



*Facultad
de
Ciencias*

**Estudio de fósforos de iluminación de LED
blanco por técnicas de espectroscopia
óptica resuelta en tiempo.**

**(Study of white LED phosphors by time-
resolved optical spectroscopy)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FISICA

Autor: García Díaz, Daniel

Director: Rodríguez González, Fernando

Julio – 2015

A mis padres y hermanos por apoyarme día a día durante estos años sin permitirme abandonar, y sobre todo por su educación personal. A Roció por su cariño y apoyo constante en este viaje. A Fernando por su dedicación a la hora de enseñarme, por permitirme trabajar con él y aprender de toda su experiencia como profesional. A José Antonio Barreda por su amabilidad y por permitirme aprender de toda su experiencia como investigador. A Antonio Fuentes por acompañar cada uno de mis pasos desde el primero hasta el último.

Índice de contenido

1. - Introducción

1.1. - Resumen

1.2. - Motivación

2. - Estado del arte

2.1. - LEDs

2.1.1. - Estructura

2.1.1.1 - Unión P-N

2.1.1.2 - Polarización de la unión P-N

2.1.2. - Funcionamiento

2.1.2. - LEDs Blancos

2.1.2.1. - LED blanco de iluminación por conversión de fósforos

2.1.2.2. - LED blanco RGB

2.2. - Espectroscopia

3. - Técnicas experimentales

3.1. - Técnicas espectroscópicas

3.2. - Material utilizado

3.2.1. - Fluorímetro

3.2.2. - Espectrómetro CCD

3.2.3. - Osciloscopio

4. - Análisis y Resultados

4.1. - Espectro LED

4.2. - Espectroscopia del material luminiscente (fósforo)

4.3. - Análisis de los resultados

5.- Conclusiones

6.- Bibliografía

1.- Introducción

1.1.- Resumen

Se ha realizado el análisis y la caracterización espectral de un dispositivo LED de luz blanca producida mediante tecnología de fósforos. Para ello hemos empleado diversos montajes de espectroscopia resuelta en tiempo en los cuales se ha utilizado la excitación pulsada con fuentes externas y la luz modulada del propio led, cámaras CCD así como un fluorímetro para los estudios de excitación y emisión del fosforo luminiscente.

Palabras clave: LED, caracterización espectral, fosforo, espectroscopia óptica, lámpara blanca de alta eficiencia.

1.1. - Summary

This study focuses on the analysis and spectral characterization of a commercial White light LED device produced by phosphor technology. We have carried out experiments using various time-resolved spectroscopy setups using continuous and pulsed excitation with external sources and modulated excitation from the LED itself, CCD detectors and fluorometer for studying the excitation and emission of the luminescent phosphor.

Keywords: LED, spectral characterization, phosphorus, optical spectroscopy, white lamp high efficiency.

1.2.- Motivación

Desde el desarrollo de los primeros LEDs, de luz roja, el estudio de los dispositivos semiconductores emisores de luz ha sido un tema de trascendental importancia tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. Las numerosas ventajas comparativas de los LEDs respecto a otras fuentes luminosas: energéticamente más eficientes, luz monocromática de buena calidad, vida útil muy larga, etc. produjeron una carrera para desarrollar LEDs de diferentes materiales semiconductores que completaran la emisión en todo el rango del espectro visible.

Aunque los diodos verdes y rojos existen desde hace muchos años, la aparición de los LEDs azul dio paso a nuevas aplicaciones como nuevas fuentes de luz para pantallas con más definición o nuevas generaciones de sistemas de almacenamiento de información, CDs y DVDs. Tal es la importancia y relevancia del desarrollo de los compuestos semiconductores que componen los LEDs, particularmente los azules, que en 2014 otorgaron el premio Nobel de la Física a Isamu Akasaki, Hiroshi Amano y Shuji Nakamura, los creadores del LED azul.

El presente estudio se basa en los LEDs de luz blanca por conversión de fósforos, basados en LEDs de luz azul recubiertos de fósforos. Al iluminar el fósforo con luz azul, éste se excita produciendo luminiscencia verde-roja en un amplio rango espectral que junto a la emisión azul del LED proporcionan iluminación blanca con alta eficiencia (rendimiento energético).

2.- Estado Del Arte

2.1.- LEDs

Un LED (Light-Emitting Diode: Diodo Emisor de Luz), es un dispositivo semiconductor que emite luz incoherente en un espectro reducido cuando se polariza de forma directa la unión PN y es atravesado por una corriente eléctrica.

