

SiCN, a tym samym na przerwę energetyczną oraz na optyczny współczynnik załamania n od 0,4 do 0,5. Analiza widma podczerwieni wykazała obecność wiązań typu C≡N, C-N, C-C, Si-N, Si-C. Wynika z tego, że różne właściwości chemiczne i fizyczne SiCN są związane z istnieniem wiązań kowalencyjnych między krzemem, węglem i azotem, a nie z obecnością mieszaniny czystego azotku i węgla krzemu [7 - 8].

Dzięki dokładnej znajomości wpływu parametrów procesu osadzania na własności warstwy SiCN można więc prowadzić kontrolę międzyoperacyjną i sterować procesem tak, aby uzyskać konkretną warstwę do konkretnych celów.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Sundaram K.B., Alizadeh J.: Deposition and optical studies of silicon carbide nitride thin films, *Thin Solid Films*, 370, (2000), 151-154
- [2] Gao Y., Wei J., Zhang D.H.: Effects of nitrogen fraction on structure of amorphous silicon - carbon - nitrogen alloys, *Thin Solid Films*, 377, (2000) 562-566
- [3] Erqing Xie, Ziwei Ma, Hongfeng Lin: Preparation and characterization of SiCN films, *Optical Materials*, 23, (2003) 151-156
- [4] Chen Z., Lin H.: IR studies of SiCN films deposited by RF sputtering method, *Journal of Alloys and Compounds*, 487, (2009) 531-536
- [5] Xu M., Xu S., Huang S.Y.: Growth and visible photoluminescence of SiC_xN_y/AlN nanoparticle superlattices, *Physica*, E35, (2006) 81-87
- [6] Ng V.M., Xu M.: Assembly and photoluminescence of SiCN nanoparticles, *The Solid Films*, 506-507, (2006), 283-287
- [7] Wu X.C., Cai R.Q.: SiCN thin film prepared at room temperature by rf sputtering, *Applied Surface Science*, 185, (2002) 262-266
- [8] Sundaram K.B., Alizadeh Z., Todi R.M.: Investigation on hardness of rf sputter deposited SiCN thin films, *Materials Science and Engineering*, A368, (2004) 103-108

DIODY LED – ODPADY NIEBEZPIECZNE DLA ŚRODOWISKA

Wanda Sokołowska, Agata Karaś, Izabela Zalewska, Joanna Harasimowicz-Siemko

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: wanda.sokolowska@itme.edu.pl

W Laboratorium Charakteryzacji Materiałów Wysokiej Czystości ITME przeprowadzono analizę składu chemicznego kilku rodzajów diod LED obecnych na polskim rynku [2]. Omówiono zawartość metali kancerogennych oraz metali niebezpiecznych dla środowiska. Porównano je z rezultatami uzyskanymi w UCI (Uniwersytet Kalifornia) opisanymi w [1] i normami TTCL.

Słowa kluczowe: dioda LED, ICP OES, FAAS, ochrona środowiska, recykling

LED DIODES – environmentally hazardous waste

An analysis of the chemical composition of several types of light-emitting diodes available on the Polish market was conducted in the Department of High Purity Materials Characterization of ITME [2]. In the course of the analysis, the content of carcinogenic metals and environmentally hazardous metals was explored. The findings were compared with the results achieved at the University of California, Irvine, described in [1], and with TTCL standards.

Key words: light-emitting diodes, ICP OES, FAAS, environmental protection, recycling

1. WSTĘP

Dioda elektroluminescencyjna, dioda świecąca, LED (*light emitting diode*) zaliczana jest do półprzewodnikowych przyrządów optoelektronicznych, emitujących promieniowanie w zakresie światła widzialnego, podczerwieni i ultrafioletu.

Diody LED są wytwarzane z materiałów półprzewodnikowych (pierwiastki z III i V grupy układu okresowego) np. arsenku galu GaAs, fosforu galu GaP, arsenofosforu galu GaAsP. Barwa promieniowania emitowanego przez diodę LED zależy od rodzaju półprzewodnika z jakiego jest wykonana oraz od technologii wykonania.

Diody o barwie czerwonej i zielonej wykonane są z fosforu galu (GaP), a diody świejące na po-

marańczowo i żółto wykonane są z arsenofosforu galu (GaAsP).

Do wyrobu diod świecących w paśmie światła widzialnego używa się również fosforu galowindowego (InGaP) i arsenku glinowogalowego (AlGaAs). Diody świecące światłem podczerwonym wytwarzana są z arsenku galu (GaAs) domieszkowanego cynkiem i krzemem.

