

DOI: 10.5604/01.3001.0010.4844

SPRAWNOŚĆ KONWERSJI W LUMINOFORACH YAG:CE WSPÓLPRACUJĄCYCH Z EMITERAMI PÓŁPRZEWODNIKOWYMI Z ZAKRESU UV-VIS

Mateusz Paweł Prorok

Politechnika Białostocka, Katedra Elektroenergetyki, Fotoniki i Techniki Świetlnej

Streszczenie. Powszechnie stosowana metoda emisji światła białego wykorzystująca technologię LED-ową opiera się na użyciu luminoforu oraz emitera półprzewodnikowego z zakresu długości fali 440–460 nm (barwa niebieska). W wyniku zjawiska fotoluminescencji luminofor oparty na kryształach YAG-u z domieszkami ceru emituje szerokie spektrum z zakresu widzialnego o barwie zielonożółtej. Promieniowanie będące wynikiem fotoluminescencji, mieszając się ze źródłem wymuszającym daje barwę białą o temperaturze barwowej zależnej od typu luminoforu. W artykule przeprowadzone zostały badania dotyczące zarówno sprawności konwersji samego luminoforu jak i odpowiedzi spektralnej na niededykowane wymuszenie zrealizowane emiterami półprzewodnikowymi.

Słowa kluczowe: luminofor, luminescencja, emiter półprzewodnikowy, temperatura barwowa

CONVERSION EFFICIENCY OF THE YAG:CE LUMINOPHORES COOPERATED WITH UV-VIS SEMICONDUCTOR EMMITERS

Abstract. Commonly used white light emission method utilizing LED technology depends mostly on luminophore and wavelength 440–460 nm (blue) semiconductor emitter use. Emission of the wide visible spectrum, greenish yellow in colour, is an effect of photoluminescence in cerium doped YAG crystal based luminophore. As the effect of photoluminescence, radiation interferes with source radiation, resulting in white colour light with colour temperature depending on luminophore type. The article presents the research on both conversion efficiency of the luminophore and the spectra response for the non-dedicated forcing, realised by usage of semiconductor emitters.

Keywords: phosphors, luminescence, light emitting diodes, colour temperature

1. Wstęp

Luminofory fosforowe stosowane powszechnie w oprawkach LED-owych emitujących światło białe wykorzystują zjawisko fotoluminescencji. Czynnikiem wymuszającym luminescencję jest promieniowanie o największej energii w paśmie widzialnym (barwa niebieska, nadfiolet), które emitowane jest ze źródła półprzewodnikowego. Kształt wyjściowej charakterystyki spektralnej oraz sprawność konwersji luminoforu zależą od zakresu promieniowania, jakim pobudzany jest luminofor [2, 4, 7]. Możliwa jest zmiana parametrów kolorymetrycznych oprawy oświetleniowej składającej się z kilku różnych emiterów wymuszających, współpracujących z luminoforem fosforowym. Wartość zmiany temperatury barwowej światła możliwa do uzyskania poprzez sterowanie zmiennym zakresem wzbudzającym luminescencję przekracza 2000 K dla badanych emiterów półprzewodnikowych.

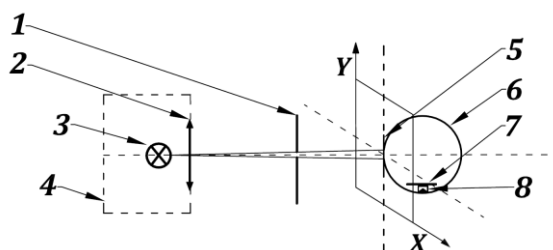
2. Metodyka pomiarów

Wydzielenie luminoforu oraz źródła pierwotnego pozwala przenieść konfigurację świetlno-optyczną LED-a białego ze skali mikroskopowej do układu umożliwiającego pomiary samego źródła wtórnego. Jako źródła promieniowania wymuszającego użyto emiterów półprzewodnikowych z zakresu bliskiego nadfioletu 400 nm oraz promieniowania widzialnego o barwie niebieskiej, dla której maksymalna wartość gęstości spektralnej przypada na 450 nm oraz 470 nm. Luminofor dedykowany jest do współpracy ze źródłami półprzewodnikowymi z zakresu promieniowania od 440 nm do 460 nm [7]. Układ świetlno-optyczny, w którym realizowano pomiary przedstawia rysunek 1.