La siguiente imagen representa un esquema de un dispositivo LED:

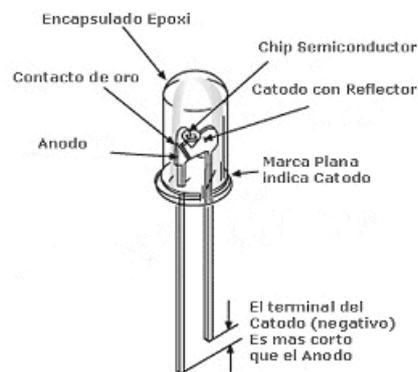


Imagen 1. Estructura de un dispositivo LED común.

Fuente: <http://www.todopic.com.ar/led.html>

El color emitido por el diodo, viene dado fundamentalmente por la banda de energía del semiconductor (gap de energía), y por lo tanto depende del material semiconductor empleado en la construcción del dispositivo. Éste puede emitir en diferentes longitudes de onda y dependiendo del gap variar desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, pasando por todo el espectro visible.

Al contrario que las lámparas incandescentes, el LED funciona cuando se polariza en forma directa (*forward bias*). Si se alimenta con corriente alterna el diodo parpadea al iluminarse tan solo en los semiciclos de voltaje positivo.

Para controlar la intensidad luminosa del LED, debe escogerse la corriente que lo atraviesa, que va a depender del voltaje aplicado, pudiendo variar de 1,5 a 3,8 voltios, dependiendo del gap del semiconductor. Los valores típicos de corriente directa de polarización de un LED están comprendidos normalmente entre los 10 y 40 miliamperios, pero pueden alcanzar hasta los 300 mA en LEDs de iluminación, y de hasta varios amperios en el caso de láseres LED de alta potencia.

2.1.1.- Estructura

2.1.1.1. – Unión PN

La unión PN constituye el dispositivo electrónico más básico y consta de un único cristal de material semiconductor, dopado para producir material de tipo N en un lado y material de tipo P en el otro.

Un semiconductor tipo P se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, que consiste en substituir algunos de los átomos de un semiconductor intrínseco por átomos de otro elemento que proporcione menos electrones de valencia de los que poseía inicialmente el semiconductor. El propósito del dopaje tipo P es crear un material con abundancia de huecos en la banda de valencia, para lo que se impurifica con elementos conocidos como impurezas aceptoras.

Por el contrario, un semiconductor tipo N se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado que consiste en substituir algunos de los átomos del semiconductor intrínseco, por otros de un elemento que proporcione electrones en la banda de conducción, inicialmente vacía o muy desocupada en el material puro. De este modo se obtiene un material con abundancia de electrones “libres” en la banda de conducción, o impurezas donoras.

Al unir ambos cristales, se manifiesta una difusión de electrones del cristal N al P, y una difusión opuesta de huecos en la parte N, lo que produce que aparezcan cargas fijas positivas y negativas respectivamente a ambos lados de la unión PN del cristal. Esto se conoce como la barrera de potencial de la unión PN, o zona de transición (*depletion region*).

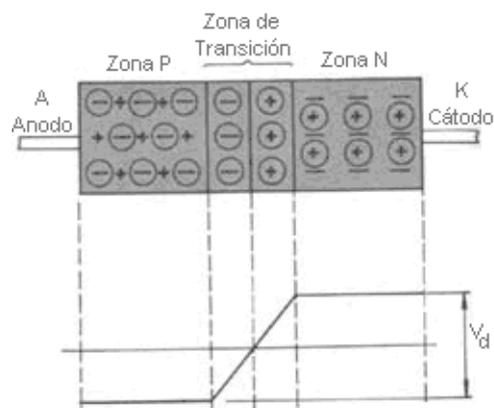


Imagen 2. Unión P-N de un semiconductor en la que se representa la zona de transición y la barrera de potencial creada.

Fuente: <http://www.electronicafacil.net/tutoriales/Diodos-Semiconductores.php>

A medida que el proceso de difusión progresa, las zonas de cargas fijas en los lados se hacen más grandes, lo que crea un campo eléctrico que también aumenta mientras la difusión aumenta. Este campo eléctrico se opone al movimiento de los electrones y acaba por compensar el flujo de carga por difusión con el producido por el campo eléctrico inducido en la barrera.

2.1.1.2- Polarización de la unión PN

Si se polariza la unión PN de forma directa, con el ánodo conectado a la parte P de la unión y el cátodo a la parte N, la diferencia de potencial aplicada disminuye la barrera de potencial permitiendo así el paso de electrones y huecos a través de la unión PN dando lugar a una corriente eléctrica.