Do zalet diod elektroluminescencyjnych należą m.in.: mały pobór prądu, małe straty energii, duża wytrzymałość mechaniczna na uderzenia, wstrząsy, wibracje, małe rozmiary (od ledwie dających zauważyć się gołym okiem diod stosowanych w telefonach komórkowych po diody dużej średnicy kilku cm) oraz mały wpływ na oddziaływanie otoczenia (wysokie i niskie temperatury).

Diody LED są stosowane m. in. do sygnalizacji świetlnej ruchu drogowego, jako wskaźniki w urządzeniach elektrycznych oraz do dekoracyjnego oświetlenia świątecznego jako bardzo energooszczędne źródła światła. Coraz częściej konwencjonalne żarówki zastępowane są dużymi świetłówkami o wysokiej jasności (zwanymi diodami o dużej mocy lub wysokiej intensywności LED).

2. BADANIA PRZEPROWADZONE W UCI (UNIVERSITY OF CALIFORNIA)

Mimo, że diody elektroluminescencyjne reklamowane są jako urządzenia przyjazne środowisku

to według University of California (UCI) zawierają dużą ilość substancji niebezpiecznych takich jak Pb, As, Cu i Ni. Okazało się więc, że wszystkie rodzaje badanych diod dostępnych w supermarketach i sklepach motoryzacyjnych mogą stanowić zagrożenie dla człowieka i środowiska

Zespół naukowców z Departament of Population Health and Disease Prevention UCI, pod kierownictwem dr Oladele Ogunseitana [1] przeanalizował diody LED sprzedawane w supermarketach i sklepach motoryzacyjnych. Diody te były elementami bożonarodzeniowych dekoracji choinkowych i reflektorów samochodowych. Przeprowadzono badania mające na celu stwierdzenie czy substancje te mogą być zakwalifikowane jako odpady niebezpieczne w świetle ustawodawstwa federalnego USA (TCLP) oraz stanowego Kalifornii (TTCL). Do badania wybrano 9 diod LED zakupionych od firmy Purdy Electronics Corporation (Sunnyvale, CA) o przeciętnej wadze wynoszącej 300 mg. Wybrano diody o różnej barwie i intensywności świecenia. W każdej diodzie przebadano 20 metali (Tab. 1).

Według wyników badań opublikowanych w Environmental Science & Technology, w czerwonych lampkach choinkowych wykryto największą koncentrację składników niebezpiecznych dla zdrowia – poziom ołowiu przekroczył 8-krotnie poziom dopuszczalny, zaś poziom arsenu 6-krotnie przekroczył normy amerykańskie. W białych diodach LED używanych w reflektorach samochodowych kilkakrotnie przekroczony został dopuszczalny poziom zawartości niklu. Z kolei w diodach zielonych było zbyt wiele związków miedzi.

Tabela 1. Wyniki analizy zawartości metali w diodach LED (mg/kg), TTLC [1]

Table 1. Results of the analysis of metals detected LED diodes (mg/l), (TTLC) [1].

substance	TTLC threshold	LED (color/intensity)								
		red/low	red/high	yellow/low	yellow/high	green/low	green/high	blue/low	blue/high	white
aluminum	N/A	97.0	158.0	104.0	156.0	79.6	156.0	153.0	73.4	84.5
antimony	500	15.4	2.0	2.8	1.9	3.6	2.5	1.3	1.5	25.9
arsenic	500	11.8	111.0	8.0	84.6	7.8	15.2	5.7	5.4	ND
barium	10000	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
cerium	N/A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
chromium	500(VI);2500(III)	138.0	28.6	32.7	27.9	84.1	49.3	50.9	30.3	65.9
copper	2500	87.0	3818.0	956.0	2948.0	1697.0	3702.0	3892.0	2153.0	31.8
gadolinium	N/A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
gallium	N/A	135.6	95.0	63.8	79.1	75.6	3.1	2.1	1.5	3.8
gold	N/A	39.8	45.8	30.5	30.1	40.2	176.3	32.5	118.6	115.9
indium	N/A	3.4	1.7	ND	ND	2.5	ND	ND	ND	ND
iron	N/A	285558	363890	300905	398630	310720	395652	339234	256499	311303
lead	1000	8103.0	8.9	7.7	ND	5.0	ND	ND	ND	ND
mercury	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
nickel	2000	4797.0	2054.0	1541.0	2192.0	2442.0	2930.0	1564.0	1741.0	4083.0
phosphorus	N/A	114.2	ND	58.4	ND	78.5	91.8	79.1	84.3	110.8
silver	500	430.0	409.0	248.0	336.0	270.0	306.0	418.0	721.0	520.0
tungsten	N/A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
yttrium	N/A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
zinc	5000	48.2	66.2	36.5	63.6	41.8	62.5	42.6	36.7	49.2

Wynikami badań zespołu Ogunseitana zainteresowały się już agencje rządowe USA zajmujące się ochroną środowiska. Aby ocenić potencjalny poziom odpadów niebezpiecznych zastosowano dwie metody charakterystyki poziomu toksyczności: metodę amerykańskiej agencji ds. ochrony środowiska TCLP [3], która pozwala oszacować zgodnie z przepisami federalnymi poziom stężenia substancji, które mogłyby zostać wypłukane na składowiskach śmieci oraz metodę TTLC departamentu ds. kontroli substancji toksycznych stanu Kalifornia TTLCL [4], dzięki którym można ustalić, czy wycofane z użytkowania produkty można zaklasyfikować jako odpady niebezpieczne w świetle przepisów stanu Kalifornia.