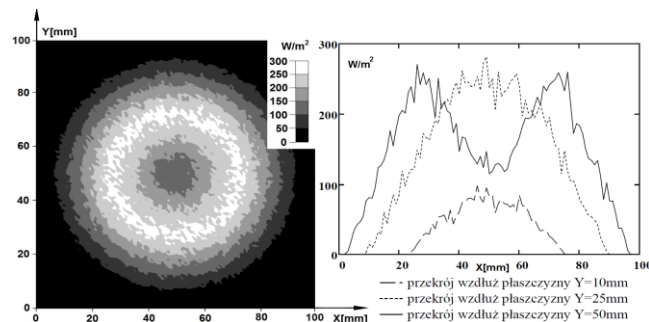
Powierzchnia badanego luminoforu nie jest jednorodną strukturą, jest nieznacznie zmatowiona po stronie, na którą powinno padać promieniowanie wymuszające, zaś od strony zewnętrznej (wyjściowej) struktura jest gładka [7]. Taka konstrukcja pozwala ograniczyć wartość odbicia zwierciadlanego promieniowania padającego ze źródła pierwotnego na strukturę luminoforu poprzez zwiększenie powierzchni absorpcji.

Układ kolimacyjny oraz przysłona są tak dobrane, aby oświetlały powierzchnię materiału luminescencyjnego w postaci możliwie równomiernej plamy świetlnej, o średnicy dopasowanej do otworu wejściowego kuli całkowitej (rys. 2). Celem takiego

zabiegu jest ograniczenie strat wynikających z napromieniowania fragmentu luminoforu w pobliżu zewnętrznej krawędzi, co w wyniku rozpraszania Mie w materiale luminescencyjnym prowadzi do przeniesienia strumienia świetlnego poza obszar otworu wejściowego kuli Ulbrichta.



Rys. 1. Układ pomiarowy (1 – przysłona, 2 – soczewka, 3 – emiter półprzewodnikowy, 4 – układ kolimacyjny, 5 – luminofor, 6 – kula całkowita, 7 – przysłona, 8 – detektor)



Rys. 2. Natężenie napromienienia na powierzchni luminoforu

Całkowite natężenie napromienienia jest mierzone przy pomocy systemu pomiarowego ze spektrometrem CCD.

Analizowana jest charakterystyka spektralna tylko strumienia świetlnego przepuszczonego przez materiał luminescencyjny. Promieniowanie widzialne, emitowane ze wzbudzanego luminoforu, występuje również w półprzestrzeni po stronie padania samego źródła wymuszającego oraz na krawędziach luminoforu [4]. Dodatkowo plama świetlna na materiale luminescencyjnym (źródło wtórne) w wyniku rozpraszania Mie jest nieznacznie większa od obszaru źródła pierwotnego [2].

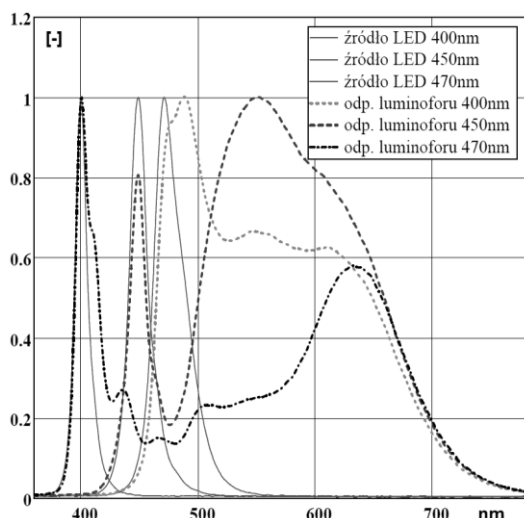
Do wyznaczenia sprawności konwersji luminoforu wykorzystano zależność opisaną wzorem 1. Jako ekwiwalent wartości strumienia świetlnego emitowanego z materiału luminescencyjnego względem wartości całkowitej mocy optycznej promieniowania wymuszającego, leżącego w obszarze absorpcji luminoforu [6].

$$L_k = \frac{683 \int_{380}^{780} G_{\lambda w} V_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_p}^{\lambda_{gr}} G_{\lambda p} d\lambda} \quad (1)$$

