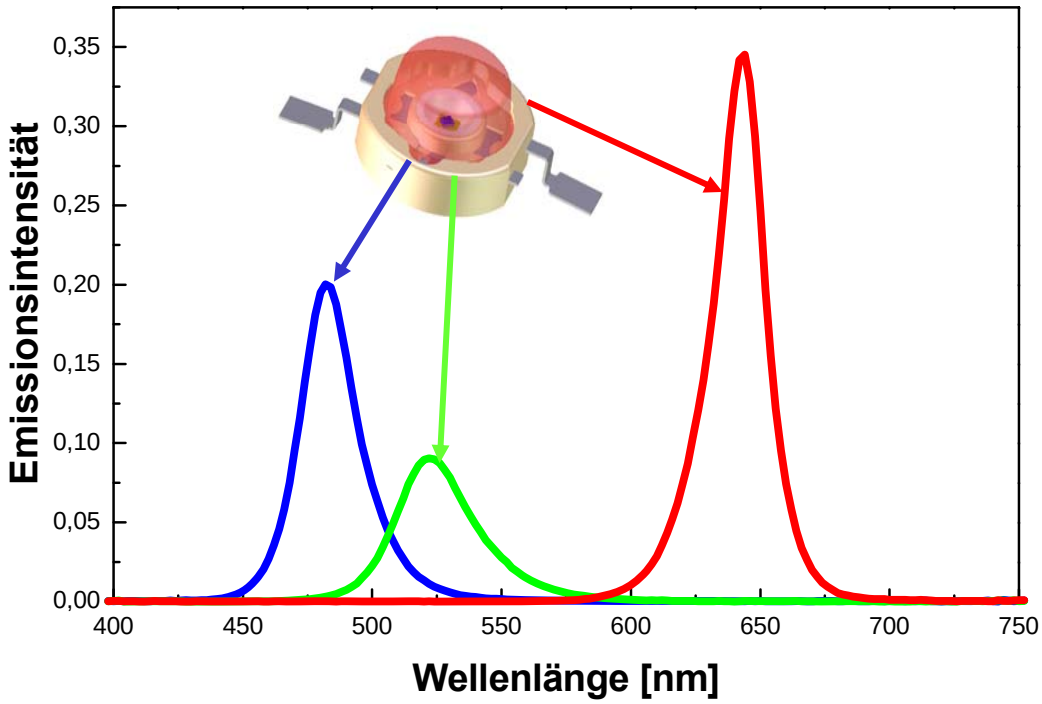
(Al,In,Ga)N

- 370 – 530 nm
- UV-A → Blau → Grün

(Al,Ga)N

- 210 – 370 nm
- UV-C → UV-A

Typische LED-Spektren

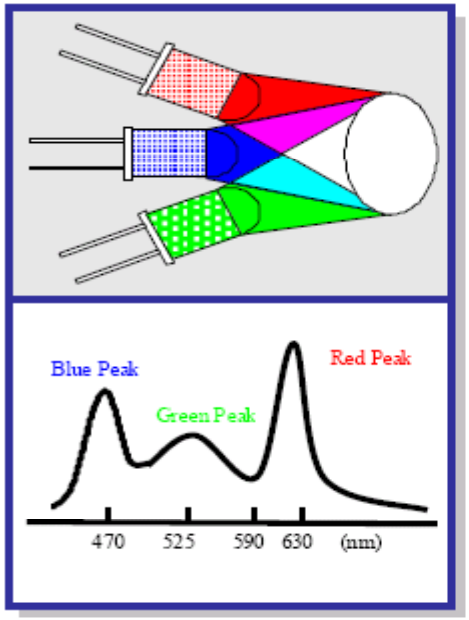
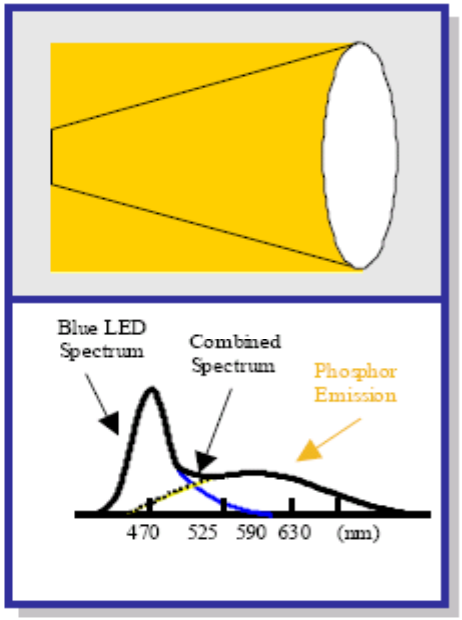
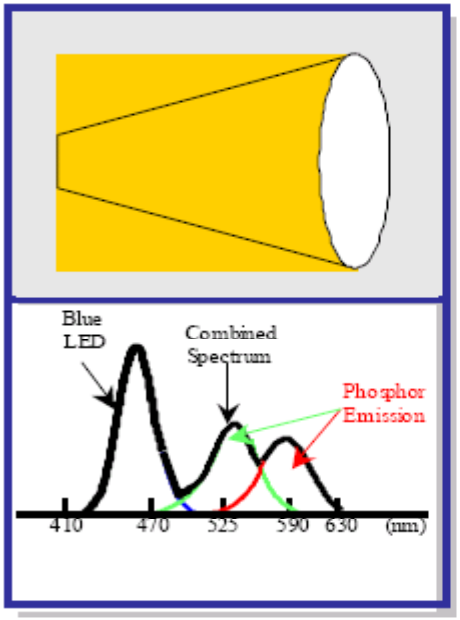
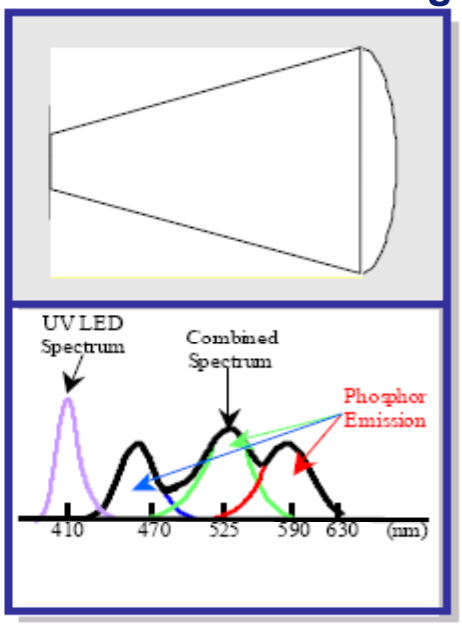


Alle Spektralfarben sind direkt mit LED zugänglich!

Elektrolumineszenz der Halbleiter liefert Emissionsbanden mit FWHM < 30 nm

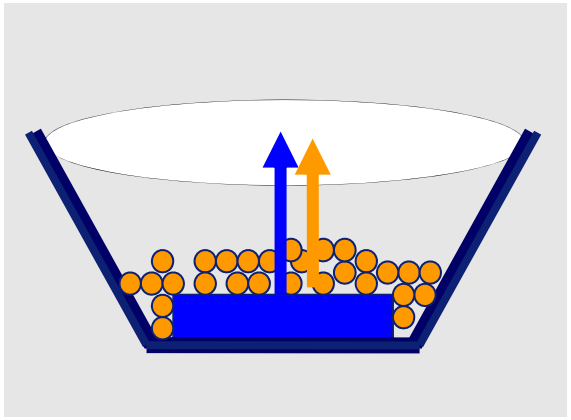
⇒ Weißes Licht hoher Farbwiedergabe nur mit Leuchtstoffen möglich!

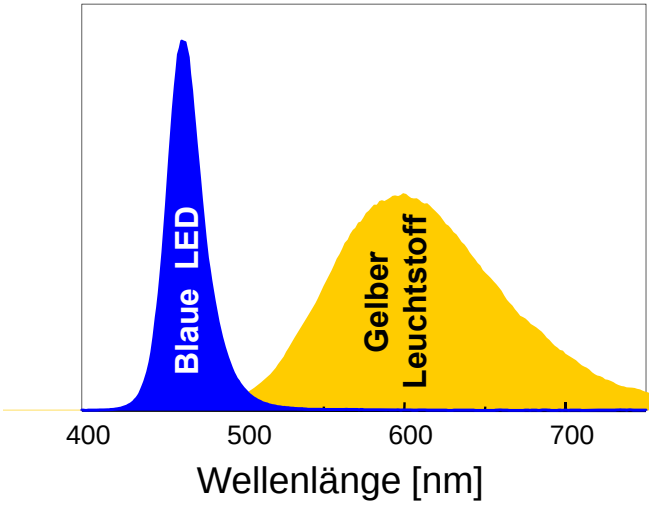
1. Leuchtstoffkonvertierte LEDs: Weißes Licht

Rot + Grüne + Blaue LEDs	Blaue LED + gelber Leuchtstoff	Blaue LED + grün-gelber + roter Leuchtstoff	UV LED + RGB Leuchtstoffmischung
			
Einstellbarer Farbpunkt	Fixer Weißpunkt	Fixer Weißpunkt	Fixer Weißpunkt
Schlechte Farbwiedergabe	Gute Farbwiedergabe für hohe T_C	Sehr gute Farbwiedergabe	Sehr gute Farbwiedergabe
Höchste Effizienz	Exzellente Stabilität	Gute Stabilität	Linienemitter anwendb.
		Spektrale Interaktion	Alterung durch UV

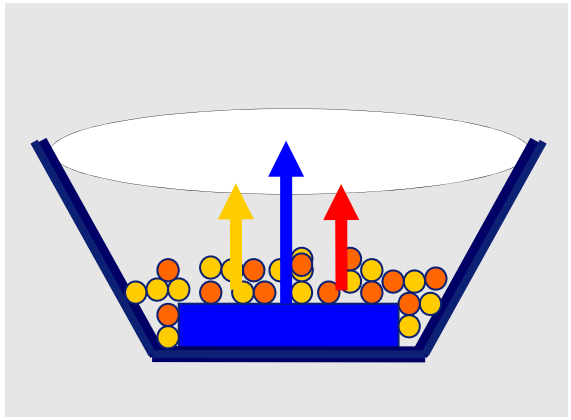
1. Leuchtstoffkonvertierte LEDs – Additive Farbmischung