Si por el contrario la unión PN se polariza de forma inversa, el cátodo de la batería a la parte P de la unión y el ánodo a la parte N, se produce el efecto contrario, facilitando el proceso de difusión y aumentando por tanto las zonas de carga fija y con ello la diferencia de potencial entre ambos lados de la unión, no permitiendo prácticamente el paso de corriente eléctrica.

2.1.2- Funcionamiento

El proceso de emisión de luz se basa en la recombinación de electrones de la banda de conducción con huecos de la banda de valencia en la misma región espacial del semiconductor, mediante emisión de fotones. Las condiciones para que dicha recombinación pueda darse a temperatura ambiente las proporciona la estructura de bandas del semiconductor. De acuerdo con la conservación del momento, esta condición la cumplen los denominados semiconductores de gap directo (aquellos en los que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se dan para el mismo valor del vector de onda k).

Esta condición del semiconductor es imprescindible a la hora de construir un LED, ya que si el semiconductor fuese de gap indirecto la recombinación del par electrón-hueco no se produciría vía radiativa, sino mediante otros procesos como la emisión de fonones u otros procesos no radiativos. Los electrones de la banda de conducción en la parte N que atraviesan a la parte P al aplicar una diferencia de potencial directa, pueden recombinarse radiativamente con emisión de fotones de energía próxima al gap del semiconductor. El mismo proceso se da cuando huecos de la parte P atraviesan la unión a la parte N.

En general, los materiales pueden clasificarse según su banda de energía en tres categorías:

Conductores: la BC y la BV se encuentran superpuestas (solapamiento) o con una mínima separación entre ellas, lo que permite que los electrones puedan moverse libremente, o bien una de las bandas está parcialmente llena (o vacía).

Semiconductores: La BC y la BV se encuentran separadas de tal modo que es posible generar electrones en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia, bien por excitación térmica o por dopaje.

Aislantes: la separación entre la BC y la BV es demasiado grande para que se generen electrones en la banda de conducción (o huecos en la banda de valencia).

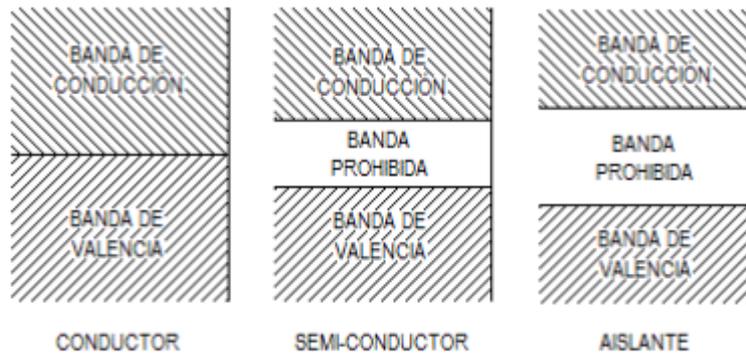


Imagen 3. Clasificación de los materiales según la anchura de la Bandgap.
 Fuente: CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES.
 I. Q. Luis Farrera G
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2_27505.pdf

Por ello la tecnología LED está basada en materiales semiconductores.

Para explicar el proceso de emisión ha de explicarse el movimiento de las partículas en el material. Cuando un electrón de la zona N del semiconductor se recombina con un hueco de la zona P, este decae de un nivel energético superior, BC, a un nivel energético inferior, BV. Esta pérdida de energía se emite en forma de radiación (fotones). La energía de estos fotones depende directamente de la banda de energía prohibida, y puede calcularse la longitud de onda a partir de la ecuación:

$$E_g = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

2.1.2. – LEDs Blancos

Uno de los campos con mayor interés actualmente, lo constituyen los LEDs de iluminación de luz blanca por sus aplicaciones en pantallas de iluminación y por su irrupción en el campo de la iluminación eficiente de bajo consumo energético, desplazando con ello a las lámparas convencionales. Sin embargo, la producción de luz blanca emitida por un LED, no es tan trivial como parece.

Normalmente los materiales semiconductores emiten luz a una determinada longitud de onda dependiendo del gap, y la emiten con una anchura espectral de varios nanómetros (nm). No existe por tanto “un único” material semiconductor que emita luz blanca. Actualmente existen dos formas diferentes de generar luz blanca de alta intensidad utilizando tecnología LED: la mezcla RGB o la conversión de fósforos de luminiscencia.