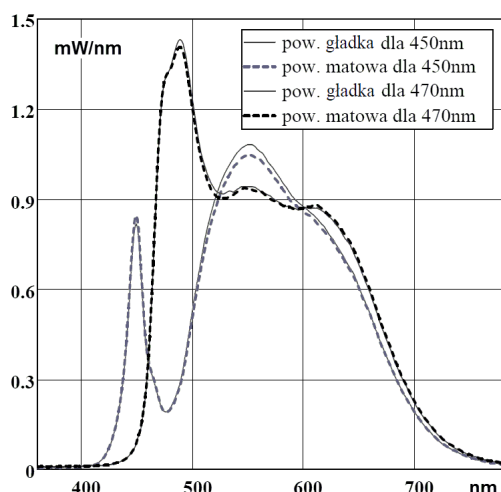
gdzie: L_k – sprawność konwersji, $G_{\lambda w}$ – gęstość mocy optycznej przepuszczonej przez luminofor, $G_{\lambda p}$ – gęstość mocy optycznej padającej z emitera półprzewodnikowego, V_{λ} – krzywa czułości oka ludzkiego, λ_{gr} – λ_p – przedział absorpcji luminoforu.

3. Wyniki pomiarowe dla zakresu pracy

Charakterystyki spektralne emiterów półprzewodnikowych (rys. 3) wykorzystywanych do wzbudzenia luminoforu leżą w przedziale absorpcji luminoforu fosforowego (360 nm – 480 nm) [5, 6]. Cała moc optyczna zawarta jest w wąskim przedziale widma i jest stała dla każdego analizowanego przypadku.



Rys. 3. Charakterystyki spektralne względne źródła pierwotnego i wtórnego

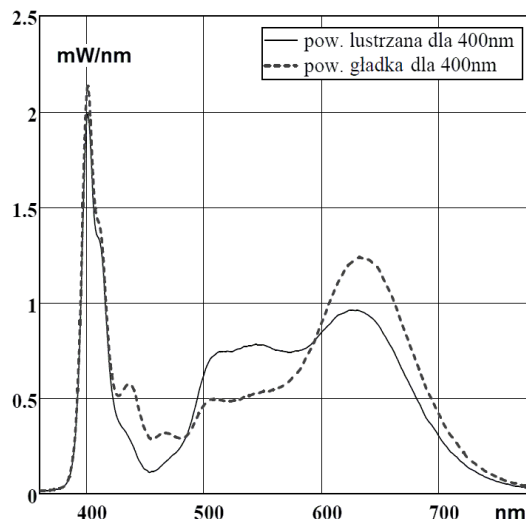


Rys. 4. Odpowiedź luminoforu na wymuszenie emiterem półprzewodnikowym VIS 470 nm i 450 nm o mocy 1000 mW

W wyniku zjawiska fotoluminescencji otrzymano charakterystykę spektralną bezwzględną leżącą w całym paśmie widzialnym (rys. 4). Składa się ona z promieniowania przepuszczonego ze źródła wymuszającego, którego amplituda spadła o 11,1 dB oraz emisji światła z luminescencji.

Charakterystyka spektralna zmienia kształt w zależności od strony padania promieniowania na powierzchnię luminoforu tylko w układzie ze źródłem 400 nm (rys. 5). Różnica objawia się inną ekspozycją barwy czerwonej w widmie, czego efektem jest znaczna zmiana temperatury barwowej światła wyjściowego.

Na podstawie zmierzonych charakterystyk bezwzględnych obliczono sprawność konwersji, współczynnik oddawania barw oraz temperaturę barwową. Zestawienie parametrów świetlnych dla dwóch konfiguracji w analizowanym układzie pomiarowym zawarto w tabelach 1 i 2.



Rys. 5. Odpowiedź luminoforu na wymuszenie emiterem półprzewodnikowym n-UV 400 nm o mocy 1000 mW

Tabela 1. Przypadek usytuowania gładkiej powierzchni luminoforu względem emitera półprzewodnikowego

Źródło półprzewodnikowe	P _p [mW]	P _w [mW]	L _k [lm/W]	T _b [K]	R _a
Blue 470 nm	1000	214,2	55,7	4844	74,7
Royal Blue 450 nm	1000	185,3	52,9	4286	75,7
n-UV 400 nm	1000	221,1	40,9	3614	92,2

Tabela 2. Przypadek usytuowania matowej powierzchni luminoforu względem emitera półprzewodnikowego

