



Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne materiałów luminescencyjnych domieszkowanych cerem i chromem

ZYGMUNT MIERCZYK, GRZEGORZ KAŁDOŃSKI,
MAKSYMILIAN WŁODARSKI, MIRON KALISZEWSKI,
JADWIGA MIERCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań materiałów luminescencyjnych, na podstawie granatu itrowo-glinowego, domieszkowanych jonami ceru i chromu, przeznaczonych do nowoczesnych półprzewodnikowych źródeł światła białego. Przeprowadzono pomiary charakterystyk wzbudzeniowo-emisyjnych luminoforów występujących w postaci krystalicznej oraz materiału ceramicznego. Analizowano wpływ struktury krystalicznej oraz poziomu domieszkowania na charakterystyki emisyjne potencjalnych luminoforów.

Słowa kluczowe: spektrofluorymetria, fluorescencja, luminofory, półprzewodnikowe źródła światła białego, diody elektroluminescencyjne

Symbole UKD: 535.37

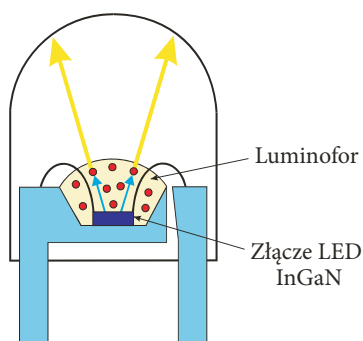
1. Wstęp

Jeszcze do niedawna diody świecące, zwane również diodami LED (*Light Emitting Diode*) lub diodami elektroluminescencyjnymi, były stosowane głównie jako wskaźniki świetlne w sprzęcie komputerowym, audiowizualnym, telefonach komórkowych, różnych urządzeniach sygnalizacyjnych oraz w aparaturze pomiarowej. W ostatnich latach główni światowi producenci półprzewodnikowych źródeł światła dokonali ogromnego postępu technologicznego. Przyczyniło się to do znacznej poprawy parametrów eksploatacyjnych systemów oświetleniowych i rozszerzyło obszar zastosowań diod LED jako wysokowydajnych, energooszczęd-

nych i niezawodnych źródeł światła. Rynek nowych systemów oświetleniowych opierających się na technologiach półprzewodnikowych, tzw. *Solid State Lighting LED* (SSL LED), rozwija się w bardzo szybkim tempie. Rosnące w ostatnich latach zainteresowanie zastosowaniem LED w oświetleniu wiąże się z tym, że przeciętnie, co dwa lata podwaja się ich skuteczność świetlna [1].

Jedną z metod generowania światła widzialnego polega na wykorzystaniu luminoforów jako konwerterów promieniowania. Są to związki chemiczne wykazujące luminescencję. Służą między innymi do transformacji promieniowania UV na światło widzialne. Dokonując konwersji światła fioletowego lub niebieskiego za pośrednictwem odpowiedniego luminoforu, można uzyskać światło białe [2]. W zależności od tego, jaki rodzaj jonów aktywnych znajduje się w strukturze materiału, otrzymuje się luminofory o różnych barwach świecenia i czasach poświaty. W związku z tym istnieje potrzeba opracowywania tych materiałów i badania pod kątem praktycznego zastosowania do energooszczędnych, ekologicznych, półprzewodnikowych źródeł światła białego, jakimi są diody elektroluminescencyjne (LED), pobudzające luminofory (rys. 1.1). W tym celu badane są charakterystyki widmowe wzbudzeniowe i emisyjne luminoforów, mogących znaleźć zastosowanie jako materiały świecące do diod LED przeznaczonych do systemów oświetleniowych nowej generacji. Systemy takie są obecnie na świecie rozpowszechniane już nie tylko jako systemy oświetlenia zewnętrznego, lecz także wewnątrz budynków. Departament Energii Stanów Zjednoczonych ogłosił nowe kryteria, które mają być katalizatorem rozpowszechniania systemów Solid State Lighting LED. Kryteria te mają być również czynnikiem przyspieszającym dostosowanie nowoczesnych systemów oświetleniowych do pracy wewnątrz budynków, gdzie ze względu na komfort pracy oraz aranżację wnętrza wymagane jest światło o temperaturze barwowej 3000 K, co odpowiada barwie białej ciepłej [3].

Dobór materiałów na luminofory do półprzewodnikowych źródeł światła białego dokonywany jest zarówno spośród związków krystalicznych, jak i spieków



Rys. 1.1. Schemat nowoczesnego źródła światła białego z konwersją promieniowania w nanokrystalicznym luminoforze

ceramicznych. Między innymi badane są różne ośrodki krystaliczne domieszkowane jonami ziem rzadkich, np.: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} [6]. Jony lantanowców i metali przejściowych stanowią odrębne typy centrów luminescencji, z których następuje emisja jako powrót radiacyjny do stanu podstawowego. Zastosowanie w kryształach luminoforu domieszki charakteryzującej się szybkim przejściem międzykonfiguracyjnym pozwala osiągnąć odpowiednio wysoką wydajność emisji promieniowania przez luminofory.