2.1.2.1. – LED RGB

También conocidos como los LEDs tricolores, estos se caracterizan por tener en el mismo encapsulado el equivalente a tres LEDs diferentes, cada uno de ellos de un color diferente y todos formando un único dispositivo.

El encapsulado de un LED RGB tiene un LED rojo, uno verde y otro azul, los cuales puesto que son colores primarios y aditivos se pueden mezclar para conseguir una gran mayoría de colores, en particular, luz blanca

El esquema de un LED RGB se muestra a continuación:

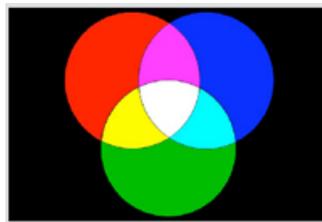
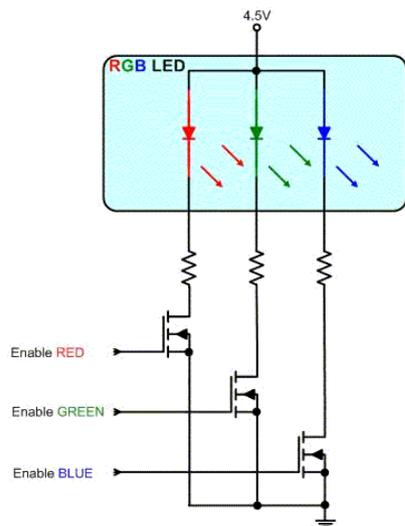


Imagen 4. Luz blanca producida por la mezcla de un LED azul, uno rojo y uno verde.

Fuente: <http://www.ledsday.com/tecnologia>.

Imagen 5. Esquema interno de un LED RGB.

Fuente: <http://roboticadidactica.blogspot.com.es/2013/12/robotica-con-arduino-led-rgb.html>

2.1.2.2. – LED de iluminación por conversión de fósforos

Otra forma producir luz blanca de alta intensidad mediante tecnología LED y en la que se ocupa este estudio, es la tecnología por conversión fluorescente de fósforos.

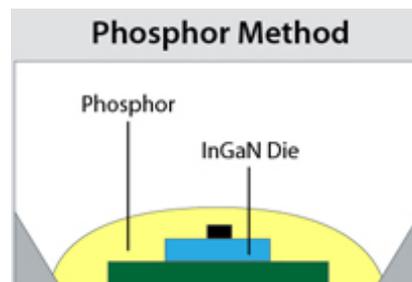


Imagen 6: Esquema de un LED de iluminación de luz blanca por tecnología de conversión de fósforos.

Fuente: <http://2bora.com/en/technologie/biale-diody-led>

Estos dispositivos constan de un único led, generalmente de color azul, recubiertos por una capa de fósforos fluorescentes. Parte de luz producida por el LED se emplea en excitar los átomos del fosforo, los cuales al desexcitarse emiten en una banda de longitudes de onda mucho mayor, creando así un ensanchamiento del espectro y emitiendo luz que se percibe blanca.

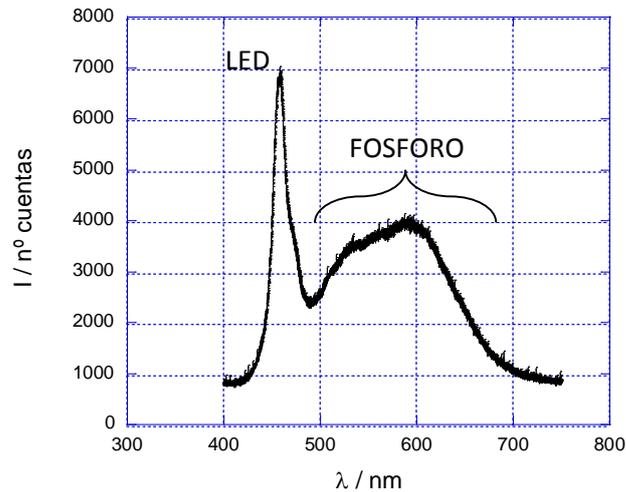


Figura 1: Espectro común emitido por un LED comercial tipo CREE XBDAWT-02-0000-00000LBE7 XLAMP XBD de alta eficiencia blanco obtenido en este trabajo. El dispositivo es alimentado por un generador de señal con una frecuencia de 40 Khz. La señal cuadrada de modulación tiene una base (duty) establecido en el osciloscopio de un 20% y delay=4.5 μ s. Led encendido.