Źródło półprzewodnikowe	P _p [mW]	P _w [mW]	L _k [lm/W]	T _b [K]	R _a
Blue 470 nm	1000	213,9	55,1	4796	75,4
Royal Blue 450 nm	1000	182,1	51,2	4280	76,2
n-UV 400 nm	1000	239,6	34,3	2772	85,1

4. Wyznaczenie parametrów świetlnooptycznych luminoforu

Źródła półprzewodnikowe wykorzystywane w poprzednim rozdziale w celu wymuszenia zjawiska fotoluminescencji luminoforu YAG:Ce mogą być rozszerzone o analizę źródeł promieniowania z zakresu, dla którego badany materiał utraci swoje właściwości luminescencyjne i stanie się pasywnym optycznie.

Określenie parametrów świetlnych materiału optycznego takich jak współczynnik przepuszczania τ czy odbicia ρ dla materiału luminescencyjnego jest trudne z powodu występowania znacznej zmiany charakterystyki spektralnej światła po prześwietleniu materiału.

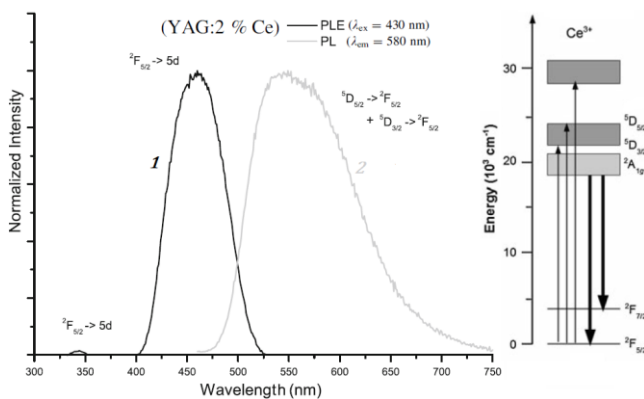
Standardowa procedura pomiarowa opiera się na zastosowaniu źródła o widmie ciągłym (źródło żarowe), dzięki temu możliwe jest określenie strumienia padającego, przepuszczonego i odbitego, przy założeniu, że materiał w nieznacznym stopniu zmienia charakterystykę spektralną światła (wzór 2). Wynikiem jest uśredniona wartość parametrów materiałowych badanych wybranym iluminantem.

$$\tau_{sr} = \frac{\Phi_w}{\Phi_p} = \frac{683 \int_{380}^{780} G_{\lambda w} V_{\lambda} d\lambda}{683 \int_{380}^{780} G_{\lambda p} V_{\lambda} d\lambda} \quad (2)$$

gdzie: τ_{sr} – średni współczynnik przepuszczania materiału, Φ_w – strumień świetlny przepuszczony przez luminofor, Φ_p – strumień świetlny padający na luminofor, $G_{\lambda w}$ – gęstość mocy optycznej przepuszczonej przez luminofor, $G_{\lambda p}$ – gęstość mocy optycznej padającej z emitera półprzewodnikowego, V_{λ} – krzywa apoksymująca czułość oka ludzkiego.

W przypadku pomiarów wykorzystujących źródło quasi-monochromatyczne parametry materiałowe określane są tylko dla wybranego, wąskiego zakresu pasma widzialnego.

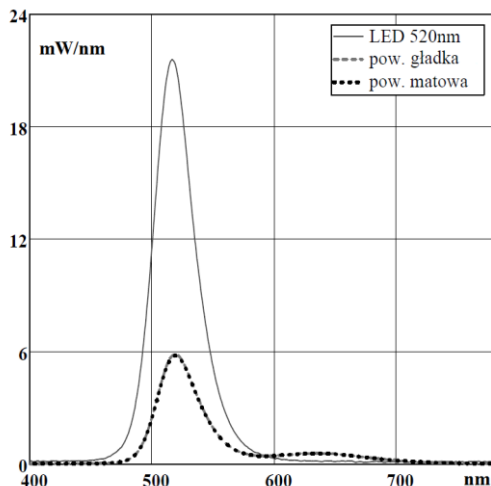
W przypadku materiałów fosforyzujących, które mają właściwości przetwarzania długości fal leżących w zakresie ich absorpcji wynika konieczność oszacowania widmowego współczynnika przepuszczania, który będzie zależny od długości fali promieniowania padającego na materiał. Widmo absorpcji wybranego luminoforu YAG:Ce (2% stężenie molowe) przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Widmo absorcyjne i emisyjne badanego luminoforu [6, 7] gdzie: 1 – pasmo absorpcji, 2 – pasmo emisji fotoluminescencji