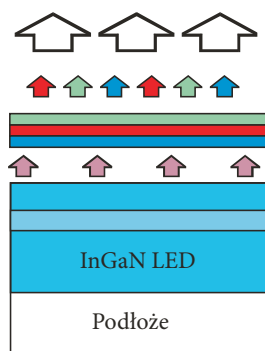
2. Metody otrzymywania światła białego

Na całym świecie badania dostępnych luminoforów determinowane są koniecznością opracowywania energooszczędnych i ekologicznych diod elektroluminescencyjnych LED o większej niż dotychczas mocy jednostkowej i skuteczności świetlnej. Diody LED wytwarzają promieniowanie w wąskim zakresie widma obejmującym przedział długości fal rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Światło białe jest natomiast wrażeniem wzrokowym, które odczuwa człowiek w wyniku pobudzenia siatkówki oka promieniowaniem zawierającym fale świetlne z szerokiego zakresu widma widzialnego, w przybliżeniu od 425 nm do 675 nm. Nie jest więc możliwe bezpośrednie uzyskanie światła białego z pojedynczego złącza półprzewodnikowego p-n. Mimo to wytwarza się białe diody LED, i co więcej, są one przyszłością nowoczesnej techniki oświetleniowej. Do podstawowych metod otrzymania białej diody LED zaliczamy: 1) mieszanie światła kilku barw, 2) konwersję długości fali z wykorzystaniem luminoforu, 3) metodę hybrydową będącą połączeniem dwóch pierwszych [4].

W metodzie mieszania światła kilku barw wykorzystywane jest kolorymetryczne prawo sumowania addytywnego podstawowych barw światła. W wyniku dodania barw światła: czerwonej (635 nm), zielonej (520 nm) i niebieskiej (465 nm) możliwe jest np. otrzymanie światła białego. Najczęściej w jednej obudowie umieszcza się trzy chipy LED tworzące tzw. diodę RGB (*Red-Green-Blue*). Warunkiem jest, by natężenia poszczególnych barw pozostawały ze sobą w ścisłych stosunkach ilościowych. Jest to rozwiązanie o największej wydajności, gdyż nie występują tu straty w luminoforze związane z konwersją promieniowania. Rozwiązanie to daje duże możliwości w zakresie elastycznego sterowania temperaturą barwową światła białego i współczynnikiem oddania barw CRI [5]. Dzięki zastosowaniu trzech barw podstawowych możliwe jest otrzymanie maksymalnego wskaźnika oddawania barw CRI około 90, natomiast jeżeli dodać jeszcze dwie diody — jedną turkusową i jedną żółtą, to wówczas maksymalne CRI wynosi 99. Niekorzystną cechą tej metody jest duży koszt i komplikacja obwodu zasilająco-sterującego. Każda z diod wymaga osobnego obwodu zasilającego ustalającego odpowiedni punkt pracy. Dodatkowo trzeba uwzględnić różnice w natężeniu oświetlenia poszczególnych barw. Odmienne

są też charakterystyki termiczne i starzeniowe dla każdego rodzaju diod, co wymaga dodatkowych zabiegów podczas projektowania i wykonywania kompensującego te zmiany systemu sterującego. W metodzie mieszania barw wykorzystuje się również matryce dyskretnych diod: czerwonych, zielonych i niebieskich. Wówczas należy stosować rozpraszające układy optyczne, które wspomogą efekt mieszania barw. Metoda mieszania RGB jest często nazywana metodą cyfrową otrzymywania światła białego, gdyż w celu odpowiedniego wysterowania diod i uzyskania światła o pożądanym parametrach stosuje się mikroprocesory.

W metodzie konwersji długości fali z wykorzystaniem luminoforu pokrywa się diodę LED promieniującą w paśmie nadfioletu (np. InGaN LED) odpowiednim fluoryzującym materiałem. Luminofor pokrywający chip diody składa się z trzech warstw, z których każda realizuje konwersję światła UV na jedną z trzech barw podstawowych (rys. 2.1).



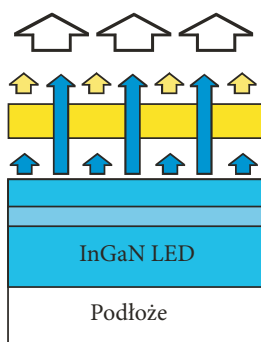
Rys. 2.1. Otrzymywanie światła białego przez konwersję promieni UV w trójskładnikowym luminoforze RGB

Dalej następuje mieszanie barw i w rezultacie otrzymujemy światło białe. Rozwiązanie to charakteryzuje się prostą technologią produkcji białej diody LED i nieskomplikowanym układem zasilania diod w oprawie oświetleniowej. W rezultacie niskie koszty są atutem tej metody. Jednocześnie, ze względu na straty na konwersję światła w trójkolorowym luminoforze, jest to rozwiązanie najmniej efektywne energetycznie. Rozwiązanie to nie daje możliwości kontrolowania barwy światła białego i CRI, które to parametry ustalane są w trakcie produkcji białej diody. W niektórych zastosowaniach wadą jest też szczątkowe promieniowanie UV, które przedostaje się przez warstwy luminoforu.

Obecnie diody białe z wzbudzeniem luminoforu światłem UV są rzadko produkowane ze względu na problemy z odpornością obudowy epoksydowej na promieniowanie ultrafioletowe oraz jego szkodliwe działanie na zdrowie.

Metoda hybrydowa łączy w sobie zalety obu powyższych rozwiązań. Przy użyciu światła diody niebieskiej (460 nm) następuje wzbudzenie żółtego luminoforu.

Światło niebieskie jest częściowo przepuszczane, a częściowo pochłaniane poprzez luminofor, który konwertuje je w światło o barwie żółtej. Żółć jest barwą addytywną powstającą w wyniku sumowania barwy czerwonej i zielonej. W celu uzyskania barwy białej dokonuje się więc mieszania jedynie dwóch barw żółtej i niebieskiej. Dzięki temu uzyskano niepromieniującą w paśmie UV białą diodę o zwiększonej wydajności energetycznej, charakteryzującą się prostotą wykonania i nieskomplikowanym układem zasilania (rys. 2.2). Wadą jest jednak często tzw. zimna barwa otrzymywanego światła białego oraz współczynnik oddania barw na poziomie 75-80.