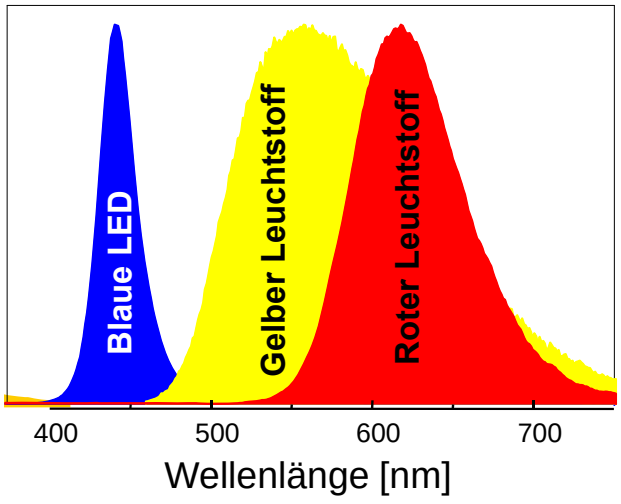
Blaue LED + gelber Leuchtstoff



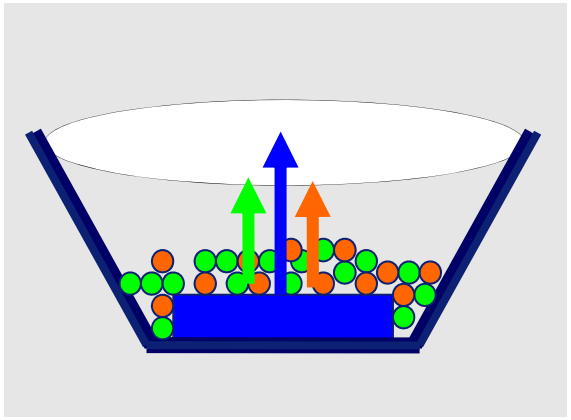


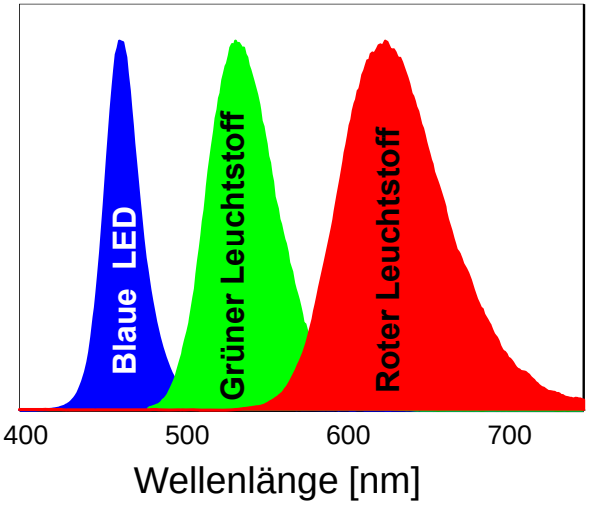
Blaue LED + gelber + roter Leuchtstoff



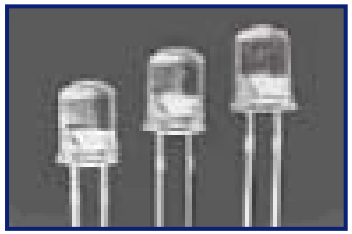


Blaue LED + grüner + roter Leuchtstoff

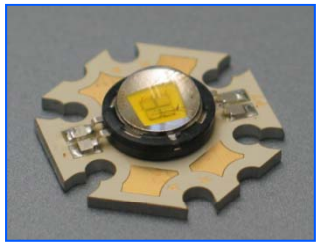




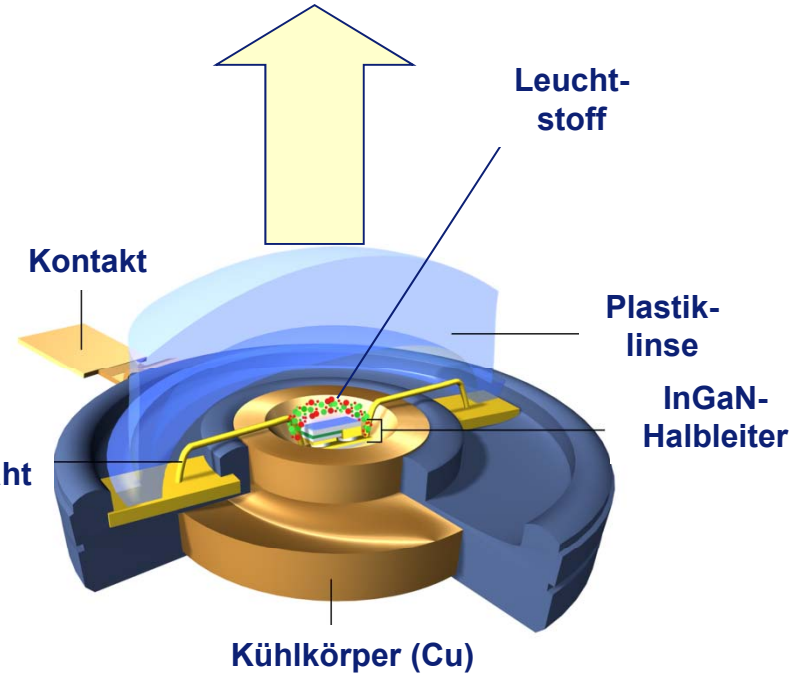
1. Leuchtstoffkonvertierte LEDs – Additive Farbmischung



< 1.0 lm
< 0.1 W
< 120 °C
< 100 W/cm²
> 120 K/W



10 – 150 lm
0.6 – 5 W
120 – 200 °C
100 – 200 W/cm²
2 – 12 K/W



(Al,In,Ga)N Halbleiter	+ Leuchtstoff (Konverter)	Lichtfarbe
Blau 420 – 480 nm	Gelb	Kalt-weiß
	Gelb + rot	Warm-weiß
	Grün + rot	Kalt- und warm-weiß
Near UV 370 – 420 nm	Blau + grün + rot	Kalt- und warm-weiß

2. Anforderungsprofil LED Leuchtstoffe

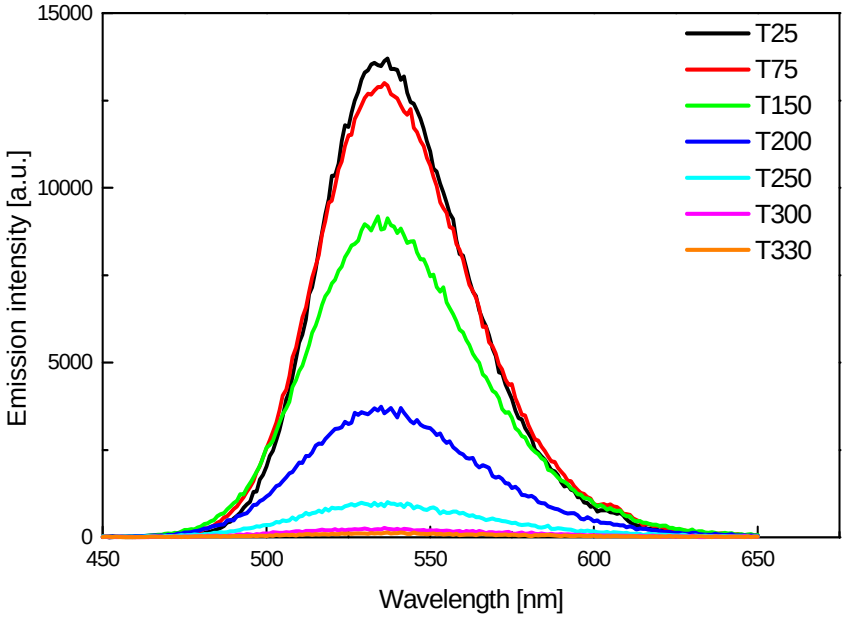
- **Kompatibilität mit dem LED-Herstellungsprozess**
  - chemische Stabilität
  - Geeignete Morphologie
- **Kompatibilität mit dem LED-Betrieb**
  - Stabilität gegenüber O_2, CO_2 und H_2O
  - Stabilität unter hoher Anregungsdichte (100 - 200 W/cm^2)
  - Photolumineszenz-Quantenausbeute > 90%
  - Hoher Absorptionsquerschnitt bei der Emissionswellenlänge der Halbleiter-LED → spin- and paritätserlaubte Übergänge,
    z. B. [Xe]4f^n – [Xe]4f^{n-1}5d^1

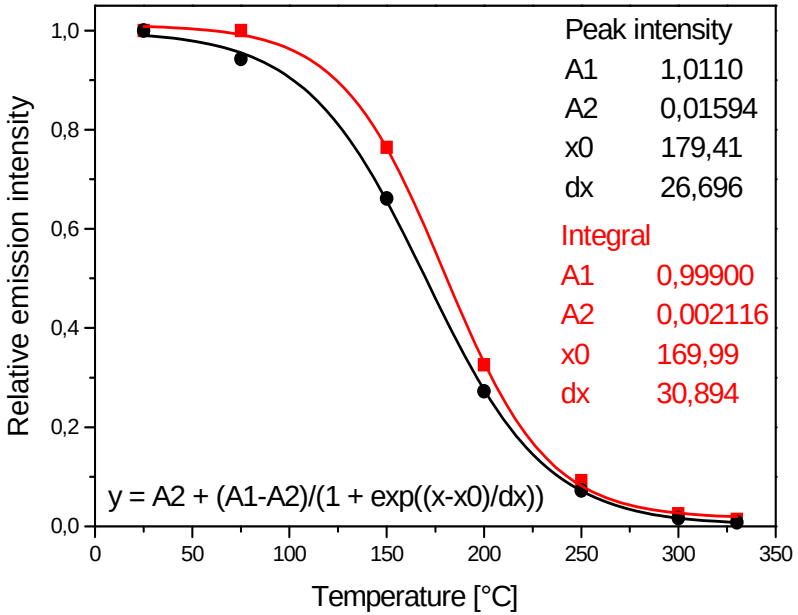
⇒ **Geeignete Aktivatorionen**

Emissionsfarbe	UV LED (370 – 420 nm)	Blaue LED (420 – 480 nm)
Blau	Eu^{2+}, Ce^{3+}, Bi^{3+}	-
Cyan	Eu^{2+}, Ce^{3+}	Eu^{2+}
Grün	Eu^{2+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}	Eu^{2+}, Ce^{3+}
Gelb	Ce^{3+}, Eu^{2+}, Mn^{2+}	Ce^{3+}, Eu^{2+}, Mn^{2+}
Rot	Eu^{2+}, Mn^{2+}, Eu^{3+}	Eu^{2+}, Mn^{2+}, (Yb^{2+})

2. Anforderungsprofil LED Leuchtstoffe

Thermische Löschung von $MeGa_2S_4$:Eu mit Me = Ca, Sr, Ba





λ_{exc} = 450 nm und λ_{em} = 525 nm

$BaGa_2S_4$:Eu Lit.: $T_{1/2}$ = 210 °C

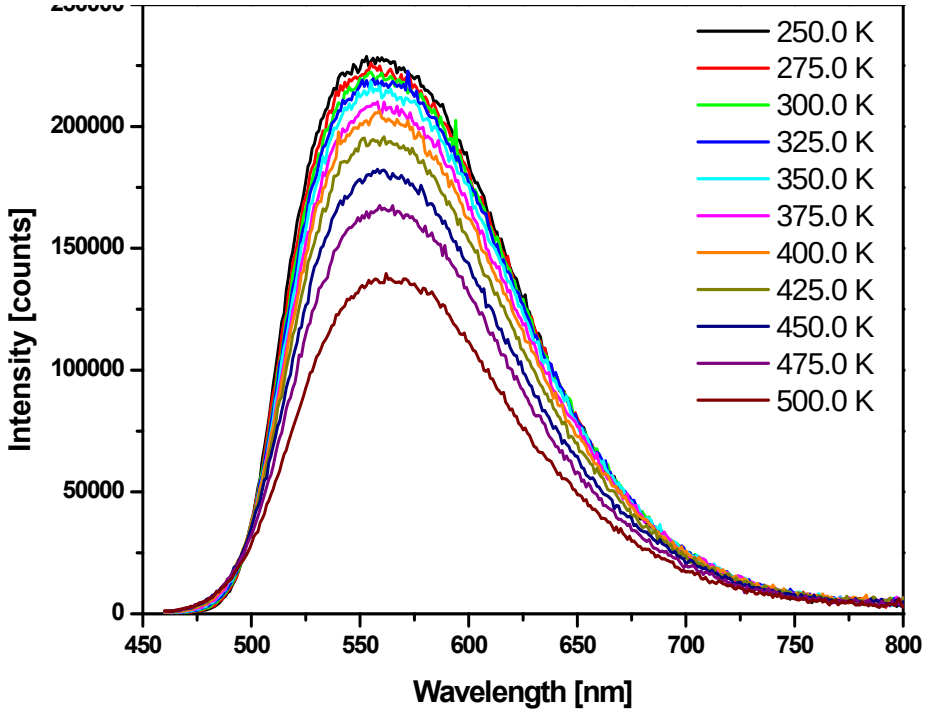
$SrGa_2S_4$:Eu Lit.: $T_{1/2}$ = 200 °C

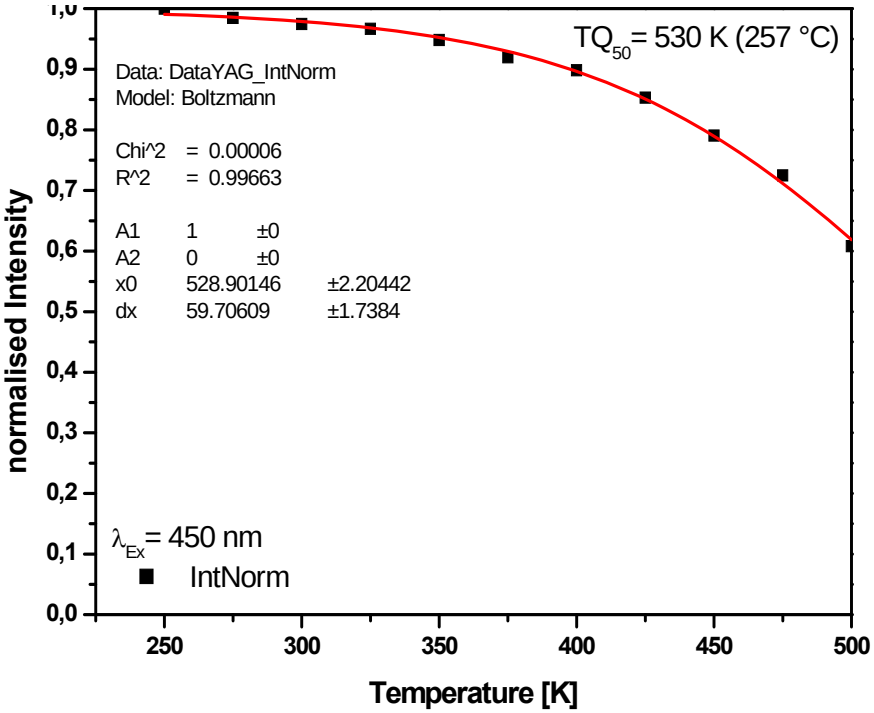
$CaGa_2S_4$:Eu Lit.: $T_{1/2}$ = 170 °C

Leuchtstoffe zeigen eine Abnahme der Photolumineszenz-Quantenausbeute mit der Temperatur. Das Ausmaß ist stark von der chem. Komposition abhängig

