

## Wpływ temperatury na charakterystyki widmowe luminoforów $Y_3Al_5O_{12}$ domieszkowanych Ce

**Streszczenie.** Diody LED emitują promieniowanie w wąskim zakresie widma. Natomiast światło, które ludzkie oko odbiera jako białe, zawiera fale świetlne z całego widma widzialnego od 425 nm do 675 nm. W produkcji tzw. białych diod LED najczęściej wykorzystuje się diodę niebieską, na której strukturę zostaje nałożona warstwa luminoforu. Na skutek tzw. przesunięcia Stokesa luminofor wzbudzany przez niebieską diodę emituje światło o rozkładzie widmowym zbliżonym do światła białego. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki pomiarów charakterystyk widmowych luminoforów z proszku  $Y_3Al_5O_{12}$  domieszkowanych Ce w szerokim zakresie temperatur otoczenia.

**Abstract.** LED diode emit radiation in a narrow part of visible spectrum. On the other hand, light which is perceived by human eye as white contains light waves from whole visible spectrum roughly ranging from 425nm to 675nm. During manufacturing of so called white LEDs, usually a blue diode is used, with its semiconductor structure coated with yellow or orange phosphor. Because of so called Stokes shift, phosphor Excited by blue LED emits light which spectral characteristic is closer to white light. In following paper, measurement results of spectral characteristics of  $Y_3Al_5O_{12}$  phosphore doped with Ce in wide temperature range are presented. (**Temperature influence on spectra characteristics of  $Y_3Al_5O_{12}$  phosphor doped with Ce.**)

**Słowa kluczowe:** luminofor, proszek  $Y_3Al_5O_{12}$ , diody LED, charakterystyki widmowe, spektrometr

**Keywords:** phosphor,  $Y_3Al_5O_{12}$ , LED, spectra characteristics, spectroradiometer

### Wprowadzenie

Do otrzymywania białej diody LED stosuje się trzy główne metody:

1. Mieszanie światła kilku barw.
2. Konwersja długości fali z wykorzystaniem luminoforu.
3. Metoda hybrydowa, będąca połączeniem dwu powyższych.

Pierwsza metoda polega na umiejscowieniu w jednej obudowie trzech chipów LED, tworzących diodę RGB. W wyniku nałożenia się barw powstaje kolor biały. To rozwiązanie charakteryzuje największa wydajność, ponieważ nie ma tu miejsca konwersja światła w luminoforze i nie występują związane z nią straty energetyczne. Co więcej, daje ono duże możliwości kontrolowania temperatury światła białego i współczynnika oddawania barw CRI. Standardowe zastosowanie trzech barw podstawowych daje maksymalny wskaźnik oddawania barw CRI (Ra) do 90. Jeśli się dodało kolejne dwie diody, np. turkusową i żółtą, wtedy maksymalna wartość CRI może wynieść nawet 99. Wadami tej metody są duże koszty wytwarzania i trudności wynikające z konstrukcji systemu zasilająco-sterującego. W tym przypadku każda z diod wymaga osobnego obwodu zasilającego, decydującego o odpowiednim punkcie jej pracy. Do tego dochodzą różnice w natężeniu oświetlenia wymaganego dla poszczególnych barw oraz odmienne charakterystyki termiczne i starzeniowe dla każdego rodzaju diod. Te cechy należy uwzględnić podczas projektowania i wykonywania kompensującego systemu sterującego.

W kolejnej metodzie do otrzymywania światła białego stosuje się luminofor, którym pokrywa się chip diody LED, promieniującej w paśmie nadfioletu (UV LED). Luminofor taki składa się z trzech warstw, a każda z nich dokonuje konwersji światła UV dla jednej z trzech barw podstawowych. Rozwiązanie to cechuje prosta technologia produkcji i niski koszt wytworzenia, ze względu na zastosowanie nieskomplikowanego układu zasilania. Jednak ze względu na konwersję światła w trójbarwnym luminoforze dochodzi do znacznych strat energetycznych. Nie daje również możliwości sterowania barwą światła białego i współczynnikiem CRI. W niektórych aplikacjach wadą okazuje się również szczątkowe promieniowanie UV, które przedostaje się poprzez warstwy luminoforu.