Rys. 2.2. Otrzymywanie światła białego przez częściową konwersję promieni niebieskich w żółtym luminoforze

Istnieje kilka odmian metody hybrydowej otrzymywania światła białego. W jednej z nich stosuje się dwuwarstwowy zielono-czerwony luminofor, co pozwala uzyskać światło o cieplejszej barwie i wyższym współczynniku CRI (diody „Warm White”). Rozwinięciem tego podejścia jest sposób, w którym stosuje się w jednej obudowie chip niebieskiej diody pokryty zielonym luminoforem oraz niepokryty luminoforem chip czerwonej diody. Dzięki metodom hybrydowym istnieje możliwość otrzymywania źródeł światła białego niewymagających tak złożonego układu zasilania jak źródła generujące światło metodą mieszania RGB, a jednocześnie umożliwia sterowanie barwą światła i jest wysoce wydajne energetycznie.

Poza wymienionymi trzema podstawowymi metodami znane są też: metoda zamiany barwnego światła diod LED w światło białe z wykorzystaniem takich konwerterów, jak: półprzewodniki, barwniki organiczne oraz kropki kwantowe. Są to technologie rozwijające się bardzo dynamicznie, jednak wciąż wykorzystywane na niewielką skalę [1, 4].

Technologia konwerterów półprzewodnikowych teoretycznie może pozwolić na osiągnięcie wyższej wydajności niż w przypadku białych diod LED z fluoryzującym luminoforem. Jednocześnie zostanie uproszczona technologia wykony-

wania białych diod LED, gdyż z cyklu produkcyjnego odpadną procesy związane z pokryciem chipu luminoforem. Półprzewodnikowe konwertery wykonuje się przez umieszczenie powyżej obszaru aktywnego (złącza p-n) emitującego światło niebieskie dodatkowej warstwy z półprzewodnika o szerokości przerwy zabronionej odpowiadającej barwie żółtej. Dodatkowa warstwa absorbuje część promieniowania, a następnie pobraną energię oddaje w postaci światła o zmienionej długości fali. Suma światła żółtego i niebieskiego daje barwę białą. Diody tego typu noszą nazwę PRS-LED (ang. *Photon-Recycling Semiconductor LED*). Zastosowanie większej ilości warstw, o różnych szerokościach przerwy zabronionej i reemitujących światło o różnych barwach pozwala na osiągnięcie światła białego o wyższym współczynniku CRI, jednak podraża koszt wykonania diody.

Konwertery z barwników organicznych charakteryzują się blisko 100% wydajnością kwantową konwersji, przez co minimalizowane są straty energetyczne. Ich wadą jest jednak krótki czas życia i dopóki parametr ten nie zostanie ulepszony, dopóty barwniki organiczne nie będą konkurencją dla luminoforów fosforowych. Obecnie konwertery te wykorzystywane są przy produkcji diod organicznych OLED (ang. *Organic Light Emitting Diode*).

Konwertery z kropek kwantowych są najnowszym rozwiązaniem pozwalającym na otrzymanie białego światła na drodze konwersji promieniowania. Kropki kwantowe są to cząsteczki o rozmiarach w skali nanometrowej. Wykonane ze specjalnych materiałów mają właściwości absorpcji światła UV i reemisji światła w paśmie widzialnym. Długość emitowanych przez kropki kwantowe fal świetlnych jest uzależniona od ich rozmiarów oraz chemicznych właściwości ich powierzchni. Operując tymi parametrami, można wytworzyć kropki kwantowe, które konwertują światło UV w światło o dowolnej barwie z zakresu widzialnego. Mieszając ze sobą materiały z kropkami kwantowymi reemitujące w barwach niebieskiej, zielonej i czerwonej, otrzymujemy luminofor, który emituje światło białe i ma zewnętrzną sprawność na poziomie 60%. W porównaniu, luminofory fluoryzujące mimo wysokiej sprawności kwantowej (teoretycznie nawet 100%) mają obniżoną całkowitą sprawność poniżej 50%, ze względu na straty rozproszeniowe i odbiciowe od cząsteczek fosforu, które tworzą stosunkowo duże aglomeraty silnie absorbujące światło. Metodą tą obecnie bardzo interesują się firmy produkujące diody LED i wygląda na to, że będzie to rozwiązanie wykorzystywane na szeroką skalę w nieodległej przyszłości.

Podsumowując metody otrzymywania światła białego, trzeba zauważyć, że obecnie żadna nie została uznana za najlepszą i najlepiej nadającą się dla techniki oświetleniowej. Jest wysoce prawdopodobne, że omówione metody będą się nawzajem uzupełniać w różnych zastosowaniach światła białego, ze względu na szereg odmiennych wymagań jakościowych i ilościowych stawianych źródłom światła.

3. Materiały i metody pomiarowe

Spośród dostępnych materiałów wybrano następujące luminofory na osnowie granatu itrowo-glinowego $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) domieszkowane jonami ceru i chromu:

1. Pr. Nr 10 YAG:Ce (0,1%_{at.} Ce^{3+}), $d = 0,82$ mm,
2. Pr. Nr 02 YAG: Ce (ceramika, 0,2%_{at.} Ce^{3+}), $d = 0,935$ mm,
3. Pr. Nr 09 YAG: Ce (1%_{at.} Nd^{3+} , 0,1%_{at.} Ce^{3+}), $d = 5,25$ mm,
4. Pr. Nr 12 YAG: Ce (0,2%_{at.} Ce^{3+} , 0,1%_{at.} Mg^{2+}), $d = 1,09$ mm,
5. Pr. Nr 08 YAG: Cr (0,3%_{at.} Cr^{3+}), $d = 2,46$ mm.