2. Anforderungsprofil LED Leuchtstoffe

Thermische Löschung der Ce^{3+} Lumineszenz in $Y_3Al_5O_{12}$





λ_{exc} = 450 nm und λ_{em} = 560 nm

$T_{1/2}$ > 250 °C für $Y_3Al_5O_{12}$:Ce(2%)

⇒ $Y_3Al_5O_{12}$:Ce ist ein geeigneter Leuchtstoff für High-Brightness/Power LEDs

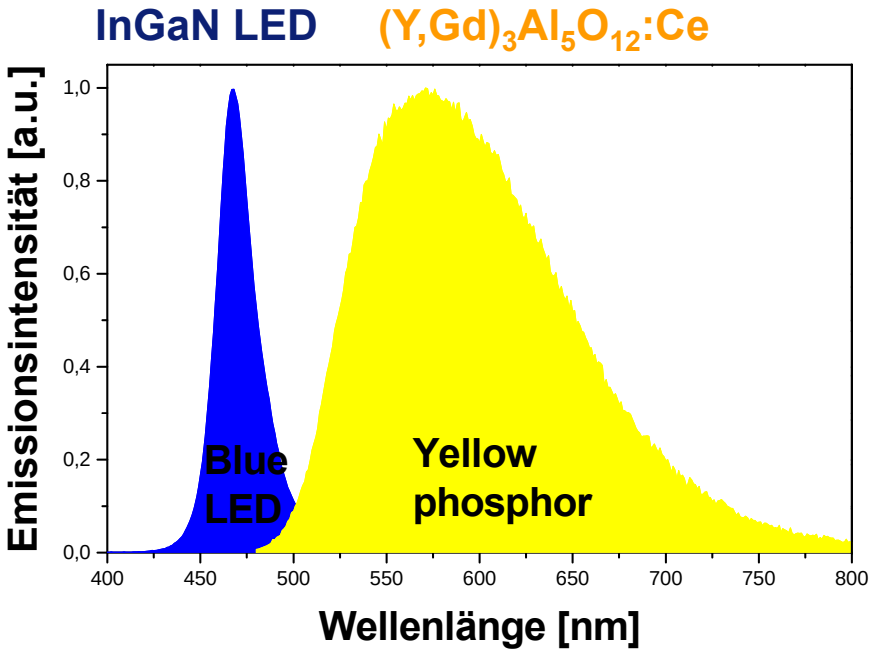
3. Konvertermaterialien für LEDs

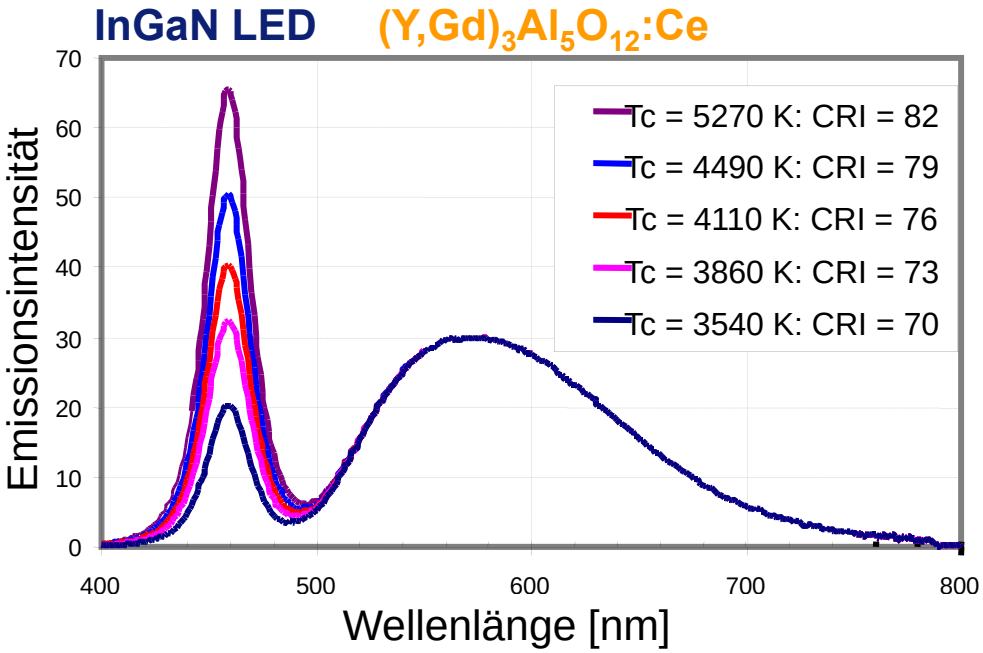
1. Anorganische Leuchtstoffe
   - mikroskalige Pigmente
     - $(Ca,Sr,Ba)Si_2N_2O_2:Eu$
     - $(Y,Gd,Tb,Lu)AG:Ce$
     - $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4:Eu$
     - $(Ca,Sr)S:Eu$
     - $(Ca,Sr,Ba)_2Si_5N_8:Eu$
     - $(Ca,Sr)AlSiN_3:Eu$
   - nanoskalige Pigmente
     - (Y,Gd,Tb,Lu)AG:Ce
   - Quantum dots
     - Zn(S,Se)
     - (In,Ga)P

2. Organische Farbstoffe
   - Polyzyklische aromatische Verbindungen
     - Perylene
     - Coumarine
   - Metallkomplexe
     - Ln^{3+}-Komplexe Ln = Tm, Tb, Eu
     - Ru- und Ir-Komplexe

Typische Konvertermaterialien

3. Konvertermaterialien für LEDs





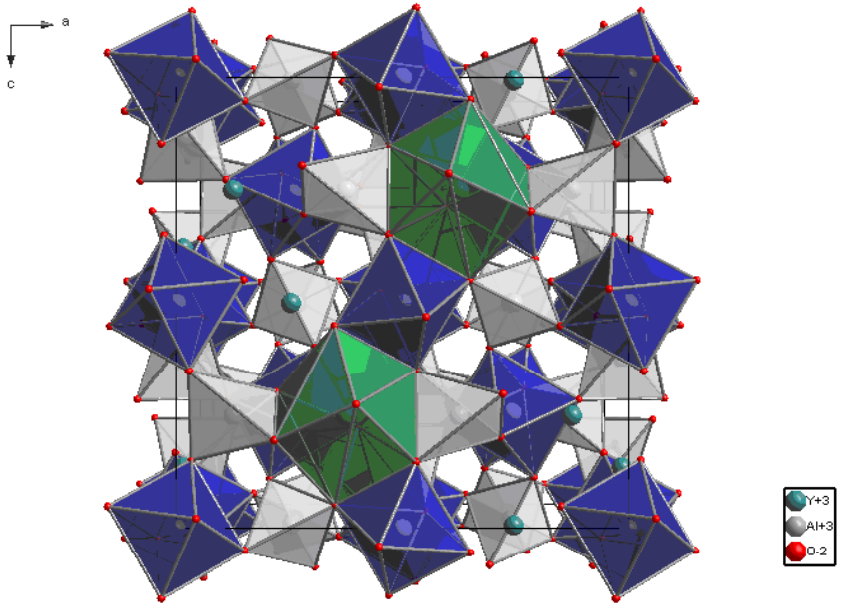
Kalt-weiße LEDs – Status Quo 2013

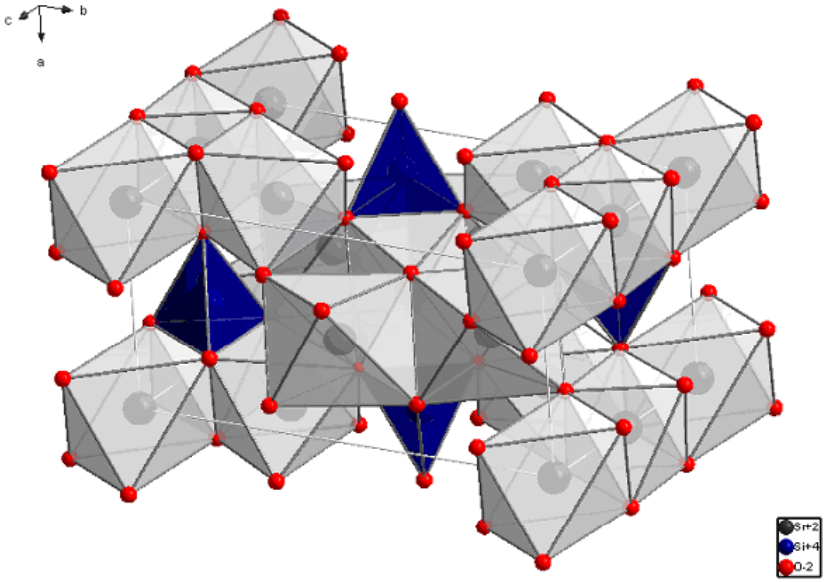
- **Farbwiedergabe CRI = 70 – 82**
- **Kaltes weißes Licht**
- **Lichtausbeute bis zu 276 lm/W @ 350 mA (CREE)**
- **Problem: Niedrige Farbwiedergabewerte für rote Farben und niedrige Farbtemperaturen**

3. Konvertermaterialien für LEDs – Gelb-emittierende LED-Leuchtstoffe

$A_3B_2C_3O_{12}:Ce^{3+}$ "Granate"
→ $(Y,Gd,Tb,Lu)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$

$AE_2SiO_4:Eu^{2+}$ "ortho-Silikate"
→ $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$





Kubisch (Raumgruppe #230)

Orthorhombisch (Raumgruppe #62)

3. Konvertermaterialien für LEDs

Eigenschaften von Ce^{3+}-aktivierten Leuchtstoffen

- Relativ schmale Absorptionsbanden
- Relativ breite Emissionsbande (Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands)
- Keine bekannten Ce^{3+} Leuchtstoffe mit roter Emission und einer hohen thermischen Löschtemperatur

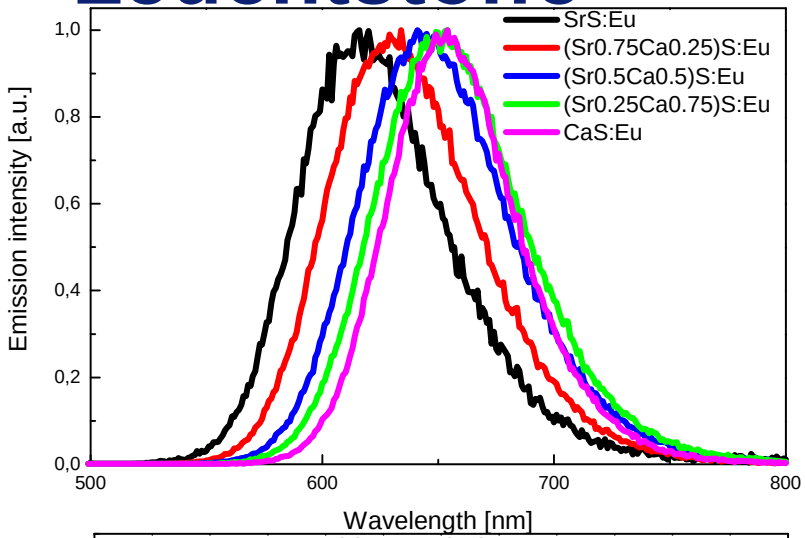
Alternative Aktivatoren für rot-emittierende Leuchtstoffe