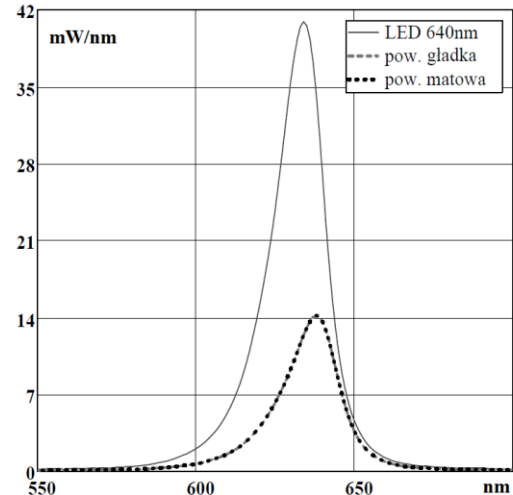
Luminescencja badanego materiału fosforowego dla emitera o długości fali 520 nm (barwa zielona) jest nieznacznie powyżej granicy szumu. Materiał zachowuje się dla takiego promieniowania jak zwykły materiał świetlny-optyczny, spektrum zmienia się nieznacznie, ze względu na znikomą absorpcję w tym przedziale widmowym (rys. 7).

Szerokość półowka emitera półprzewodnikowego jest na tyle duża, że źródło wymuszające emituje też nieznaczną mocą optyczną w zakresie absorpcji luminoforu, w efekcie pojawia się przesunięcie widma w stronę fal dłuższych, które jest widoczne na charakterystyce spektralnej (rys. 7).



Rys. 7. Odpowiedź luminoforu na wymuszenie emiterem półprzewodnikowym o długości fali 520 nm

Dopiero zastosowanie emitera półprzewodnikowego o długości fali 630 nm (barwa czerwona), pozwala w całym zakresie promieniowania na całkowite opuszczenie pasma absorpcji luminoforu (rys. 8). Obliczenie rzeczywistego współczynnika przepuszczania τ dla tego przypadku jest poprawne, ponieważ charakterystyka spektralna promieniowania transmitowanego przez luminofor jest proporcjonalna do padającego, a zmienia się jedynie ilość promieniowania.



Rys. 8. Odpowiedź luminoforu na wymuszenie emiterem półprzewodnikowym o długości fali 640 nm

Dodatkowo oszacowano wartość współczynnika przepuszczania stosując metodę standardową, kiedy źródło światła ma charakter promieniowania ciągłego (żarówka halogenowa). Pomiar wykonano porównując wartości strumienia świetlnego padającego i przepuszczonego przez luminofor. Zestawienie obliczonych parametrów świetlnych dla wszystkich konfiguracji zamieszczono w tabeli 3.

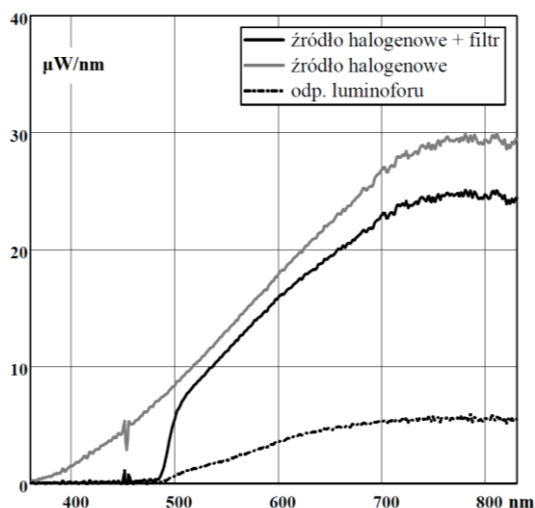
Tabela 3. Obliczone współczynniki przepuszczania dla wybranych źródeł

Źródło promieniowania	P_p [mW]	P_w [mW]	Φ_p [lm]	Φ_w [lm]	τ [-]
LED Green 520 nm	1000	332,8	435,34	127,87	0,293
LED Red 640 nm	1000	383,4	176,45	68,21	0,392
Źródło halogenowe (D-0-0)	1000	211,54	160,26	33,33	0,208
Źródło halogenowe (D-0-0) + filtr	1000	238,10	166,67	31,75	0,191

Obliczony współczynnik przepuszczania (transmisji) τ zmienia się w zależności od rodzaju źródła światła. Parametry świetlne dla materiału luminescencyjnego należy więc określić poprzez widmowy współczynnik przepuszczania.