Monokryształy YAG otrzymano metodą Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, gdzie opracowano technologię monokrysztalizacji i domieszkowania YAG jonami Ce^{3+} i Cr^{3+} . Ceramika YAG: Ce^{3+} otrzymana została w wysokotemperaturowym procesie spiekania mikroproszku.

Charakterystyki absorpcyjne luminoforów zostały wyznaczone na Spektrofotometrze UV/VIS/NIR Lambda 900 firmy Perkin–Elmer. Źródłem promieniowania diagnostycznego w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) i widzialnym (VIS) jest lampa halogenowa, natomiast w zakresie nadfioletu (UV) lampa deuterowa. Widma wzbudzeniowo-emisyjne badanych luminoforów wyznaczano w układzie pomiarowym ze spektrofluorymetrem Edinburgh Instruments FL900, w którym źródłem wzbudzającym fluorescencję jest impulsowa lampa ksenonowa (450 W) [6].

4. Charakterystyki absorpcyjne luminoforów

Absorpcja promieniowania polega na pochłonięciu promieniowania przez ośrodek optyczny i przemianie zaabsorbowanego promieniowania w inne postacie energii. Absorpcja promieniowania w zakresie VIS jest między innymi przyczyną występowania barw przedmiotów. W zakresie obejmującym promieniowanie świetlne (VIS) i promieniowanie o większej długości fali zachodzi zwykle przemiana energii promieniowania na ciepło. Jeśli materiał absorbuje, czyli pochłania przechodzące promieniowanie, obserwujemy osłabienie natężenia tego promieniowania po przejściu przez absorber. Za absorpcję promieniowania w zakresie widmowym odpowiadającym energiom mniejszym od przerwy energetycznej danego materiału bezpośrednio odpowiedzialne są jony domieszek.

Na rysunkach 4.1 i 4.2 przedstawiono wyniki obliczeń współczynników absorpcji badanych luminoforów w funkcji długości fali. Współczynniki absorpcji wyznaczono na podstawie pomiarów charakterystyk transmisyjnych badanych luminoforów. Na podstawie pomiarów transmisji próbek $T(\lambda)$ obliczano współczynnik absorpcji, uwzględniając wielokrotne odbicia promieniowania wewnątrz próbki:

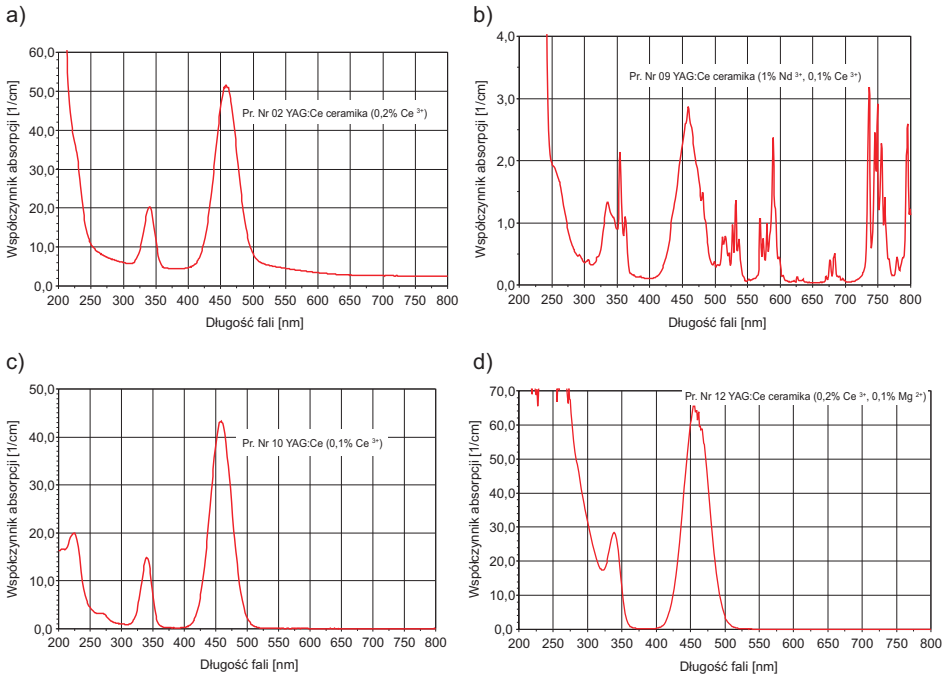
$$k(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T_r(\lambda)}, \quad (4.1)$$

gdzie:

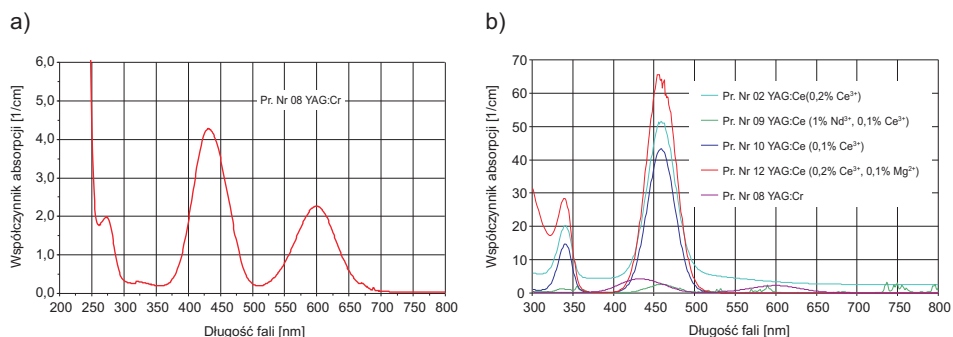
$$T_r(\lambda) = \frac{\sqrt{(1-r_f)^4 + 4 \cdot r_f^2 \cdot T(\lambda)^2} - (1-r_f)^2}{2 \cdot T(\lambda) \cdot r_f^2} \quad (4.2)$$

$T(\lambda)$ — zmierzona wartość transmisji próbki;
 r_f — fresnelowski współczynnik odbicia;
 d — grubość próbki.