Aktivator	Spektralbereich [nm]	Lumenäquivalent [lm/W_{opt}]	Abkling-zeit τ	Effizienz	Absorption bei 450 nm
Eu^{2+}	360 - 700	50 – 550	~ 1 µs	hoch	stark
Eu^{3+}	590 - 710	200 – 360	~ 1 ms	hoch	schwach
Sm^{2+}	670 - 770	< 100	~ 1 µs	hoch	moderat
Sm^{3+}	560 - 710	240 – 260	0.5 ms	moderat	schwach
Pr^{3+}	590 - 680	100 – 220	0.1 ms	moderat - hoch	schwach
Mn^{2+}	500 - 650	100 - 550	5-15 ms	hoch	schwach
Mn^{4+}	620 - 680	80 – 230	1-10 ms	hoch	moderat
Cr^{3+}	680 - 750	< 100	1-10 ms	hoch	moderat
Fe^{3+}	> 700	< 50	5-15 ms	moderat	schwach

3. Konvertermaterialien für LEDs – Rot-emittierende Eu^{2+}-Leuchtstoffe

Sulfidische Leuchtstoffe

$(Ca_{1-x}Sr_x)S:Eu$

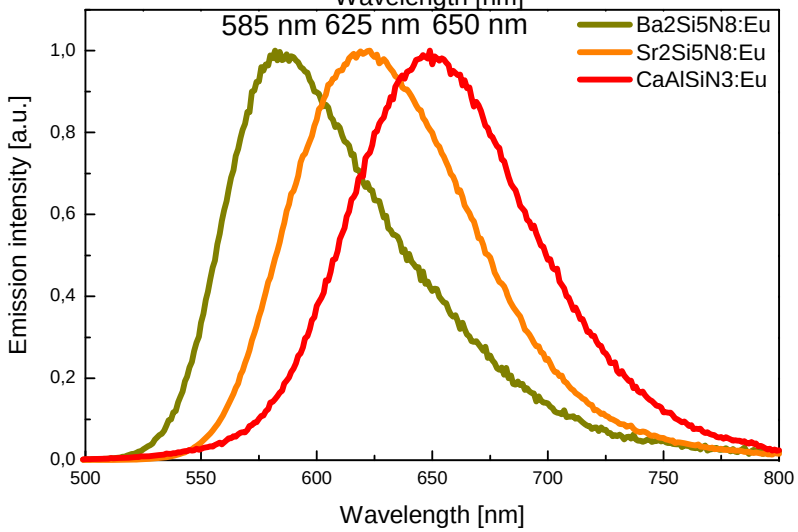


Nitridische Leuchtstoffe

$(Ca,Sr,Ba)_2Si_5N_8:Eu$

$(Ca_{1-x}Sr_x)AlSiN_3:Eu$

$(Ca,Sr,Ba)SiN_2:Eu$



3. Konvertermaterialien für LEDs – Ce^{3+} oder Eu^{2+} aktivierte Leuchtstoffe

Granate

- $(Y,Tb)_3Al_5O_{12}$:Ce
- $Lu_3Al_5O_{12}$:Ce
- $Lu_3(Ga,Al)_5O_{12}$:Ce
- $(Lu,Y)_3Sc_2Al_3O_{12}$:Ce
- $(Y,Lu)_3(Al,Mg,Si)_5O_{12}$:Ce
- $Ca(Y,Lu)_2Al_4SiO_{12}$:Ce

Ortho-Silikate

- $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu
- $(Ca,Sr,Ba)_3SiO_5$:Eu

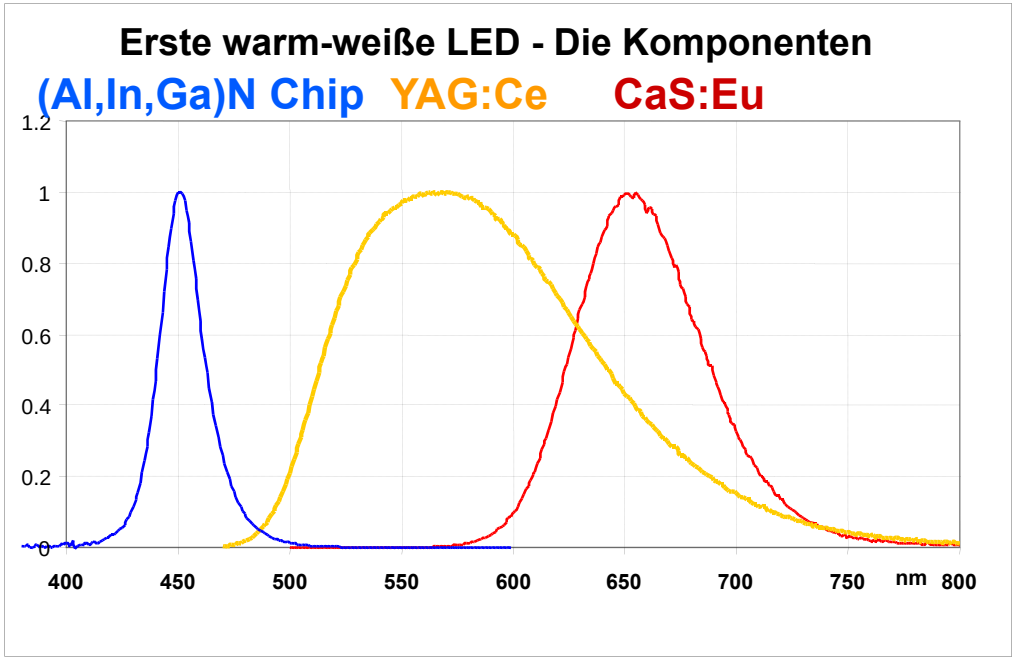
(Oxy)Nitride

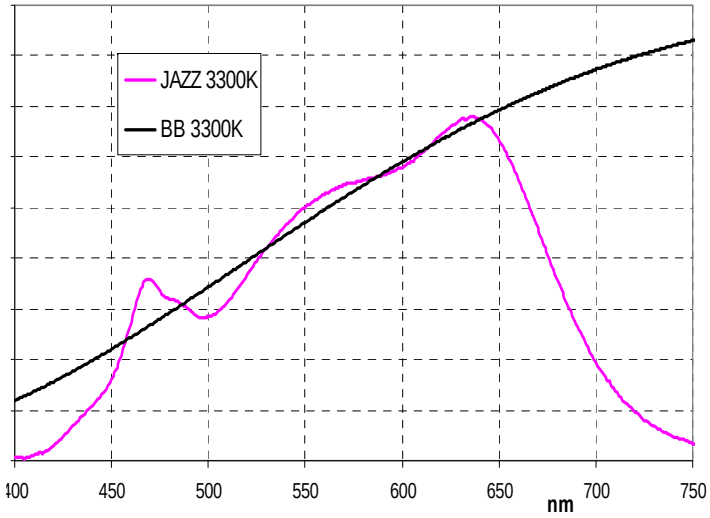
- $(Sr,Ca,Ba)_2Si_5N_8$:Eu „2-5-8“
- $(Sr,Ca,Ba)Si_2N_2O_2$:Eu „1-2-2-2“
- $(Ca,Sr)AlSiN_3$:Eu „1-1-1-3“
- $(Ca,Sr,Ba)SiN_2$:Eu „1-1-2“
- $La_3Si_6N_{11}$:Ce „3-6-11“
- $Ba_3Si_6O_{12}N_2$:Eu
- α,ß-SiAlONes:Eu

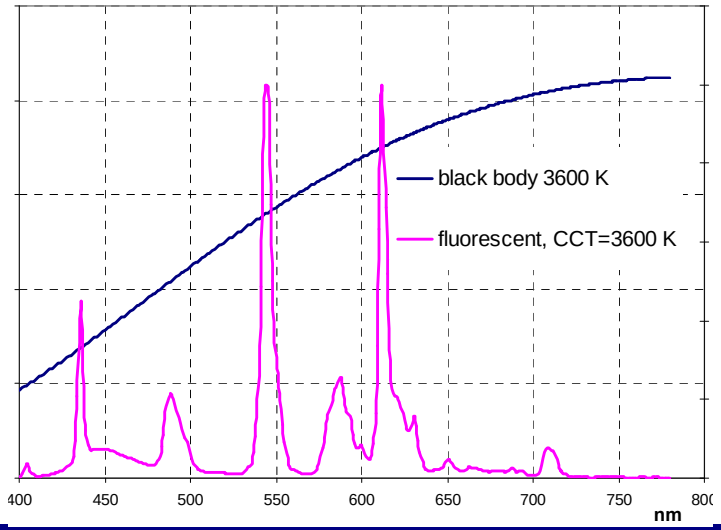
Auswahlkriterien eines Anwenders

- Patentsituation
- Preis/Zugang
- Chemische Stabilität
- Farbpunktstabilität
- Konversionseffizienz (QA)
- Thermische Löschung
- Absorptionsspektrum
- ....
- (Umweltverträglichkeit)

3. Konvertermaterialien für LEDs







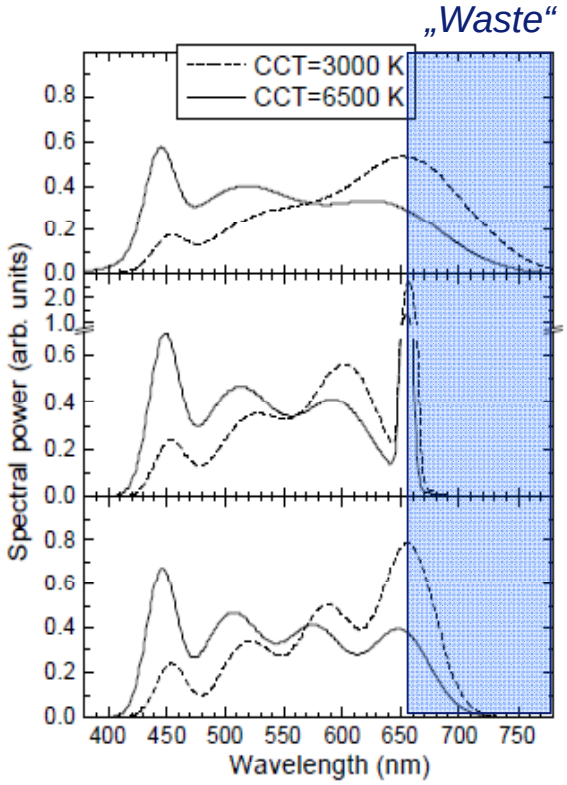
Warm-weiße LEDs für Innenraumbeleuchtung

- gelblich-weißes, d.h. warm-weißes Licht
- gute Wiedergabe von allen Farbtönen vergleichbar mit Halogenlampen
- Lichtausbeute < 150 lm/W

3. Konvertermaterialien für LEDs

Ursachen für die geringere Lichtaubeute

1. Spektrale Wechselwirkung, d.h. Re-absorption
2. Reduktion des Lumenäquivalents (LE)



FWHM [nm]	Position (nm)	LE (lm/W)	Leuchtstoff
115	635	257	$(Ca,Sr,Ba)_2Si_5N_8:Eu$ $(Ca,Sr)AlSiN_3:Eu$
20 – 30	655	278	$Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$
20 – 30	620	320	Mn^{4+} - aktiviert Eu^{3+} - aktiviert
50 – 60	655	269	Eu^{2+}- aktiviert
50 – 60	620	300	Eu^{2+}- aktiviert