3.- Técnicas experimentales

3.1. - Técnicas espectroscópicas

Espectroscopia es el nombre con el que se conoce al estudio espectral de la luz (radiación electromagnética) originada en los procesos de interacción de la radiación con la materia. Existen diversas variantes como la absorción, excitación y emisión en los que se analiza la intensidad de la luz en función de la longitud de onda y en función del tiempo tras excitación pulsada o, en general, modulada. Las técnicas espectroscópicas son ampliamente utilizadas para determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra, mediante la comparación con espectros conocidos empleando bases de datos y para investigar la naturaleza de los procesos ópticos responsables de la absorción, emisión o dispersión de luz por la materia; materiales luminiscentes en este caso concreto.

El espectro de radiación es una representación gráfica de la variación de la energía de radiación (intensidad) en función de la longitud de onda. Los análisis espectrales consisten específicamente en el estudio de una luz previamente dispersada en sus diferentes longitudes de onda mediante un prisma o una red de difracción.

La espectroscopia resuelta en tiempo se encarga del estudio de los procesos dinámicos, es decir, la dependencia de la intensidad de luz con el tiempo bajo la excitación pulsada o modulada, los cuales transcurren generalmente en tiempos muy cortos. Normalmente desde unos ns hasta ms, o tiempos de escala superior al segundo en el caso de materiales fosforescentes.

3.2. – Material Utilizado

Las investigaciones se han centrado en la caracterización de una lámpara comercial LED de alta luminosidad modelo *CREE XBDAWT-02-0000-00000LBE7 XLAMP XBD* de alta eficiencia, basada en la combinación de LED azul más fósforos de alta eficiencia.



3.2.1. - Fluorímetro: dispositivo utilizado para medir los parámetros de fluorescencia de un material. Se representa la intensidad y la distribución de longitudes de onda del espectro de emisión del material, así como del espectro de excitación.

Imagen 7: fluorímetro Edinbrough Instrument FLSP920.

Fuente: <http://www.edinburghphotonics.com/spectrometers/fls920-fluorescence-spectrometers/>



3.2.2. – Espectrómetro: Equipo utilizado para medir las propiedades de la luz en una determinada porción del espectro electromagnético al mismo tiempo mediante dispositivos CCD. Generalmente proporciona la intensidad de la luz frente a la longitud de onda en función del tiempo con referencia a un tiempo de disparo (pulso de excitación). Es el espectrómetro base para la espectroscopia resuelta en tiempo

Imagen 8: espectrómetro JY Triax 320 equipado con una cámara CCD rápida.

Fuente: <http://www.horiba.com/scientific/products/optical-spectroscopy/spectrometers-monochromators/>



3.2.3. – Generador de funciones y osciloscopio: Estos dos equipos nos permiten modular y visualizar la señal eléctrica que suministra al circuito al que está conectado al LED.

Además del tipo de señal eléctrica (cuadrada, sinusoidal,), permite controlar la intensidad, la frecuencia de la señal, el tiempo durante el que se suministra la corriente.

Imagen 9: osciloscopio

Fuente:

<https://aulacampuspcpi.wikispaces.com/MSI.+UD1.+%C3%93hmetro.+Mult%C3%ADmetro.+Osciloscopio>

4. - Resultados

En el presente trabajo se ha realizado un estudio de un LED de luz blanca producida por tecnología de fósforos. En este tipo de dispositivos, como ya se ha explicado en los puntos anteriores, un LED de luz azul o ultravioleta común se cubre con una capa de sustancias fluorescentes, denominados fósforos, que al ser excitados por la luz del LED, absorben una porción de esa luz y emiten en un espectro más amplio. La mezcla de la luz del LED y la emitida por los fósforos hace que se emita luz blanca.

En la siguiente figura se puede ver una imagen del LED utilizado para el estudio, modelo *CREE XBDAWT-02-0000-00000LBE7 XLAMP XBD* de alta eficiencia, tomada en el laboratorio cuando éste está apagado.

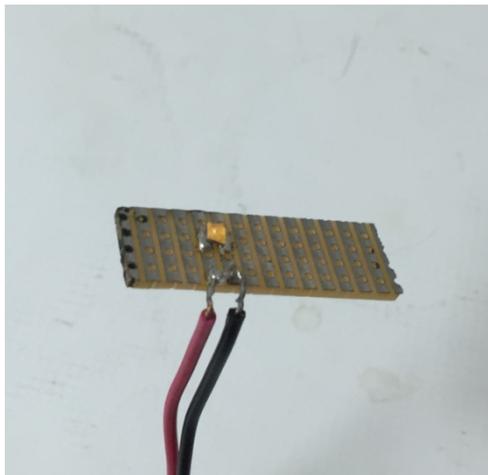


Figura 2: Imagen del LED modelo CREE XBDAWT-02-0000-00000LBE7 XLAMP XBD de alta eficiencia utilizado en el estudio.