Aby określić stężenie każdego z metali wykrytych w procedurach TCLP i TTLC została zastosowana metoda US EPA 6010B [5] dla baru, chromu, miedzi, niklu, srebra i cynku. Metodę US EPA 6020 A [6] zastosowano dla aluminium, antymonu, arsenu, ceru, gadolinu, galu, złota, żelaza, ołowiu, rtęci, fosforu, wolframu i itru.

Wyniki TCLP i TTLC porównano z odpowiednimi progami granicznymi, aby ocenić, czy mogą one być zakwalifikowane jako odpady niebezpieczne. Oznaczanie pierwiastków wykonano metodami spektroskopowymi oraz wagowymi. Wyniki oceny TTLC (Tab.1) wskazują, że badane diody LED zawierają wysokie poziomy żelaza, miedzi i niklu. Zawartość ołowiu w czerwonych diodach LED wynosiła 8103 mg/kg, czyli trzy rzędy wielkości więcej niż poziom określone dla innych diod LED. Stwierdzono, że większość diod LED można zaklasyfikować jako odpady niebezpieczne w świetle przepisów stanowych Kalifornii, jednak nie w świetle amerykańskich przepisów federalnych EPA.

W świetle przepisów federalnych diody LED nie są kwalifikowane jako odpady niebezpieczne za wyjątkiem czerwonych diod LED o niskiej intensywności, w przypadku których poziom wykrywalności Pb przekraczał dopuszczalne granice (186 mg/l, poziom dopuszczalny 5 mg/l). Jednak w świetle prawa stanowego Kalifornii podwyższony poziom miedzi (do 3892 mg/kg, poziom dopuszczalny 2500), Pb (do 8103 mg/kg, poziom dopuszczalny 1000), niklu (do 4797 mg/kg, poziom dopuszczalny 2000), bądź srebra (do 721 mg/kg, poziom dopuszczalny 500) sprawia że wszystkie diody LED oprócz żółtych, o niskiej intensywności kwalifikowane są jako niebezpieczne.

Arsen i ołów oznaczone w diodach LED w tak wysokim stężeniu mogą przyczynić się do zachorowalności na różne rodzaje nowotworów, uszkodzeń centralnego układu nerwowego, chorób nerek oraz wszelkiego rodzaju alergii. Miedź i nikiel w ilościach oznaczonych w diodach mogą spowodować ciężkie alergie, uszkodzenia płuc, wątroby i centralnego układu nerwowego.

3. BADANIA PRZEPROWADZANE W ITME

W Laboratorium Charakteryzacji Materiałów Wysokiej Czystości ITME przeprowadzono analizę diod LED obecnych na polskim rynku. Badano 4 rodzaje diod: czerwone, żółte (firma Kingbright: L-813ID, L-813YD wyprodukowane na Tajwanie) oraz niebieskie i białe (prod. Chiny). Każda próbka miała wagę średnią ~ 250 mg.

Po rozтворzeniu diod w mieszaninie kwasów nieorganicznych oznaczano w nich takie same pierwiastki jak w pracy [1]: Al, Sb, As, Ba, Ce, Cr, Cu, Gd, Ga, Au, In, Pb, Hg, Ni, P, Ag, W, Y, Zn oraz dodatkowo Sn i Mn.

Do badań zastosowano metody spektroskopowe (ICP-OES, FAAAS) [7]. Wyniki analizy przedstawiono w Tab. 2.

Tabela 2. Wyniki analizy zawartości metali w diodach LED (mg/kg), ITME 2011.

Table 2. Results of the analysis of metals detected in LED diodes (mg/l), ITME 2011.