Ostatnia metoda łączy zalety dwu poprzednich [4]. Stosuje się w niej wzbudzenie żółtego luminoforu za pomocą światła diody niebieskiej lub granatowej, w wyniku czego światło niebieskie jest częściowo przepuszczane, a częściowo pochłaniane poprzez luminofor, który następnie konwertuje je w światło o barwie żółtej (kolor powstający w wyniku sumowania addytywnego barwy czerwonej i zielonej). Następnie barwy niebieska i żółta mieszają się, w efekcie czego zostaje uzyskana barwa biała. To rozwiązanie jest proste pod względem wykonania i zastosowanego obwodu zasilania. Odnacza się też zwiększoną wydajnością energetyczną i brakiem promieniowania w paśmie UV, co przesądza w konsekwencji o dużej jego popularności. Rozwiązanie to wybrano jako najbardziej obiecujące podczas badań w ramach niniejszej pracy.

W tego typu diodach LED warstwa luminoforu jest najczęściej nałożona bezpośrednio na strukturę półprzewodnikową. Z tego względu podlega działaniu znacznych temperatur – sama struktura półprzewodnikowa (szczególnie w przypadku diod LED dużej mocy) może osiągać temperaturę do 150°C [3], a nałożony na nią luminofor może być wystawiony na działanie jeszcze wyższych temperatur, ze względu na straty energetyczne przy przesunięciu widma emisji względem widma absorpcji. Dlatego też istotnym zagadnieniem jest zbadanie wpływu zmian temperatury na charakterystykę widmową oraz wydajność energetyczną luminoforów przy zachowaniu niezmiennych parametrów światła wzbudzającego emisję.

W Zakładzie Technologii Chemicznych ITME wykonano 8 związków luminescencyjnych w postaci proszków, na których przeprowadzono wstępne testy luminescencji przy pobudzeniu laserem He-Cd 325nm o mocy ~10 mW. Przygotowane i przebadane proszki posiadały następujące składy chemiczne:

- ✓ ZnS:Mn(1%) otrzymany w wyniku polimeryzacji octanów  $CH_3COO^-$ ,
- ✓ ZnS:Mn(1%) z  $NO_3^-$ ,
- ✓  $Sr_2CeO_4$ ,
- ✓  $Sr_2CeO_4$  poddany kalcynacji w 1000°C, 1100°C i 1200°C,
- ✓ mieszanka wagowa (1:20)  $Sr_2CeO_4$  z ZnS:Mn(1%) z  $NO_3^-$ ,
- ✓  $Y_2O_3+1\%Pr$ ,

- ✓  $Y_2O_3:0.5Bi + 1\%Yb$ ,
- ✓  $Y_3Al_5O_{12}$ : domieszkowany Ce, (Ce od 0.1 do 6%) wypalany w powietrzu w  $1000^\circ C$  w celu usunięcia związków organicznych, oraz w azocie w  $1000^\circ C$  w celu redukcji  $Ce^{4+}$  do  $Ce^{3+}$ .

Na podstawie wstępnych wyników otrzymanych z ITME stwierdzono, że najbardziej obiecującymi luminoforami są proszek komercyjny BYW01A oraz proszek opracowany w ITME, czyli  $Y_3Al_5O_{12}$  domieszkowany 2% Ce. Dają one najlepsze efekty uzyskiwania światła białego [5], [6].

### Pomiary charakterystyk widmowych

W przypadku gotowych diod LED, podlegająca zmianom temperatury struktura półprzewodnikowa powoduje zmiany zarówno w charakterystyce widmowej emitowanego światła jak i natężeniu promieniowania [1, 2]. Zaproponowana metoda pomiarowa polega na zbadaniu właściwości samego luminoforu niezależnie od wpływu temperatury na wzbudzające go źródło światła.

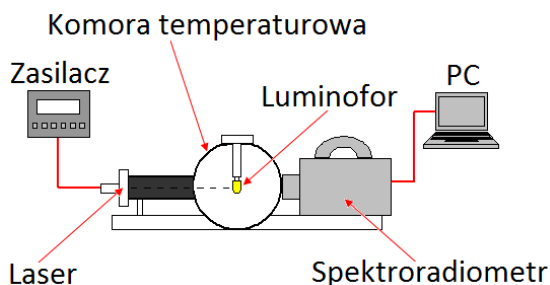
Badaniami objęto kilka typów proszków  $Y_3Al_5O_{12}$  o różnym domieszkowaniu Ce wytworzonych metodą zol-żel. W tym celu zestawiono stanowisko pomiarowe, które zawierało:

- ✓ komorę temperaturową z termoobiegiem firmy FEUTRON umożliwiającą ustalanie temperatury w zakresie od  $-40^\circ C$  do  $180^\circ C$  z dokładnością do  $0,1^\circ C$ ,
- ✓ spektrometr CS2000A firmy Konica-Minolta,
- ✓ termometr HartScientific 1522 z sondą termistorową FLUKE ( $-200^\circ C$  do  $120^\circ C$ , o dokładności  $0,001^\circ C$ ),
- ✓ diodę laserową niebieską o mocy 30 mW i długości fali 430 nm.