Mediante espectroscopia resuelta en tiempo se ha caracterizado el espectro de emisión del LED, con el fin de identificar las aportaciones de los diferentes materiales que componen el dispositivo.

En la siguiente figura se representa el espectro de emisión del dispositivo cuando este es excitado mediante una señal eléctrica modulada con el generador de funciones. En concreto, para este espectro, la señal del generador de funciones se modulo para que suministrar una diferencia de potencial de 3.5 V y una frecuencia de 40 KHz ($T=25 \mu s$). También se fijó un duty (porcentaje de tiempo que suministra corriente) del 20% y un delay (tiempo de espera hasta la toma de medida) 4.5 μs . Según estas indicaciones, la corriente seguía siendo suministrada en el momento en el que se hizo la medida, por lo que el LED estaba encendido y por lo tanto el color de emisión era el blanco.

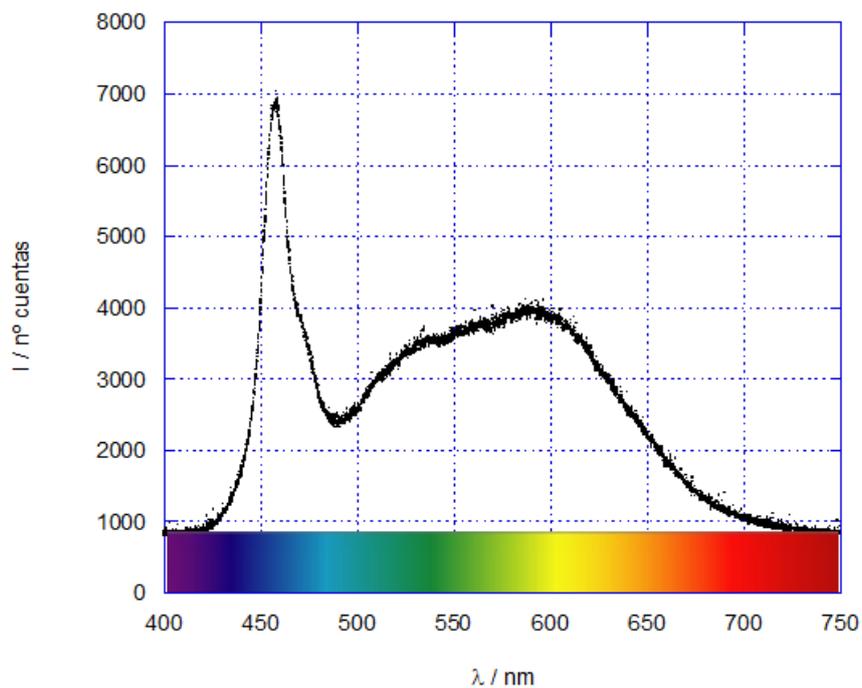


Figura 3: Espectro de emisión del dispositivo LED enfrenteado la parte visible del espectro electromagnético. Al LED se le suministra una señal con una frecuencia de 40 KHz y una diferencia de potencial $V=3.5$ V. El duty establecido en el osciloscopio es de un 20% y el delay= $4.5 \mu s$. Led encendido.

El espectro anterior se corresponde con el momento en el que el LED esta encendido y por lo tanto cuando el dispositivo está emitiendo luz blanca. Puesto que el espectro está enfrenteado con la parte visible del espectro electromagnético, se puede ver que para emitir dicha luz blanca, el dispositivo emite una composición de colores de casi todo el espectro visible, los cuales son básicamente azules, verdes y amarillos o rojos.

En la siguiente figura se puede ver la emisión del LED cuando se le suministra una señal con una diferencia de potencial de 3.5 V y éste esta encendido. La emisión de la figura siguiente se corresponde con el espectro de la figura anterior.