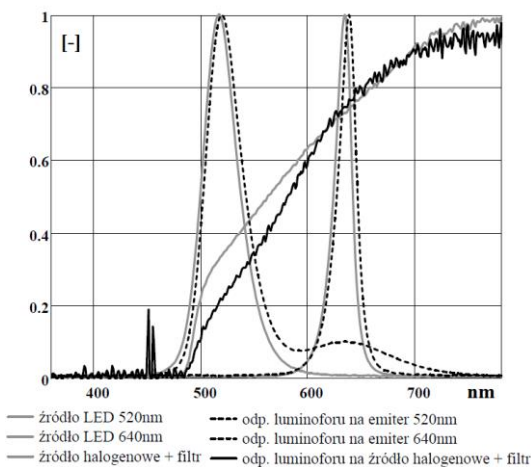
Zjawisko luminescencji przesuwania widma na zakres większej czułości $V(\lambda)$ w efekcie wyjściowy strumień świetlny ulega zwiększeniu. Taki przypadek pomiarowy bez znajomości widma absorpcji materiału spowoduje znaczny błąd pomiarowy i nie określi rzeczywistego współczynnika przepuszczania materiału optycznego.

Wykorzystując emitory półprzewodnikowe możliwe jest wyznaczenie widmowego współczynnika transmisji τ luminoforu dla konkretnego zakresu promieniowania (barwy). Uśrednioną wartość współczynnika przepuszczania w całym paśmie widzialnym oszacowano wykorzystując źródło halogenowe (źródło ciągłe). Zastosowanie odpowiedniego filtra pasmowego pozwoliło na wyeliminowanie zakresu absorpcji (rys. 9) i obliczenie średniego współczynnika przepuszczania dla zakresu (480 nm – 780 nm).



Rys. 9. Charakterystyka bezwzględna źródła ciągłego i ograniczonego przez filtr optyczny oraz odpowiedź luminoforu na źródło ciągłe nieleżące w zakresie absorpcji

Zestawienie charakterystyk spektralnych (rys. 10), dla których obliczony został współczynnik przepuszczania luminoforu jest poprawny, kiedy charakterystyka spektralna odpowiedzi luminoforu nie zmienia swojego kształtu po przejściu przez materiał luminescencyjny. Zostało to zrealizowane tylko dla emitera 640 nm (barwa czerwona). W pozostałych przypadkach wynik obarczony jest błędem wynikającym z niewielkiego udziału zjawiska fotoluminescencji. W analizowanym zakresie pomiarowym obliczona wartość współczynnika przepuszczania badanego materiału nie jest stała i zależy od długości fali. Transmisja luminoforu zwiększa się wraz ze wzrostem długości fali promieniowania padającego.



Rys. 10. Charakterystyki względne źródeł promieniowania o widmie leżącym poza zakresem absorpcji i odpowiadające im odpowiedzi luminoforu

5. Podsumowanie

Metody zmiany temperatury barwowej w układach świetlnych W-LED poza zmianą rodzaju luminoforu (stopnia domieszki ceru lub prazeodymu) polegają również na zastosowaniu rozwiązań wielowarstwowych składających się z kilku selektywnych spektrum widm emisyjnych różnych typów luminoforów, mających wspólne pasmo absorpcji lub skonfigurowanych szeregowo. Takie rozwiązania charakteryzują się szczególnie wysokim współczynnikiem oddawania barw lecz mniejszą skutecznością świetlną [8].

Analizowana metoda polegająca na modelowaniu charakteru wymuszenia, umożliwia zmianę temperatury barwowej w zakresie nawet do 2000 K. Stosując źródło półprzewodnikowe emitujące promieniowanie w zakresie niededykowanego wymuszenia luminoforu zmniejszono sprawność konwersji materiału luminescencyjnego o około 32% względem znamionowego, ale pojawiły się możliwości ilustrowania współczynnika oddawania barw.