A. Zukauskas et al., Applied Phys. Lett. 93 (2008) 051115

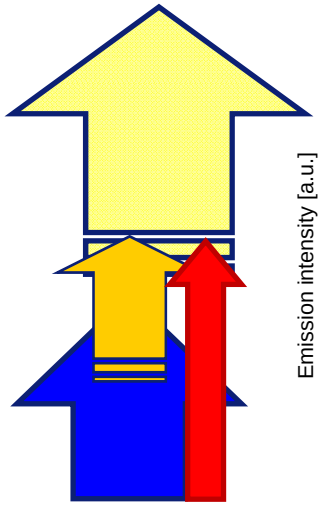
3. Konvertermaterialien für LEDs

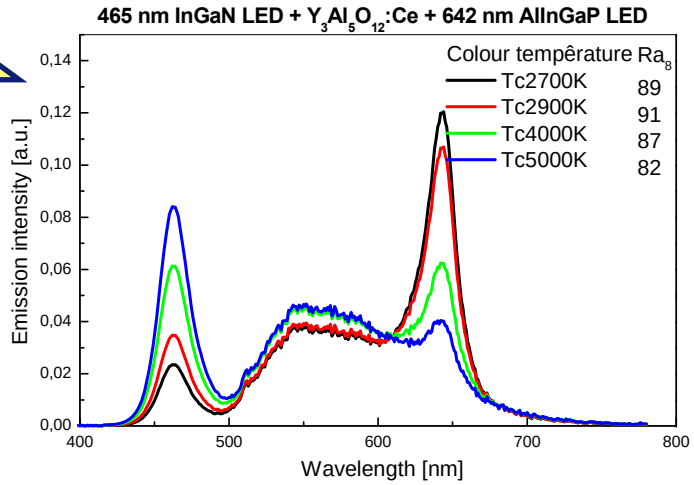
Rot-emittierende Linienemitter bieten ein hohes Lumenäquivalent bei gleichzeitig gesättigtem Farbpunkt:

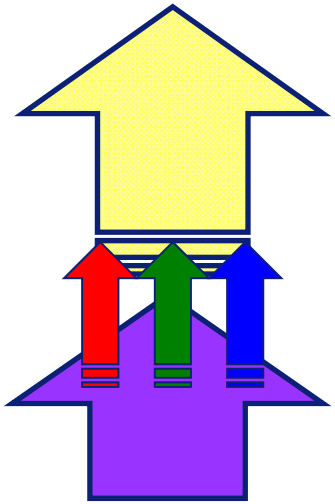
- **Außenbeleuchtung**
- **Selbstleuchtende Bildschirme (CRTs, PDPs, OLEDs, etc.)**
- **Nicht-selbstleuchtende Bildschirme (LCDs)**

Publizierte oder patentierte Ansätze

Blaue InGaN + Gelber Leuchtstoff + Rote AlInGaP oder Nah UV InGaN + RGB Mischung







Geeignete Aktivatoren

- **Eu^{2+}**
- **Eu^{2+}, Ce^{3+}, Mn^{2+}**
- **Eu^{2+}, Eu^{3+}, Mn^{4+}**

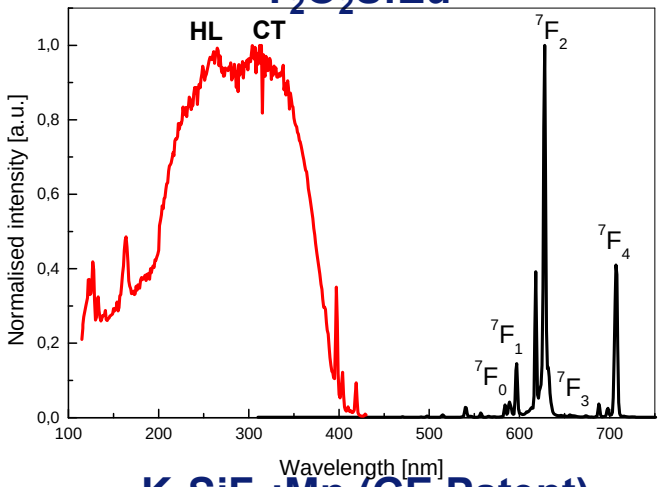
reduzierte spektrale Interaktion

3. Konvertermaterialien für LEDs

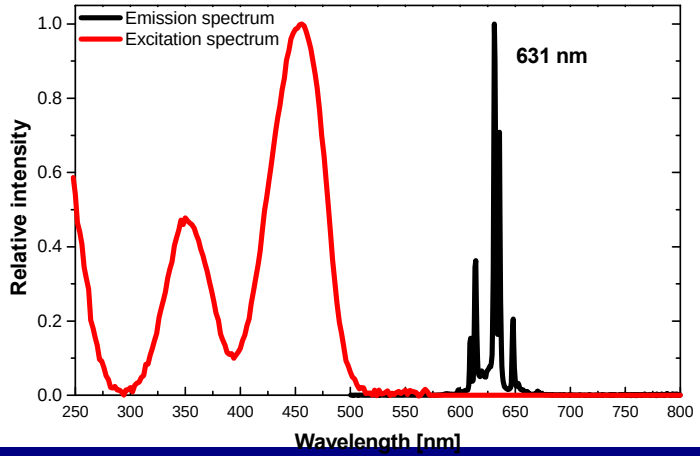
Aktivatoren mit roter Linienemission sind entweder SE or ÜM-Ionen

Aktivator	λ_{max} [nm]	LE [lm/W_{opt}]
Eu^{3+}	590 - 620	220 – 360
Sm^{3+}	598, 643	240 – 260
Pr^{3+}	590 - 680	100 – 220
Mn^{4+}	620 - 680	80 – 250
Cr^{3+}	680 - 750	< 100
Fe^{3+}	> 700	< 50

Y_2O_2S:Eu



K_2SiF_6:Mn (GE Patent)

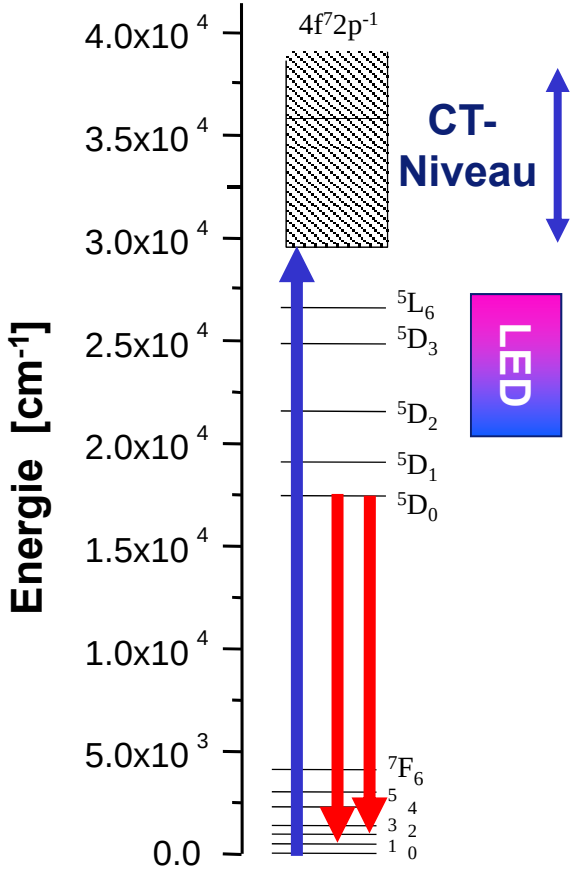


3. Konvertermaterialien für LEDs

Leuchtstoffkomposition	LE [lm/W_{opt}]
(Zn,Cd)S:Ag	84
$Zn_3(PO_4)_2$:Mn	157
Y_2O_2S:Eu	215
$Y(V,P)O_4$:Eu	225
$(Y,Gd)BO_3$:Eu	270
Y_2O_3:Eu	285
$Y_2W_3O_{12}$:Eu	300
Ba_2GdTaO_6:Eu	320
$BaYB_9O_{16}$:Eu	340
$InBO_3$:Eu	360

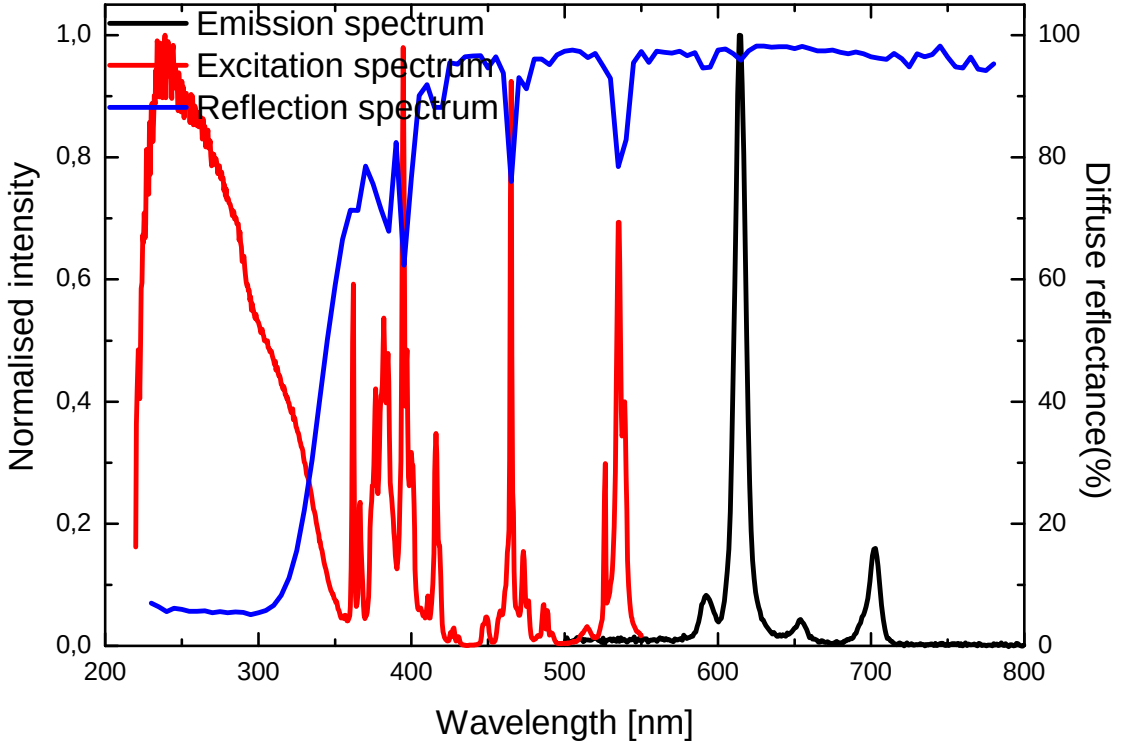
Monochrome Emission bei	LE [lm/W_{opt}]
585 nm	558
595 nm	475
611 nm	335
700 nm	3

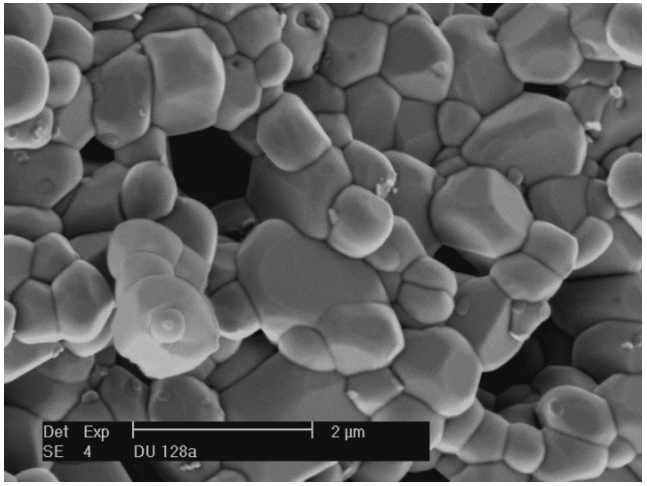
Vereinfachtes Energieniveauschema von Eu^{3+}