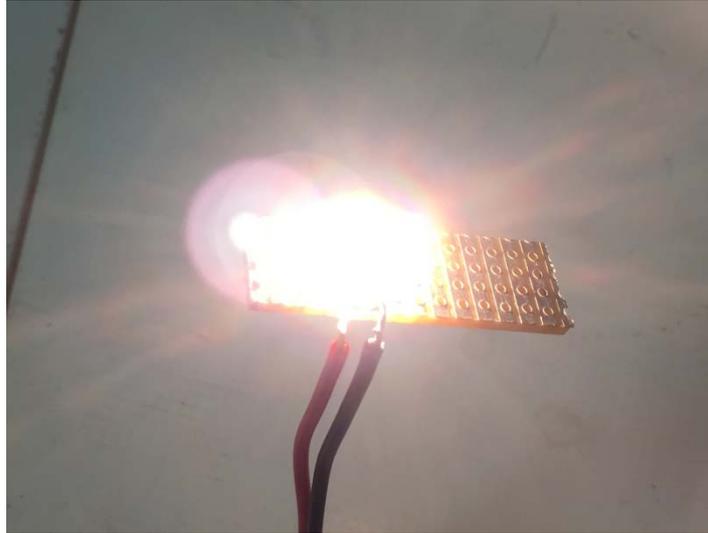


Figura 4: Imagen del LED utilizado en el estudio cuando se le suministra una señal con una diferencia de potencial de 3.5 V.

Como esperábamos, la emisión es de color blanco muy intenso, lo que se corresponde con el modelo de LED con tecnología de fósforos de alta eficiencia utilizado.

Si estudiamos detenidamente el espectro podemos ver un pico pronunciado en torno a los 458 nm (azul) el cual se puede identificar como la emisión del propio LED.

Si seguimos fijándonos en el espectro podemos comprobar que, después del pico en 458 nm, hay una banda de emisión bastante amplia la cual abarca el espectro desde los 500 nm a los 650 nm aproximadamente. Dado que las emisiones fosforescentes emitidas por los fósforos se caracterizan por ser bandas amplias sin picos pronunciados, podemos atribuir la banda antes mencionada de nuestro espectro, a los fósforos que recubren el LED. Podemos ver que en la banda se aprecian dos partes bien diferenciadas. La primera parte la podemos situar entre los 500 nm y los 550 nm aproximadamente, lo que corresponde en el espectro visible a la franja de los verdes. La segunda banda empieza en unos 550 nm y acabando en casi 650 nm, la cual abarca una pequeña parte de los verdes y la franja de los amarillos y los rojos.

Esta partición en la banda de emisión del fosforo nos hace suponer que, o bien no todo el espectro comprendido en ella es emitido por el mismo elemento, o el elemento luminiscente del fosforo forma distintos centros (entornos cristalinos diferentes).

Determinamos por tanto que tenemos tres materiales diferentes o al menos tres centros de emisión diferentes. El primer pico situado en torno a los 458 nm se puede identificar con el diodo LED empleado en la fabricación del dispositivo, mientras que las otras dos bandas de emisión se deben o bien a dos fósforos diferentes o bien fósforos con la misma composición pero con diferentes centros luminiscentes en su estructura.

Una de las características básicas en el estudio de la luminiscencia mediante espectroscopia resuelta en tiempo que podría ayudar a desvelar la estructura del material, es el tiempo de vida. Para el estudio del tiempo de vida se mide la intensidad de luz en función del tiempo tras el cese de la excitación. Es decir, se toma como punto de partida el momento en el que el LED deja de ser excitado y se mide, en diferentes tiempos, la intensidad de luz emitida mientras esta se va apagando.

A continuación presentamos un primer análisis por espectroscopia resuelta en tiempo del fósforo objeto de estudio para lo cual se ha utilizado una cámara CCD rápida, que nos permite tomar el espectro de emisión en los intervalos de tiempo programados.

En la siguiente figura se representa el espectro de emisión del dispositivo cuando el LED azul es alimentado mediante una señal eléctrica modulada con un generador de funciones. En concreto, para este espectro, la señal del generador de funciones se modulo para que suministrara una diferencia de potencial de 3.5 V y una frecuencia de 500 KHz ($T=2\mu s$). El duty en el generador de funciones mientras se tomaban las medidas era del 25%. El espectro superior izquierda fue tomado con un tiempo de integración (gate) de $0.5 \mu s$, justo en el momento en el que el LED se apaga, delay ($t=0.01 \mu s$). Para las otras dos mediciones se espera $0.05 \mu s$ y $0.1 \mu s$ respectivamente.