Badane luminofory (proszki) mocowane były w komorze temperaturowej, do powierzchni luminoforu za pomocą przepustów rurowych doprowadzono źródło światła i rejestrowano charakterystyki widmowe spektrometrem. Spektrometr umożliwia pomiar widma źródła światła w zakresie długości fali od 380nm do 780 nm. Wnętrze komory temperaturowej wraz z przepustami rurowymi zostało zabezpieczone przed odbiciami wiązki lasera oraz wnikaniem niepożądanych zewnętrznych źródeł światła.

Przygotowane do badań luminofory  $Y_3Al_5O_{12}$  testowano dla szerokiego zakresu temperatur otoczenia od  $-15^\circ C$  do  $80^\circ C$ , niezależnie od struktury rodzaju próbki (w postaci proszku lub folii silikonowej).

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawia poniższy rysunek.

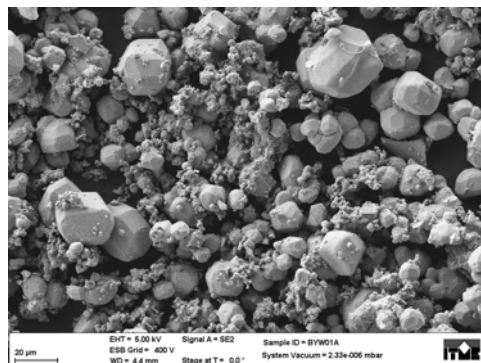


Rys.1. Schemat stanowiska pomiarowego do pomiaru charakterystyk widmowych luminoforów

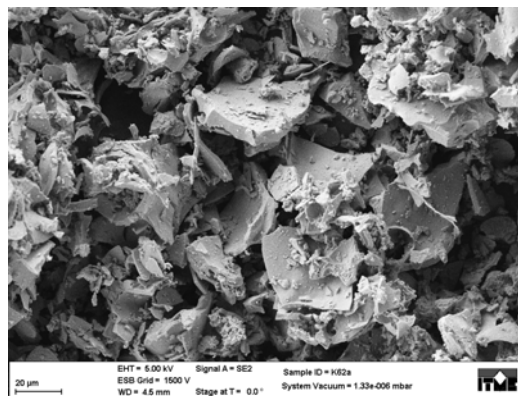
Proszki otrzymane z tlenku itru, azotanu glinu i azotanu ceru w procesie produkcji w ITME otrzymały specjalne oznaczenia wynikające z % udziału domieszki Ce oraz techniki wytworzenia. W celu zredukowania związków organicznych proszki oznaczone K55a, K56a i K57a wypalono jedynie w atmosferze powietrza w temperaturze  $1000^\circ C$ . Następnie zmodyfikowano procedurę zol-żel poprzez dodatkowe wypalanie w azocie w celu

zredukowania jonów  $Ce^{4+}$  do  $Ce^{3+}$ . W ten sposób otrzymano próbki K55b, K56b, K57b. Ostatnią grupą przebadanych luminoforów były proszki typu K61a, K62a K63a otrzymane za pomocą zmodyfikowanej metody zol-żel z dodatkiem kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego. Próbkę najpierw były wypalane w powietrzu a później w azocie przez 10 h w  $1000^\circ C$ , w celu zredukowania związków organicznych. Umożliwiło to poprawę natężenia świecenia. Dodatkowo wyprodukowano proszek zatopiony w silikonie oznaczone K61a, K62a K63a w postaci folii silikonowej.

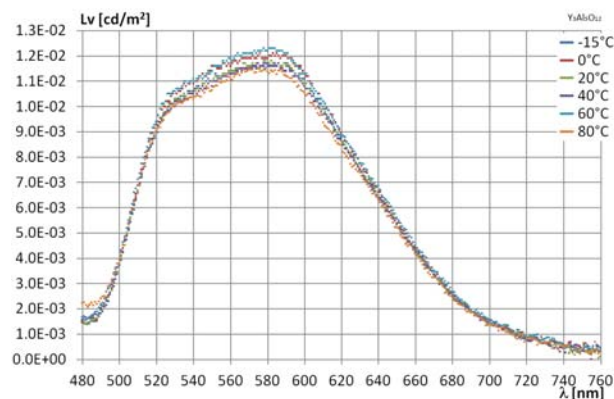
Przykładowe zdjęcia uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego przedstawiające porównanie jednorodności ziaren badanych proszków znajdują się poniżej.