Przetawione powyżej charakterystyki absorpcyjne (rys. 4.1 i 4.2) dostarczyły wiedzy na temat częstotliwości, przy których spodziewana jest największa intensywność natężenia promieniowania luminescencji dla badanych materiałów.



Rys. 4.1. Wykresy zależności współczynników absorpcji od długości fali dla poszczególnych materiałów: a) ceramicznego YAG: Ce (0,2% Ce³⁺) oraz krystalicznych; b) YAG: Ce (1% Nd³⁺, 0,1 % Ce³⁺); c) YAG:Ce (0,1% Ce³⁺); d) YAG: Ce (0,2% Ce³⁺, 0,1% Mg²⁺)



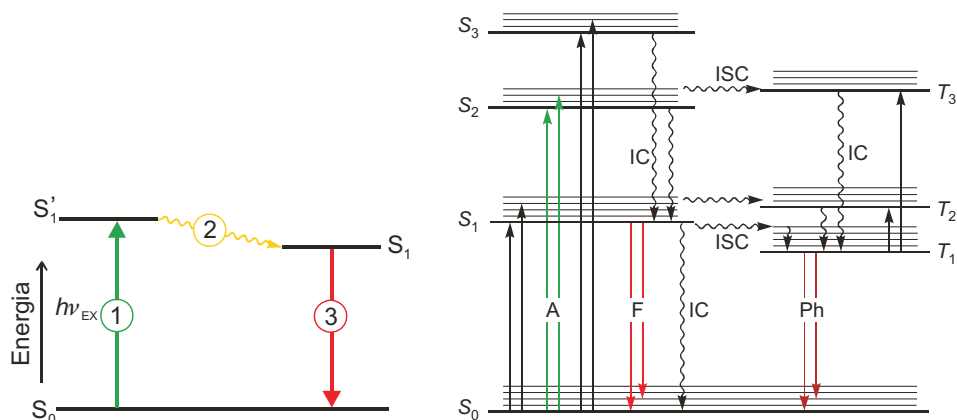
Rys. 4.2. Wykresy zależności współczynników absorpcji od długości fali dla poszczególnych materiałów: a) krystalicznego YAG: Cr³⁺, b) zestawienie zbiorcze dla wszystkich przebadanych materiałów

5. Charakterystyki emisyjne luminoforów

Zjawisko fluorescencji zostało po raz pierwszy opisane w 1852 roku przez Stokesa, który odkrył zdolność fluorytu do emisji promieniowania świetlnego o długości fali dłuższej niż długość fali światła wzbudzającego. Fluorescencja wraz z fosforescencją określane są mianem fotoluminescencji i obejmują świecenie, którego energia czerpana jest z energii innego promieniowania elektromagnetycznego. Zjawiska fotoluminescencji, chemiluminescencji, elektroluminescencji czy tryboluminescencji, różniące się mechanizmami świecenia, należą ogólnie do luminescencji, czyli takiego rodzaju promieniowania, w którym emisja energii świetlnej nie powstaje kosztem ciepła, lecz kosztem innych rodzajów energii.

Fluorescencja jest wynikiem trój etapowego procesu, który występuje w pewnych materiałach (m.in. związkach heterocyklicznych, nieorganicznych związkach metali ziem rzadkich) zwanych fluoroforami lub barwnikami fluorescencyjnymi. Mechanizm powstawania widm fluorescencji pokazano na rysunku 5.1.

W wyniku absorpcji promieniowania cząsteczka (jon) przechodzi z podstawowego elektronowego stanu singletowego S_0 do pierwszego i wyższych stanów wzbudzonych $S_{1,2,3}$ (etap 1). Ten etap odróżnia fluorescencję od np. chemiluminescencji, w której stan wzbudzany jest osiągnięty na drodze reakcji chemicznej. Typowy czas trwania pierwszego wzbudzonego stanu singletowego wynosi 1-10 ns (czas życia wyższych stanów wzbudzonych jest zazwyczaj krótszy niż 10^{-11} s). W drugim etapie cząsteczka znajduje się w stanie wzbudzonym i może oddziaływać z innymi cząsteczkami otoczenia, dezaktywować się w wyniku przejść bezpromienistych lub powracać do stanu podstawowego z jednoczesną emisją promieniowania. Czas życia cząsteczki w stanie wzbudzonym jest zależny od następujących podstawowych procesów: fluorescencji, reakcji chemicznej, przejścia bezpromienistego do stanu podstawowego i przejścia interkombinacyjnego. Emisja promieniowania w wyniku przejścia z poziomu 0 stanu S_1 na dowolny oscylacyjno-rotacyjny poziom stanu



Rys. 5.1. Mechanizm fluorescencji i zmodyfikowany schemat Jabłońskiego przejść energetycznych w cząsteczce: A — absorpcja, F — fluorescencja, Ph — fosforescencja, IC — konwersja wewnętrzna, ISC — przejście interkombinacyjne [8]