3. Konvertermaterialien für LEDs

$LiEuMo_2O_8$ und $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$



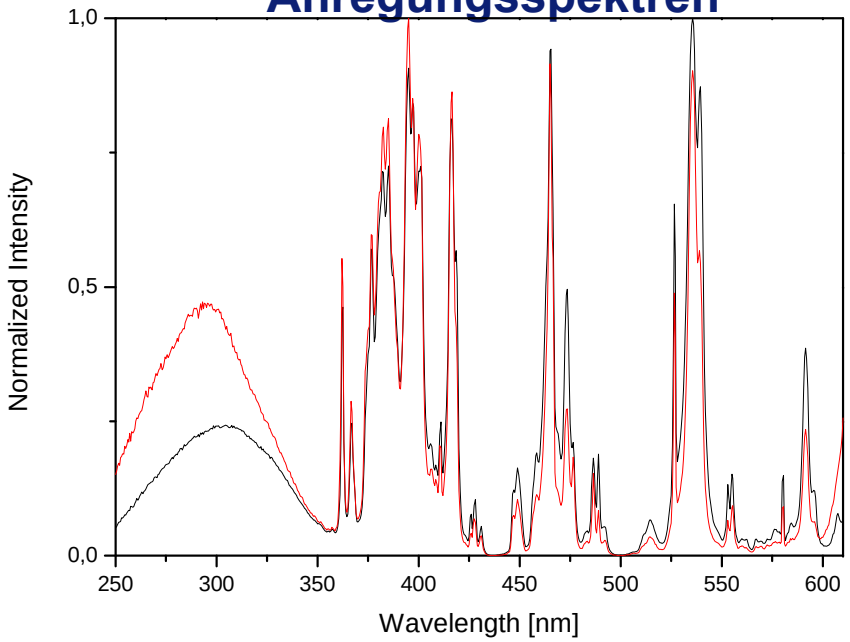


QE_{465} ~ 100%	LE = 269 lm/W_{opt}
R_{465} = 75%	λ_{max} = 614 nm
R_{395} = 60%	$\lambda_{centroid}$ = 623 nm
x = 0.665	$\tau_{1/e}$ = 0.39 ms
y = 0.333	d_{50} = 4.2 µm

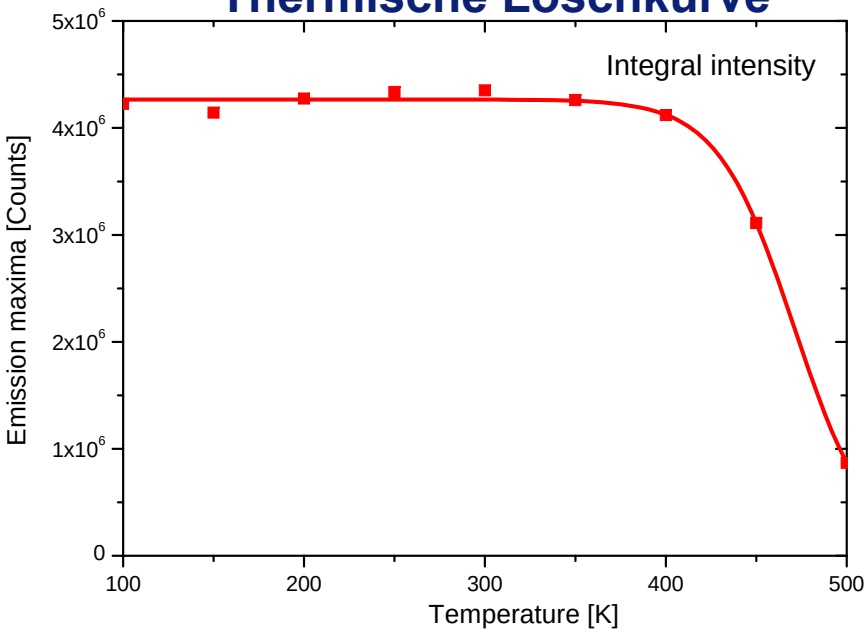
3. Konvertermaterialien für LEDs

Eigenschaften der Eu^{3+}-dotierten Molybdatleuchtstoffe

Anregungsspektren



Thermische Löschkurve

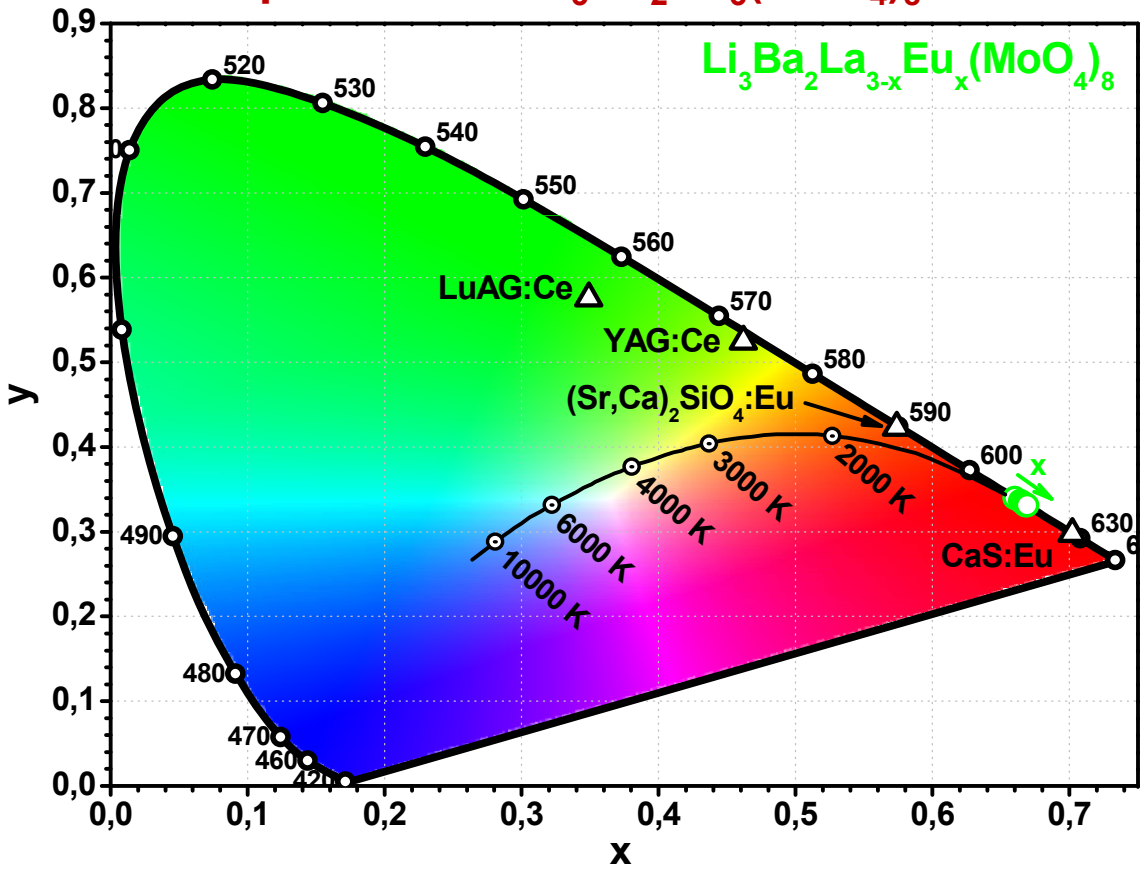


Patent Application Publication US2007/0090327, "Novel red fluorescent powder", Industrial Technology Research Institute, Taiwan

- **M. Rico, U. Griebner, et.al, "Growth, spectroscopy, and tunable laser operation of the disordered crystal $LiGd(MoO_4)_2$ doped with ytterbium", J. Opt. Soc. Am. B 23 (2006) 1083**

3. Konvertermaterialien für LEDs

C.I.E. 1931 Farbpunkte von $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$ vs. CaS:Eu



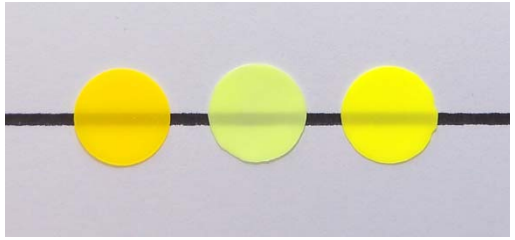
Weiße pcLEDs

- Blaue LED + (Y,Lu)AG:Ce + $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$
- Nah UV LED + blauer Leuchtstoff + grüner Leuchtstoff + $Li_3Ba_2Ln_3(MoO_4)_8$

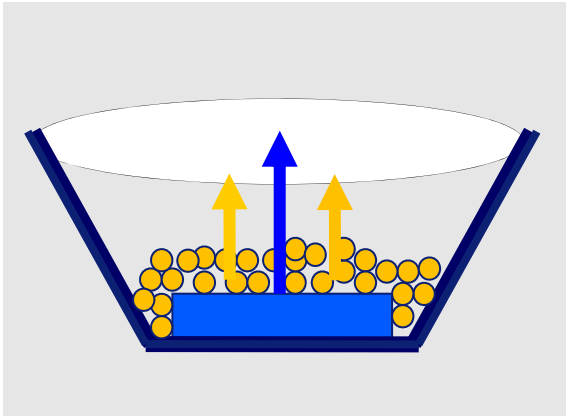
4. Leuchtstoffpulver vs. –keramiken

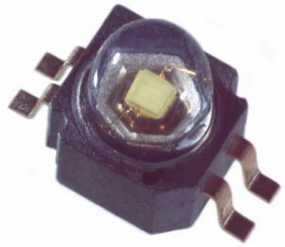
Vorteile von Keramiken

→ Homogenere Schichtdicke (geringere Farbpunktvarianz)
→ Höhere Wärmeleitfähigkeit (bessere Wärmesenke)
→ Einfachere Anwendung (Pick & Place)

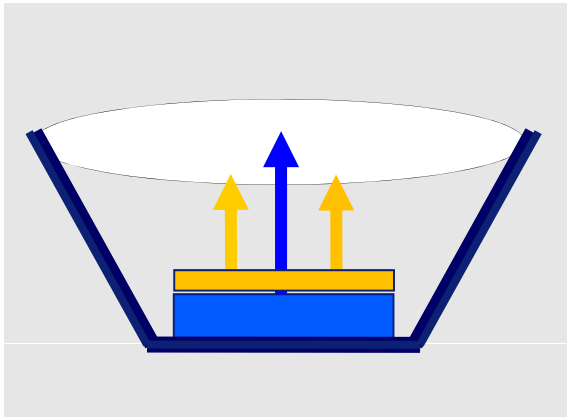


Blaue LED + YAG:Ce Leuchtstoffpulver





Blaue LED + YAG:Ce Keramikkonverter

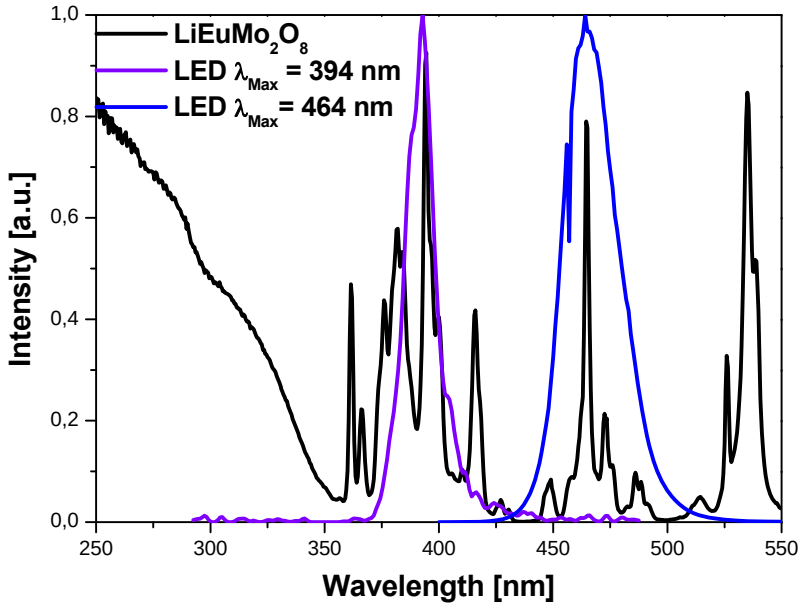


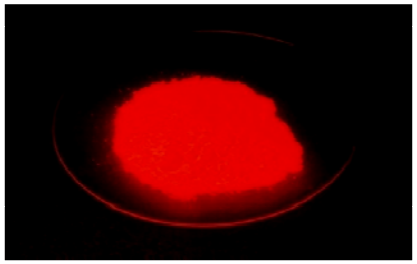
4. Leuchtstoffpulver vs. –keramiken

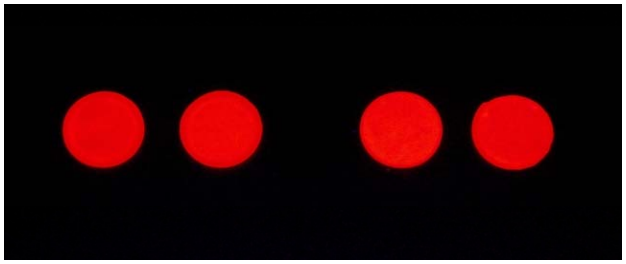
$LiEuMo_2O_8$ als Konverter in weiß-emittierenden pcLEDs?