Oznaczniki pierwiastek	Norma TTLC	Dioda czerwona ITME	Dioda niebieska ITME	Dioda żółta ITME	Dioda biała ITME
Al	N/A*	350	ND**	ND	ND
Sb	500	ND	ND	ND	ND
As	500	ND	ND	ND	ND
Ba	10 000	ND	ND	ND	ND
Ce	N/A	ND	ND	ND	ND
Cr	2500	320	180	150	510
Cu	2500	18 000	13 500	37 000	11600
Gd	N/A	ND	ND	ND	ND
Ga	N/A	ND	ND	ND	ND
Au	N/A	ND	ND	ND	ND
In	N/A	ND	ND	ND	ND
Pb	1000	60	70	50	ND
Hg	20	ND	ND	ND	ND
Ni	2000	70	6700	3000	4450
P	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ag	500	1500	1500	760	710
W	N/A	ND	ND	ND	ND
Y	N/A	ND	ND	ND	ND
Zn	5000	100	10	10	14
Sn	N/A	28 900	6	70 000!!	ND
Mn	N/A	1 800	1 800	1 800	2500

*N/A not applicable

**ND not detected

.... przekroczone granice

4. PRAWODAWSTWO POLSKIE

Podstawowym aktem prawnym regulującym ocenę oddziaływania na środowisko w prawie polskim jest ustawa z 3 października 2008 roku *o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko (Dz.U.Nr 199, poz. 1227)*.

Procedura oceny oddziaływania na środowisko przeprowadzana jest wówczas, gdy przedsięwzięcie może zawsze *znacząco* albo *potencjalnie znacząco* oddziaływać na środowisko. Do chwili obecnej w prawodawstwie polskim nie jest uwzględnione zagrożenie dla ludzi ani środowiska przez odpady diod LED. Wg badaczy amerykańskich ryzyko podczas kontaktów z diodami występuje zarówno podczas ich produkcji jak i użytkowania czy utylizacji.

Ostatnio w prasie polskiej ukazała się informacja zwracająca uwagę na świecące reklamy. Będą więc stosowane kary za ustawianie billboardów oślepiających kierowców. Nic natomiast na temat postępowania z ogromną ilością stałych odpadów diod LED.

5. WNIOSKI

Z powodu braku polskich norm wyniki porównywano z normami stanu Kalifornia - TTLIC. Zawartość Cu i Ag przekroczyła dopuszczalne granice TTLIC we wszystkich diodach, a zawartość Ni przekroczyła dopuszczalne granice TTLIC w diodach niebieskich, żółtych i białych. Poza tym w większości diod stwierdzono obecność Cr i Pb oraz duże ilości Mn. W diodach czerwonej i żółtej stwierdzono duże ilości Sn. W żadnej z analizowanych diod nie wykryto: Sb, As, Ba, Ce, Gd, Ga, Au, In, Hg, P, W i Y.

Normy TTLIC wydają się dość rygorystyczne. Jednak obecność w diodach tak wielu metali ciężkich, przy narastającej ilości odpadów diodowych, może spowodować zagrożenie dla środowiska

Jak wynika z porównania Tab. 1 - 2 diody analizowane w Laboratorium ITME różnią się znacznie pod względem składu chemicznego między sobą oraz od diod badanych przez zespół Ogunseitana.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Lim S. R., Kang D., Ogunseitana o. A., Schoenung J. M.: Potential environmental impacts of light-emitting diodes (LED's): metallic resources, toxicity, and hazardous waste classification, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 320-327
- [2] Sokołowska W., Karaś A., Zalewska I., Harasimowicz-Siemko J.: Diody LED a ochrona środowiska, *Magazyn Elektroniki Profesjonalnej Elektroniki*, 7, (2011) 14-15
- [3] U.S. EPA Method 1331: Toxicity Characteristic Leaching Procedure. www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf (January 15, 2010)
- [4] California Department of Toxic Substances Control SB20 Report; 2004
- [5] U.S. EPA Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/ Chemical Methods: Method 6010Bftp://ftp.epa.gov/r8/biosolids/analyticalmethods/6010b.pdf (January 15, 2010)
- [6] U.S. EPA Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/ Chemical Methods: Method 6020Bftp://ftp.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6020s.pdf (January 15, 2010)
- [7] Szczepaniak W.: Metody instrumentalne w analizie chemicznej, PWN 2004

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI Y, Al, Nd ORAZ ZANIECZYSZCZEŃ W PRÓBKACH $Y_4Al_2O_9$ (YAM) NIEDOMIESZKOWANYCH I DOMIESZKOWANYCH NEODYMEM

Joanna Harasimowicz-Siemko, Agata Karaś, Wanda Sokołowska, Danuta Dąbrowska

**Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: joanna.harasimowicz@itme.edu.pl; e-mail: agata.karas@itme.edu.pl;
e-mail: wanda.sokolowska@itme.edu.pl**

Celem niniejszej pracy było oznaczenie głównych pierwiastków (Y, Al, Nd) kryształów YAM niedomieszkowanych i domieszkowanych neodymem oraz zanieczyszczeń śladowych.

Pierwszym etapem pracy było dobranie odpowiednich warunków pracy urządzenia do mikrofalowego roztwarzania w celu przeprowadzenia próbek do fazy ciekłej. Następnie wykonano