podstawowego S_0 nazywana jest fluorescencją (etap 3). Powrót elektronu ze stanu S_1 może się również odbywać za pośrednictwem metatrwałego stanu trypletowego. Przejściu interkombinacyjnemu towarzyszy inwersja spinu. Emisja promieniowania ze stanu trypletowego nazywana jest fosforescencją. Jest to więc przejście promieniste między stanami o różnej multipletowości, zazwyczaj $T_1 \rightarrow S_0$, przejścia $T_n \rightarrow S_0$ zachodzą bardzo rzadko. Z promienistymi procesami rozpraszania nadmiaru energii cząsteczki wzbudzonej konkurują procesy bezpromieniste, które zachodzą pomiędzy izoenergetycznymi poziomami oscylacyjno — rotacyjnymi różnych stanów elektronowych. Konwersja wewnętrzna (IC — *internal conversion*) jest przejściem bezpromienistym pomiędzy izoenergetycznymi stanami o tej samej multipletowości. Przejście interkombinacyjne (ISC — *intersystem crossing*) jest przejściem bezpromienistym między stanami o różnej multipletowości. Dezaktywacja bezpromienista najniższego stanu trypletowego ($T_1 \rightarrow S_0$) jest procesem konkurującym z fosforescencją. Przejścia interkombinacyjne typu $S_1 \rightarrow T_1$, $S_1 \rightarrow T_n$, które konkurują z fluorescencją, umożliwiają obsadzenia stanów trypletowych.

Opóźnienie pomiędzy aktami absorpcji i emisji związane jest z czasem życia fluorescencji. Jeżeli ośrodek jest wzbudzony krótkim impulsem promieniowania, to mierzone natężenie fluorescencji zmienia się w czasie zgodnie z równaniem:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.1)$$

gdzie: I_0 — natężenie dla $t = 0$;
 τ — czas życia fluorescencji.

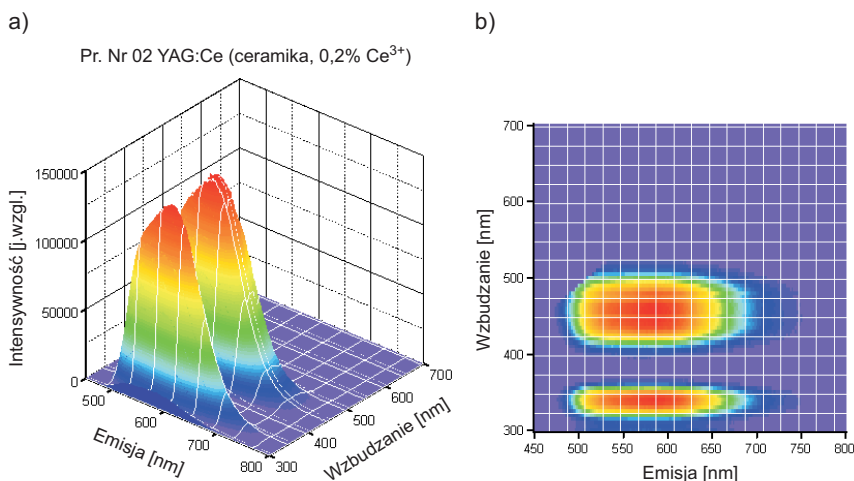
Widmo fluorescencji przesunięte jest w kierunku fal dłuższych w stosunku do widma absorpcji. Kształt pasm absorpcji i emisji zależy od rozkładu energii poziomów oscylacyjnych stanów S_0 i S_1 . Rozkład ten jest często jednakowy dla obydwu stanów i dlatego widmo fluorescencji jest na ogół zwierciadlanym odbiciem widma absorpcji.

Wydajność kwantowa fluorescencji, czyli stosunek liczby emitowanych fotonów do liczby pochłoniętych, znacznie się różni dla poszczególnych substancji, warunków fizycznych (pH, temperatury, stężenia, rodzaju rozpuszczalnika, domieszek) i jej wartość zawiera się w szerokim przedziale (od 100 do ułamków procenta). Musi być spełniony warunek, że kwant emitowany ma energię ($h\nu_e$) nie większą niż kwant pochłonięty ($h\nu_a$):

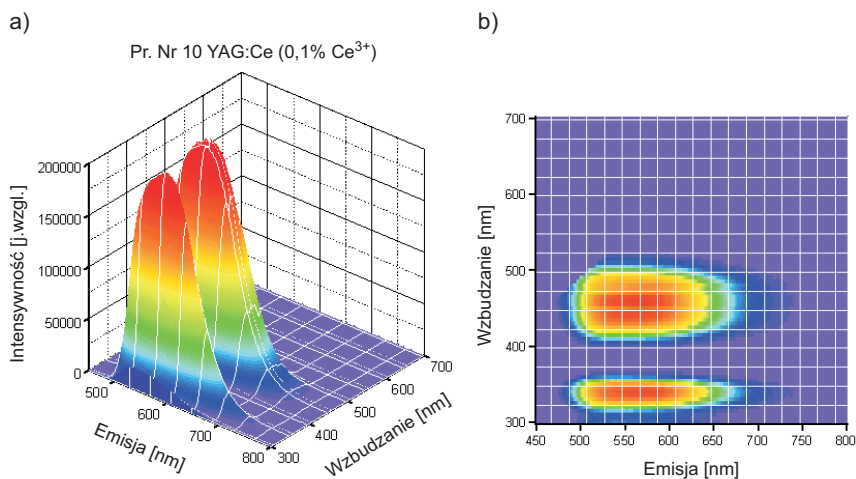
$$h\nu_e \leq h\nu_a \quad \nu_e \leq \nu_a \quad \text{stąd} \quad \lambda_e \geq \lambda_a \quad (5.2)$$

Jest to prawo Stokesa, zgodnie z którym długość fali światła fluorescencji (λ_e) jest nie mniejsza niż długość fali światła pochłanianego (λ_a). Przesunięcie Stokesa stanowi podstawę fluorescencyjnych technik analitycznych, ponieważ pozwala na oddzielenie spektralne emitowanych fotonów od wzbudzanych.