Rys.2. Ziarna proszku komercyjnego



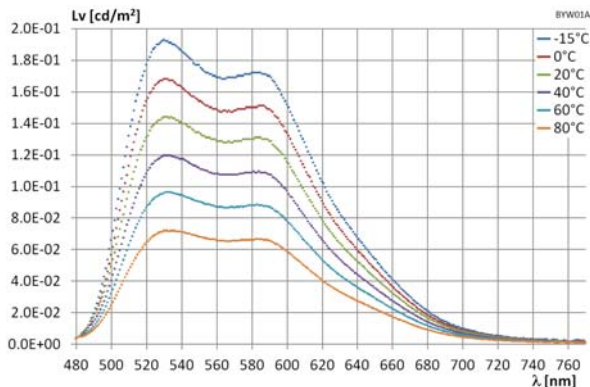
Rys.3. Ziarna proszku  $Y_3Al_5O_{12}$  typ K62a otrzymanego metodą zol-żel



Rys.4. Charakterystyka widmowa proszku  $Y_3Al_5O_{12}$  o domieszkowaniu 4%Ce dla temperatur otoczenia od  $-15^\circ C$  do  $80^\circ C$

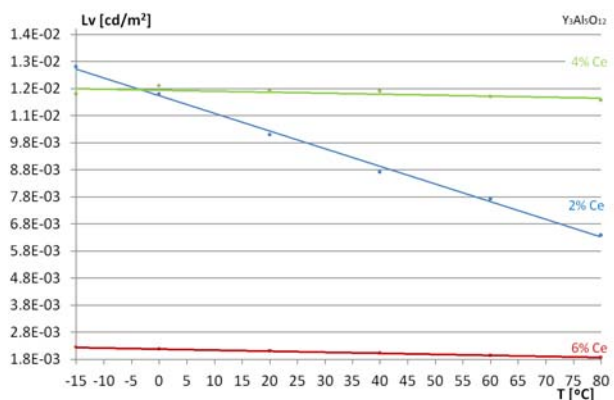
Przykładowe charakterystyki widmowe proszku opracowanego w ITME oraz proszku komercyjnego pokazano na poniższych rysunkach. Intensywność świecenia proszku komercyjnego różni się o rząd wielkości

od intensywności świecenia proszku z ITME (4%Ce) co może wynikać z zastosowanego składu chemicznego badanego luminoforu lub niejednorodności ziaren uzyskanych w procesie produkcji (rys.3). Natomiast kształt charakterystyki widmowej proszku z ITME w zakresie widma widzialnego jest równomierny i o mniejszych wahaniami wartości luminancji wraz ze zmianami temperatury otoczenia niż w proszku komercyjnym.

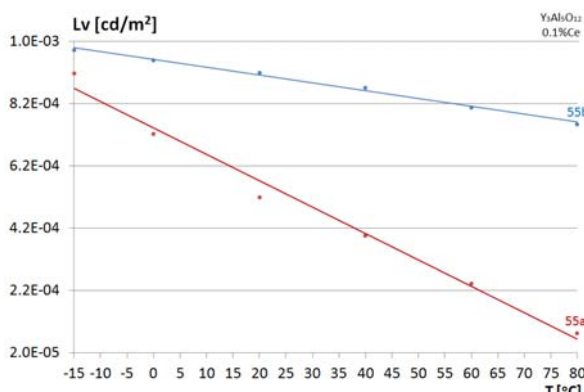


Rys.5. Charakterystyka widmowa proszku komercyjnego BYW01A dla temperatur otoczenia od -15°C do 80°C

W celu pokazania wpływu % udziału domieszek Ce w proszkach  $Y_3Al_5O_{12}$  przykładowe wyniki pomiarów zestawiono na poniższym rysunku przedstawiającym zmiany luminancji proszku w funkcji temperatury otoczenia:



Rys.6. Krzywe luminancji proszku  $Y_3Al_5O_{12}$  o różnym % udziale domieszek Ce dla temperatur otoczenia od -15°C do 80°C



Rys.7. Krzywe luminancji proszków  $Y_3Al_5O_{12}$  o 0.1% Ce dla temperatur otoczenia od -15°C do 80°C. Próbką 55a (krzywa czerwona) – wypalana tylko w powietrzu, próbka 55b (krzywa niebieska) – wypalana w powietrzu i w azocie

Z rysunku 6 wynika, że proszek  $Y_3Al_5O_{12}$  z 4% udziałem domieszek Ce charakteryzuje się najmniejszymi wahaniami natężenia świecenia pod wpływem zmian temperatury

otoczenia. W przypadku analizy proszków ze względu na najlepsze natężenie świecenia możemy wytypować 2 proszki czyli proszek z 2% i 4% udziałem Ce, z czego ten pierwszy charakteryzuje się bardzo dużymi wahaniami natężenia świecenia pod wpływem przyrostu temperatury otoczenia.