Poza emiterami półprzewodnikowymi leżącymi w zakresie absorpcji możliwe jest sterowanie parametrami kolorymetrycznymi poprzez zastosowanie innych źródeł półprzewodnikowych [1]. Celem takiego rozwiązania byłoby formowanie kształtu jedynie widma emisyjnego poprzez dodanie emiterów półprzewodnikowych poza absorpcją luminoforu.

Tak więc, zmierzony współczynnik przepuszczania τ zarówno zależy od długości fali padającej na luminofor jak i determinuje sprawność takiego rozwiązania.

Z powodu znacznego współczynnika transmisji (powyżej 650 nm) najbardziej optymalnym wyborem jest dodanie emitera półprzewodnikowego o barwie czerwonej.

Silne rozpraszanie światła w materiale luminescencyjnym prowadzi do wymieszania charakterystyk spektralnych z widmem luminescencji. Umożliwia to zmianę temperatury barwowej oraz współczynnika oddawania barw w jeszcze szerszym zakresie.

Opisywana metoda dodatkowo pozwala na znaczną poprawę percepcji wrażenia wzrokowego dla próby barwnej R9 (Munsell code), która jest praktycznie nierozróżnialna dla światła białego otrzymywanego w typowym układzie W-LED współpracującym z jednowarstwowym luminoforem typu YAG:Ce [5].

Literatura

- [1] Babajanyan V. G., Kostanyan R. B., Muzhikyan P. H., Petrosyan A. G.: Absorption and Photoluminescence of YAG:Er³⁺, YAG:Ce³⁺, and YAG:Er³⁺+Ce³⁺ Crystals. *Journal of Contemporary Physics*, Ashtarak 2010.
- [2] Badgutdinov M. L., Korobov E. V., Luk'yanov F. A., Yunovich A. É., Kogan L. M., Gal'china N.A., Rassokhin I. T., Soshchin N. P.: Luminescence Spectra, Efficiency, and Color Characteristics of White-Light-Emitting Diodes Based on p-n InGa_{0.5}N/GaN Heterostructures with Phosphor Coatings. *Physics of Semiconductor Devices*, Moscow 2006.
- [3] Gorotkategi P., Consonni M., Gasse A.: Optical efficiency characterization of LED phosphors using a double integrating sphere system. *Journal of Solid State Lighting*, Grenoble 2015.
- [4] Marin R., Sponchia G., Riello P., Sulcis R., Enrichi F.: Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺,Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs. *Journal of Nanoparticle Research*, Marghera 2012.
- [5] Xiebing W., Xiaosong Y., Wanwan L., Kang S.: Doped Quantum Dots for White-Light-Emitting Diodes Without Reabsorption of Multiphase Phosphors. *Advanced Materials*, Weinheim 2012.
- [6] Zajkowski M., Budzyński Ł.: Modyfikacja parametrów kolorymetrycznych w oprawkach oświetleniowych ze źródłami LED. *Przegląd Elektrotechniczny* 7/2015.
- [7] Zhang M., Wang J., Ding W., Zhang Q., Su Q.: A novel white light-emitting diode (w-LED) fabricated with Sr₆BP₂O₂₀:Eu²⁺ phosphor. *Applied Physics B Lasers and Optics*, Kanton 2007.
- [8] Zongyuan L., Sheng L., Kai W., Xiaobing L.: Status and prospects for phosphor-based white LED Packaging. *Frontiers of Optoelectronics in China*, China 2009.
- [9] Dane katalogowe: Intematix-ChromaLit Remote Phosphor Light Source.

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy MB/WE/5/2015 i sfinansowane ze środków na naukę MNiSW.

Mgr inż. Mateusz Prorok

e-mail: M.Prorok@doktoranci.pb.edu.pl

Mateusz Paweł Prorok (ur. 11 lipca 1988 r., Kraków) Politechnika Białostocka Wydział Elektryczny, Katedra Elektroenergetyki, Fotoniki i Techniki Świetlnej. Współautor kilku publikacji naukowych, oraz uczestnik konferencji oświetleniowych. Prowadzi badania z zakresu modelowania strumienia świetlnego oprawy z wydzielonym luminoforem fosforowym. Jego zainteresowania obejmują również technikę wysokich częstotliwości, elektronikę analogową oraz dziedziny związane z akustyką i audio. Aktualnie doktorant (od 2014).



otrzymano/received: 15.06.2016

przyjęto do druku/accepted: 01.06.2017