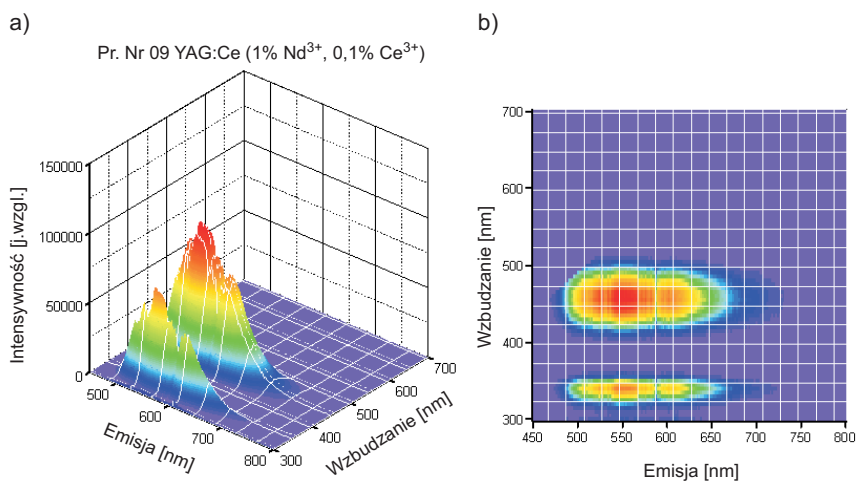
Oprócz widm emisyjnych dla poszczególnych luminoforów wykonane zostały również trójwymiarowe matryce wzbudzeniowo-emisyjne, które przedstawiono na rysunkach 5.2.-5.6.



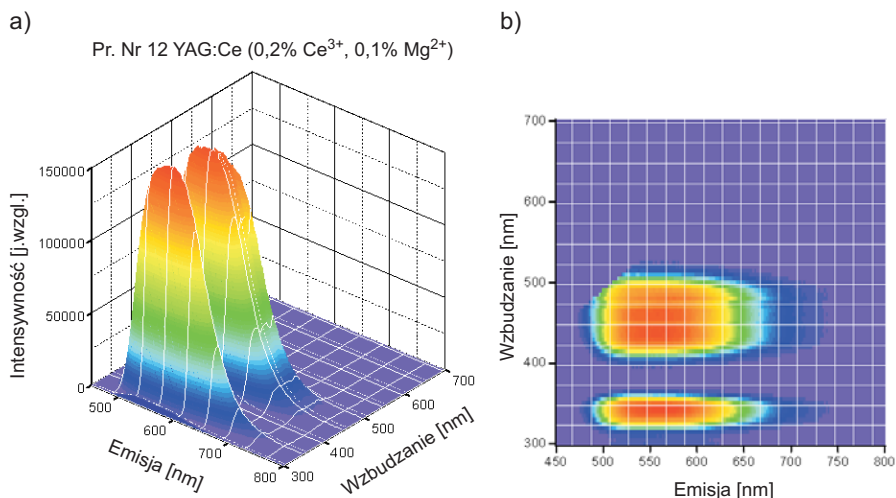
Rys. 5.2. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne ceramicznego YAG:Ce^{3+} : (a) trójwymiarowa matryca i (b) mapa 2D



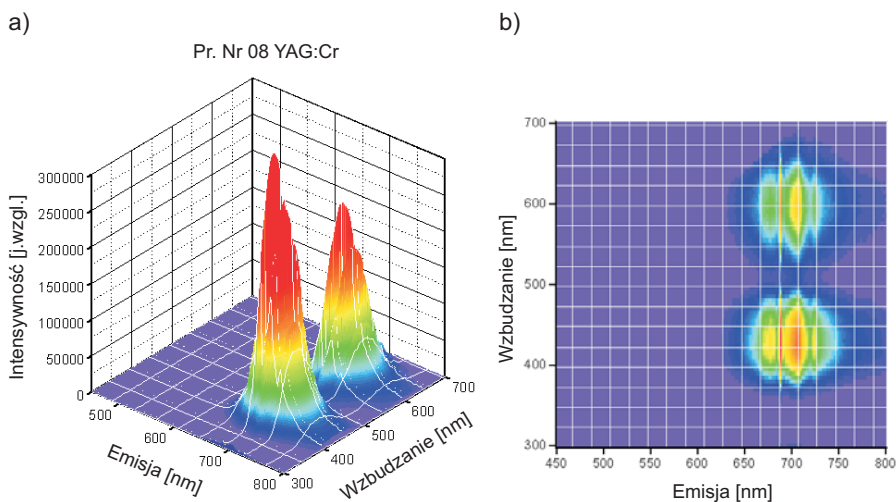
Rys. 5.3. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne krystalicznego YAG:Ce³⁺ (0,1% Ce³⁺): (a) trójwymiarowa matryca i (b) mapa 2D



Rys. 5.4. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne krystalicznego YAG:Ce³⁺ (0,1% Ce³⁺, 1% Nd³⁺): (a) trójwymiarowa matryca i (b) mapa 2D



Rys. 5.5. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne krystalicznego YAG:Ce³⁺ (0,2% Ce³⁺, 1% Mg²⁺): (a) trójwymiarowa matryca i (b) mapa 2D



Rys. 5.6. Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne krystalicznego YAG:Cr³⁺: (a) trójwymiarowa matryca i (b) mapa 2D

6. Analiza wyników

Rozkład widmowy promieniowania emitowanego przez luminofor, a w konsekwencji barwę świecenia można w znacznym stopniu kształtować poprzez jego odpowiedni skład chemiczny, strukturę, rozkład aerodypersyjny. W wyniku

przeprowadzonych badań stwierdzono wpływ struktury krystalicznej, poziomu domieszkowania i składu chemicznego badanych materiałów na intensywność natężenia luminescencji poszczególnych luminoforów. Materiały na osnowie granatu itrowo-glinowego domieszkowane cerem najsilniej emitują światło po wzbudzeniu światłem niebieskim. Najwyższą intensywność luminescencji zaobserwowano dla krystalicznego YAG domieszkowanego cerem w ilości 0,1% przy długości fali wzbudzenia 440 nm. Wydaje się więc, że transfer energii jest najkorzystniejszy w przypadku gdy mamy identyczne centra luminescencji. Podobny materiał, ale o strukturze ceramicznej miał przy tym samym wzbudzeniu intensywność natężenia luminescencji ok. 35% niższą. Wpływ struktury krystalicznej matrycy luminoforu jest więc w tym przypadku znaczny. Analiza widmowa absorpcji ceramicznego YAG wykazuje, że w ośrodku tym występuje znaczące rozpraszanie promieniowania i wynikające z tego zmniejszenie intensywności luminescencji.