→ In nah UV emittierenden LEDs (370 – 400 nm)

→ Konversion der Pulver in eine Keramik zur Erhöhung der optischen Weglänge



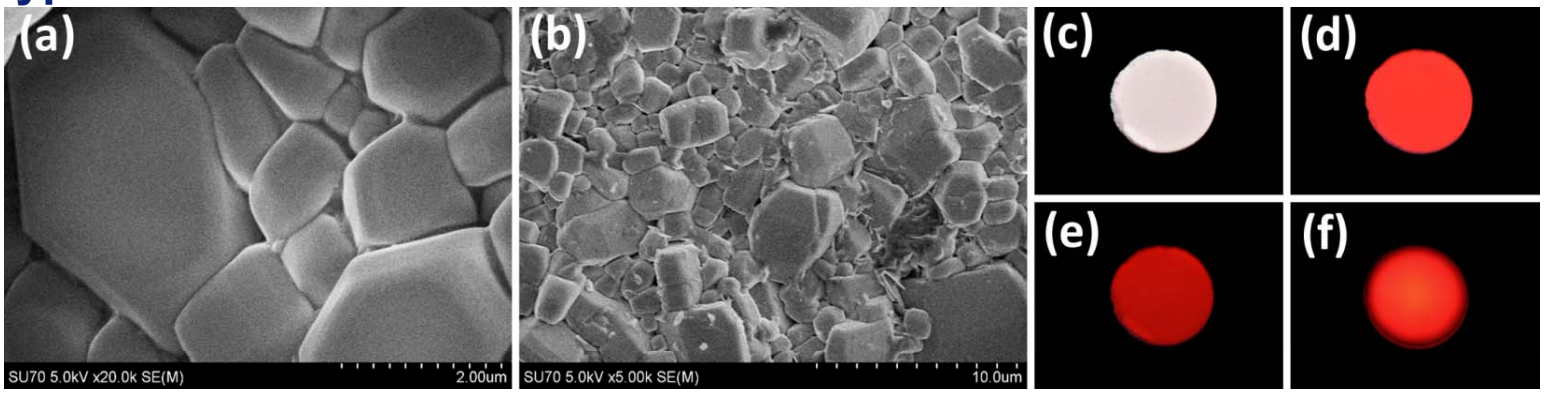




4. Leuchtstoffpulver vs. –keramiken

Ziel: Erhöhung der Absorption von $LiEuMo_2O_8$ und $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$

- Eu-Konzentration am Limit!
- Kommerziell verwendete Keramik-Konverter ⇒ Ce-dotierte Granate
- Typische Dicke: 0.3 ... 0.7 mm



REM Bilder von $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$ Keramiken
Vergrößerung: (a)×20.0k und (b) ×5.0k
Digitalfotos der Keramiken: (c) amTageslicht, (d) unter 365 nm Bestrahlung
(e) Anregung mit 380 nm LED
(f) Anregung mit 455 nm LED

Literatur: J. Mater. Chem. 22 (2012) 22126

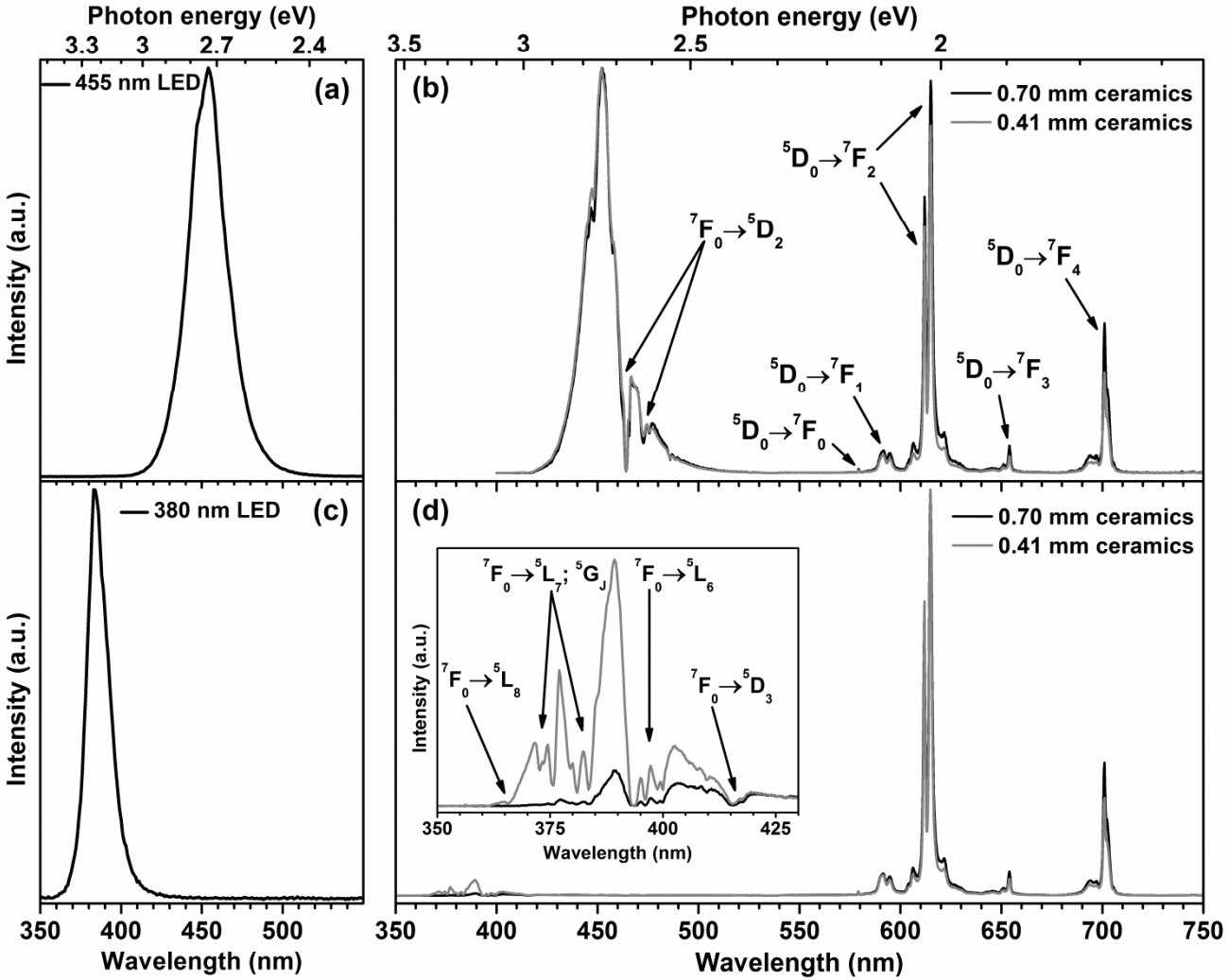
4. Leuchtstoffpulver vs. –keramiken

pcLEDs mit $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$

455 nm InGaN LED

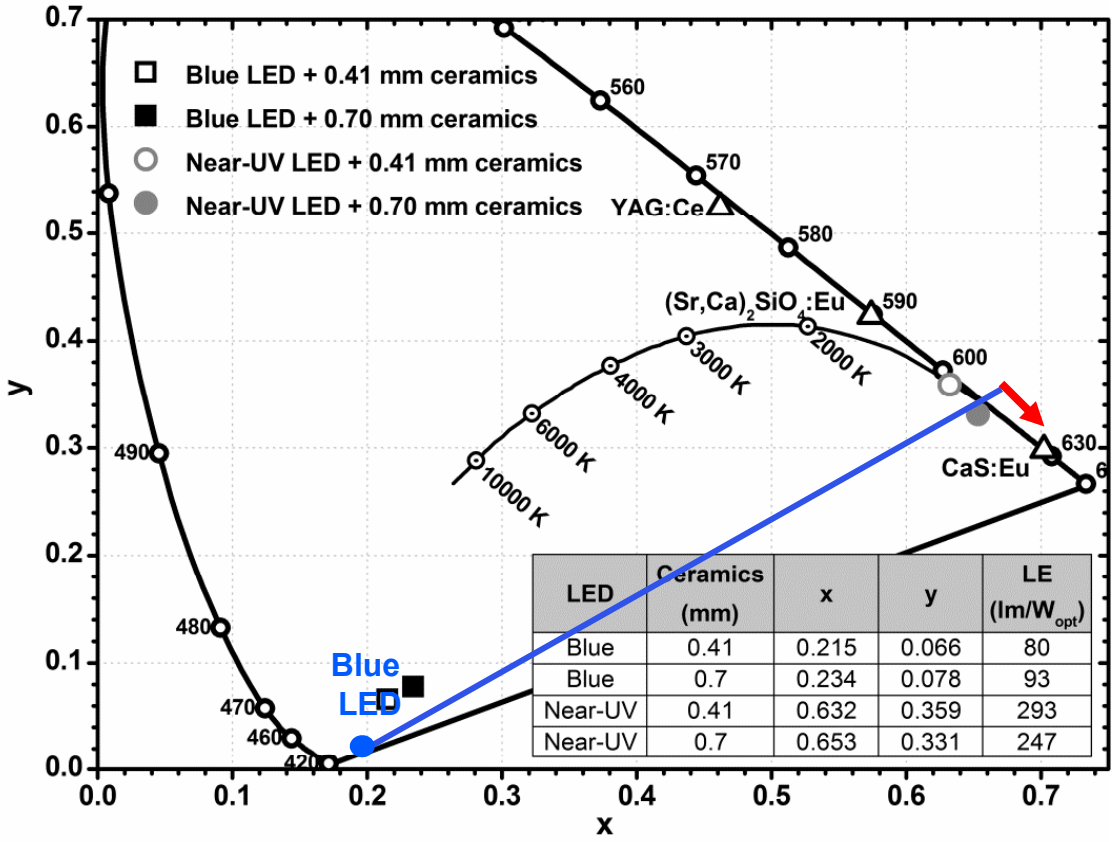
380 nm InGaN LED

⇒ Vollständige Konversion möglich!