Innym aspektem poprawy natężenia świecenia luminoforów jest udoskonalanie metod obróbki proszku np. poprzez wprowadzanie dodatkowego wypalania proszku mające na celu redukcję związków organicznych. Przykład poprawy natężenia świecenia proszku poprzez zmianę procesu wytwarzania pokazano na poniższym rysunku.

Proszek 55b charakteryzował się wyższym natężeniem świecenia niż proszek 55a oraz 4-krotnie mniejszymi wahaniami luminancji pod wpływem zmian temperatury otoczenia.

### Podsumowanie i wnioski

W artykule zaprezentowano wybrane wyniki pomiarów charakterystyki widmowej i natężenia światła emitowanego przez luminofor przy pobudzeniu laserem pod wpływem zmian temperatury otoczenia w szerokim zakresie od -15°C do +80°C.

Wykonane pomiary charakterystyk widmowych proszków  $Y_3Al_5O_{12}$  domieszkowanych Ce w funkcji zmian temperatury otoczenia pokazują, że % udział domieszek Ce w składzie chemicznym ma istotny wpływ zarówno na natężenie świecenia jak i na charakter jego zmian wraz ze zmianami temperatury. Zmiany w widmie pojawiające się wraz ze zmianą temperatury luminoforu mogą powodować zafałszowanie kolorów obiektów, zaś duże zmiany luminancji mogą wpływać negatywnie na bezpieczeństwo np. w zastosowaniach komunikacyjnych. Dysponując przedstawionymi wynikami pomiarów można dobrać % udział Ce w taki sposób, aby osiągnąć kompromis pomiędzy intensywnością świecenia, odwzorowaniem barw oraz zmiennością charakterystyki widmowej wraz ze zmianami temperatury otoczenia.

Prace autorów M. Rudziński oraz A. Szysiak były współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu ramowego INNOTECH-K2/IN2/85/182066/NCBR/13 oraz Ministerstwo Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka POIG.01.01.02-00-015/09.

**Autorzy:** dr inż. Jarosław Kraśniewski, Politechnika Koszalińska, Wydział Elektroniki i Informatyki, ul. JJ Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, E-mail: [krasniew@ie.tu.koszalin.pl](mailto:krasniew@ie.tu.koszalin.pl); dr inż. Maciej Oleksy, Intel Technology Poland, ul. J. Słowackiego 173, Gdańsk, E-mail: [oleksy@ie.tu.koszalin.pl](mailto:oleksy@ie.tu.koszalin.pl); dr Mariusz Rudziński, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, E-mail: [Mariusz.rudzinski@gmail.com](mailto:Mariusz.rudzinski@gmail.com); dr Agnieszka Szysiak, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, E-mail: [agnieszka.szysiak@itme.edu.pl](mailto:agnieszka.szysiak@itme.edu.pl).

### LITERATURA

- [1] Oleksy M., Kraśniewski J., Janke W., Wpływ temperatury na charakterystyki optyczne i elektryczne diod LED mocy, *Przegląd elektrotechniczny*, 90(2014), nr 9, 83-85
- [2] Janke W., Zjawiska termiczne w elementach i układach półprzewodnikowych, WNT, Warszawa 1992
- [3] Materiały prasowe firmy Cree - XLamp XP-G2 Data sheet
- [4] Rudziński M., Wesołowski M., Strupiński W., Niebieskie, zielone i białe emitery światła wytwarzane z półprzewodników AlIn-BN, *Przegląd Elektrotechniczny*, 90(2014), nr 7, 1-13
- [5] Fujita S., Sakamoto A., Tanabe, Setsuhisa, Luminescence Characteristics of YAG Glass-Ceramic Phosphor for White LED, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 5(2008), n. 14, 1387-1391
- [6] Blasse G., Brill A., Investigation of Some Ce<sup>3+</sup>-Activated Phosphors, *The Journal of Chemical Physics*, 47(1967)