W przypadku krystalicznego YAG domieszkowanego cerem i magnezem uzyskany efekt był zbliżony do tego, jaki miał miejsce dla matrycy ceramicznej domieszkowanej samym cerem. Wydaje się, że zmniejszenie intensywności luminescencji wynika z faktu, że cer i magnez są pierwiastkami bardzo do siebie podobnymi. Podobieństwo to może skutkować tym, że transfer energii pomiędzy centrami luminescencji zachodzi tylko dla jonów Ce^{3+} , natomiast jony Mg^{2+} nie biorą udziału w procesie konwersji promieniowania.

W przypadku domieszkowania YAG-u cerem i neodymem maksymalną intensywność świecenia zaobserwowano po wzbudzeniu próbki promieniowaniem o długości fali 455 nm. Zarejestrowano widmo o charakterystycznym kształcie z wyraźnymi pasmami wynikającymi z efektu pochłaniania promieniowania przez jony Nd^{3+} .

Natomiast YAG domieszkowany chromem wykazuje najwyższą intensywność luminescencji po wzbudzeniu promieniowaniem żółto-pomarańczowym (590 nm).

5. Podsumowanie

Z każdym rokiem z pojedynczej diody elektroluminescencyjnej o określonej mocy uzyskuje się więcej lumenów światła. Coraz większa skuteczność świetlna wiąże się ze wzrostem efektywności generacji promieniowania wzbudzającego luminofor oraz ze wzrostem efektywności konwersji promieniowania. W dalszym ciągu trwają zakrojone na szeroką skalę poszukiwania nowych materiałów luminescencyjnych, zapewniających wysoką wydajność konwersji energii emitowanej przez złącze p-n w energię świetlną oraz wysoką wartość współczynnika oddawania barw. Wzrost skuteczności świetlnej półprzewodnikowych źródeł światła białego jest związany z bardziej efektywną generacją promieniowania wzbudzającego luminofor, a także z uzyskiwaniem coraz wydajniejszych materiałów luminescencyjnych, którymi

są między innymi różne matryce krystaliczne domieszkowane jonami lantanowców. Poszukiwania nowych luminoforów determinowane są przede wszystkim bilansem ekonomicznym i względami ekologicznymi. W związku z tym konieczne jest opracowanie technologii na bazie materiałów i związków chemicznych jak najmniej uciążliwych dla środowiska naturalnego, a także technologii, które zracjonalizują koszty, szczególnie w świetle wzrastających cen energii.

Artykuł wpłynął do redakcji 7.05.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w październiku 2009 r.

LITERATURA

- [1] Z. MIERCZYK (red. nauk.), *Nowoczesne technologie dla budownictwa*, Wyd. WAT, Warszawa, 2007.
- [2] S. NAKAMURA, *GaN based light emitting devices and crystal growth*, 17th International Conference on Photonics in Europe, TFIII1-1, 2005.
- [3] <http://www.netl.doe.gov/ssl/usingLeds/index.htm>
- [4] A. ZAKAUSKAS, M. S. SHUR, R. GASKA, *Introduction to Solid State Lightening*, John Wiley and Sons, Inc., 2002, 75-81.
- [5] E. F. SHUBERT, *Light Emitting Diodes*, Cambridge Univ. Press, 2006.
- [6] Z. MIERCZYK, M. WŁODARSKI, M. KWAŚNY, J. MIERCZYK, *Charakterystyki wzbudzeniowo-emisyjne luminoforów do półprzewodnikowych źródeł światła białego*, Komunikaty 8. Sympozjum Techniki Laserowej, 2006, 121-123.
- [7] R-J. XIE, N. HIROSAKI, *Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs — A review*, Science and Technology of Advanced Materials 8, 2007, 588-600.
- [8] R. J. LAKOWICZ, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Wyd. Springer, 2006, 5.

Z. MIERCZYK, G. KAŁDOŃSKI, M. WŁODARSKI,
M. KALISZEWSKI, J. MIERCZYK

Excitation-emission characteristics of phosphors doped with cerium and chromium ions

Abstract. As a class of inorganic phosphors, yttrium aluminium garnet ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) has received considerable attention because of its applications. YAG is commonly used as a host material in various solid-state lasers, cathode ray tubes and as a scintillator. In this article we focus on luminescence of synthetic crystalline and ceramic phosphors of the garnet group for white light-emitting diodes (LEDs). The article places importance on methods of white light receiving. This sheds light on interesting trends connected with solid-state lightening issues. Exciting-emitting spectra of chromium, magnesium and rare earth elements-doped (active ions) YAG were gathered in order to compare results and find major differences between particular samples. Moreover, we have analysed influence of crystalline structure and doping's level on emitting characteristics of potential phosphors for semiconductor sources of white light.

Keywords: spectrofluorimetry, luminescence, phosphor, semiconductor sources of white light, LEDs

Universal Decimal Classification: 535.37