4. Leuchtstoffpulver vs. –keramiken

C.I.E. 1931 Farbpunkte von pcLEDs mit $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$



LED	Ceramics (mm)	x	y	LE (lm/W_{opt})
Blue	0.41	0.215	0.066	80
Blue	0.7	0.234	0.078	93
Near-UV	0.41	0.632	0.359	293
Near-UV	0.7	0.653	0.331	247

Blaue LEDs + $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$ Keramik ⇒ geringe Rotverschiebung

Nah UV LEDs + $Li_3Ba_2Eu_3(MoO_4)_8$ Keramik ⇒ vollständige Konversion

5. Die Zukunft der LED

Spezialanwendungen → Innenraumbeleuchtung → Straßenbeleuchtung

Monheimsallee Aachen

Philips Urban Line

Entwicklung: - InGaN Chip: EL Efficiency↑ 75%

- Leuchtstoffmischung: Lumenäquivalent↑ $\underline{400\ lm/W_{opt}}$

Weitere Option: "On-demand Lighting" $300\ lm/W_{el}$

- Gedimmt oder ausgeschaltet in Abwesenheit von Fußgängern
- Lineares Hochdimmen bei Annäherung eines Fußgängers

5. Die Zukunft der LED

Markt-Trend: Licht und Gesundheit

- Licht beeinflusst das Wohlbefinden, z.B. den „Winter-Blues“ — Weiße LED
- Licht steuert Hormone, z.B. das Schlafhormon Melatonin, und damit auch den Biorhythmus — 430 nm LED
- Licht heilt Hautkrankheiten wie Akne, Psoriasis, Vitiligo, etc. — Blau + Rot
- Licht wirkt therapeutisch bei Vitamin D Mangel, Gelbsucht und bei rheumatischen Beschwerden — 450 nm LED
- Licht hat schmerzstillende Wirkung → NO-Freisetzung — 453 nm LED
- Licht kann zur Entfernung von Haaren verwendet werden (Epilation) — 810 nm LED

→ Produktdiversifikation durch Konverter mit Linien- oder Bandenemission

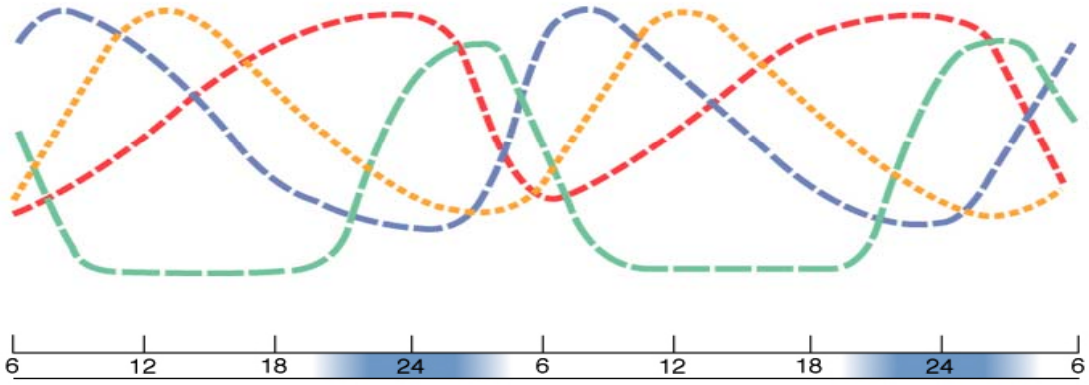
5. Die Zukunft der LED

Beeinflussung der zirkadianen Rhythmen

- Stimmung, Leistungsfähigkeit, Aufmerksamkeit
- Hormonproduktion:
  - Melatonin (Schlafsignal)
  - Cortisol (Stresssignal)
- Wach-/Schlafmuster und viele andere biochemische Prozesse

Mittags (5500 K)

Abends (3000 K)



Körpertemperatur

Melatoninkonzentration

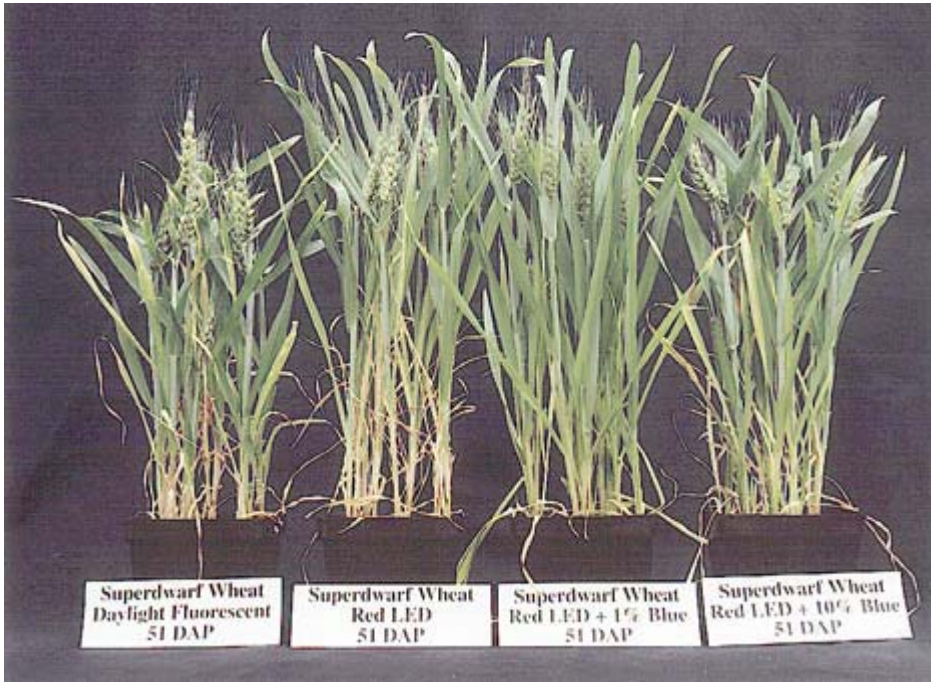
Cortisolkonzentration

Aufmerksamkeit

5. Die Zukunft der LED

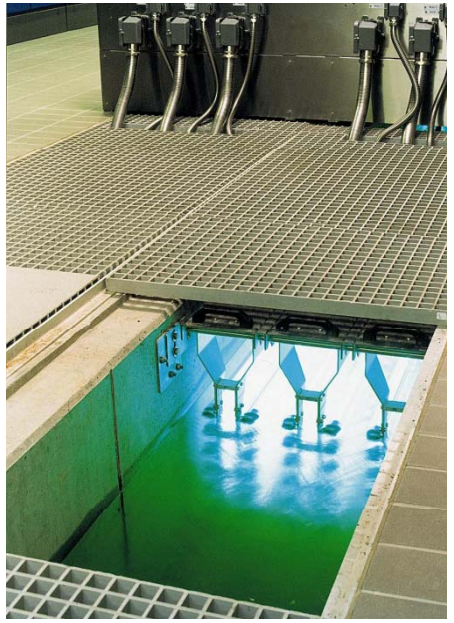
Pflanzenbeleuchtung - Photochemie

- Rote LEDs und 10% blaue LEDs
- Weizen gezüchtet am “Plant Space Biology Laboratory at KSC”

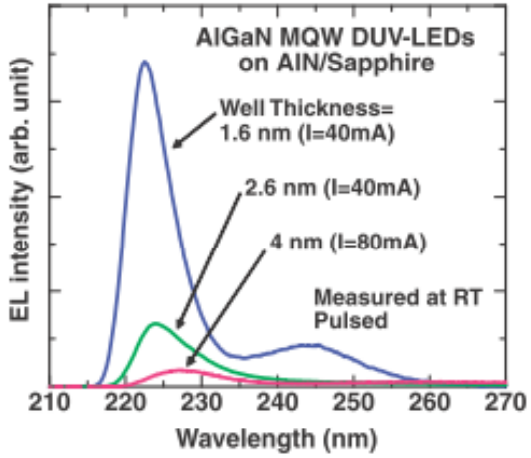


5. Die Zukunft der LED

Wasseraufbereitung (Wasserwerke + „Point-of-use“)

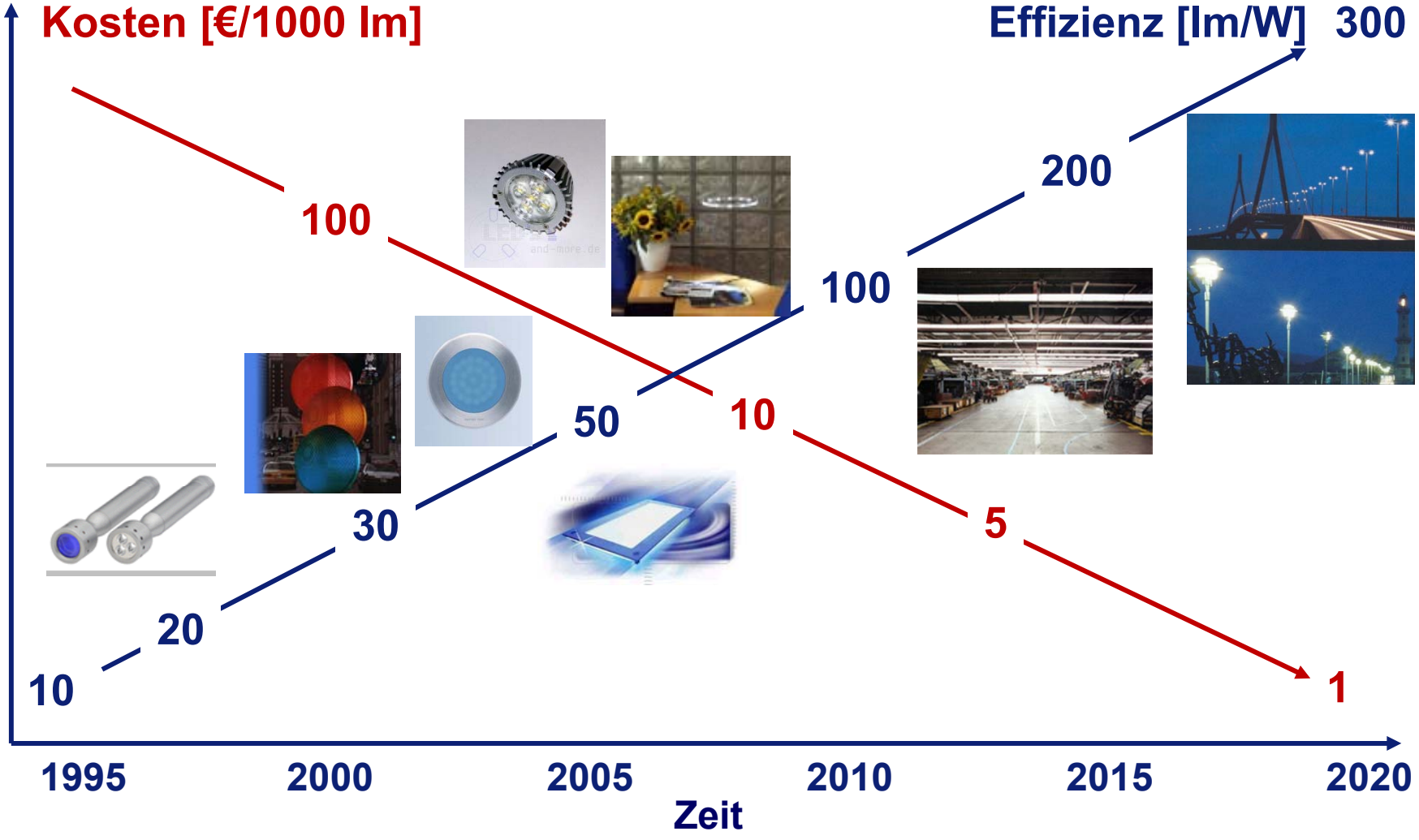


- Ultraviolettes Licht (265 nm) desinfiziert
  - Vermehrung von Mikroorganismen wird gestoppt
- Ultraviolettes Licht (< 250 nm) oxidiert
  - Entfernung von Pestiziden, Herbiziden, pharmazeutischen Rückständen etc. aus Grund-, Oberflächen-, oder Abwässern



Heute:	Hg-Gasentladungslampen
Beschluss:	Genf, 21.01.2013: 2020 Verbot von Hg
LED:	Hg-frei
	Kompakt
	Effizient
	Spektral modulierbar (ggf. mit UV-UV-Konverter)

5. Die Zukunft der LED



5. Die Zukunft der LED

Trends im Lichtquellenmarkt

Lifestyle + Arbeitseffizienz

Gesundheit

Ambiente

Umweltverträglichkeit

Anwendernutzen

Beleuchtung

Energieeffizienz
Lebensdauer
Recycling

Geometrische und spektrale Flexibilität

Zeit

„Neue“ Anwendungsbereiche

- Kommunikationstechnologie
- Photochemie / Biochemie / Agrikultur
- Desinfektions- bzw. Reinigung von Wasser / Luft / Oberflächen

6. Literatur und Internet-Links

Literatur

- R. Heinz, Grundlagen der Lichterzeugung – von der Glühlampe bis zum LASER, Highlight-Verlag, 2004
- M. Born, T. Jüstel, Elektrische Lichtquellen, Chemie in unserer Zeit 40 (2006) 294
- T. Jüstel, S. Möller, H. Winkler, W. Adam, Luminescent Materials in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1-28, Wiley-VCH (2012)

Internet-Links

- Homepage T. Jüstel www.fh-muenster.de/juestel
- CREE http://www.cree.com/
- GELcore http://www.gelcore.com/
- Global Light Industries http://www.globallight.de/index.html
- Nichia http://www.nichia.co.jp/about_nichia/index.html
- Osram Opto http://www.osram.de/
- Philips Lumileds http://www.luxeon.com/
- Seoul Semiconductor http://www.seoulsemicon.com/en/prCenter/
- Sylvania http://www.sli-sylvania.com/content/view/65/77/