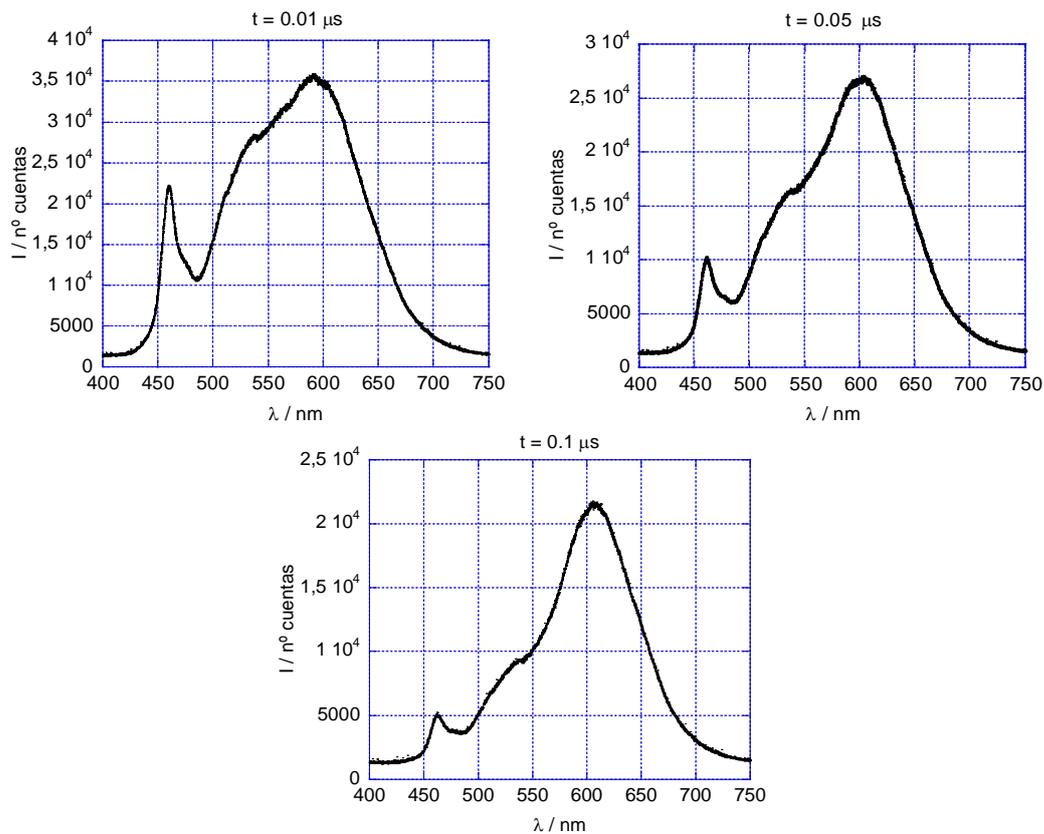


Figura 5: Espectro de emisión del LED blanco excitando con la luz de 458 nm del propio LED a una frecuencia de 500 KHz y una diferencia de potencial $V=3.5$ V.

Imagen sup. Izq: espectro tomado en el momento exacto en el que el led se apaga, con un delay= $0.01 \mu s$ y un intervalo de integración (gate)= $0.5 \mu s$

Imagen sup. Der: espectro tomado con un delay = $0.05 \mu s$ después de que se apagase el led.

Imagen inf: espectro tomado con un delay = $0.1 \mu s$ después de que se apagase el led.

Este segundo análisis confirma la fragmentación del espectro que obtuvimos en modo continuo (durante los intervalos de excitación). Si comparamos los tres espectros anteriores entre ellos, podemos confirmar que hay tres partes bien diferenciables en el espectro.

Se confirma que el pico de emisión situado en torno a los 458 nm es el emitido por el diodo LED ya que, además de tener una intensidad mayor al resto del espectro, el tiempo de vida de esta emisión es la menor de todas, del orden de las decenas de ns.

También podemos confirmar, ya que las dos partes de la banda de emisión tienen tiempos de vida muy diferentes, que la banda de emisión del fosforo no es emitida únicamente por un elemento o por un único centro de emisión. Comprobamos así que la primera parte de la banda, 500 nm a los 550nm, con un tiempo de vida superior al del LED pero del mismo orden, es emitido por un elemento diferente que la segunda parte de la banda, 550 nm a los 650 nm, cuyo tiempo de vida es de un orden de magnitud superior.

La siguiente figura muestra las variaciones de la intensidad de las tres bandas de emisión a 458, 530 y 620 nm, con el tiempo de delay tras la excitación. A partir de las curvas $I(t)$ hemos determinado los tiempos de vida asociados a cada una de los componentes espectrales mediante excitación combinada electroluminiscentes y fotoluminiscente. Para todas medidas que se realizaron para este estudio, el generador de funciones suministraba una señal eléctrica modulada con una frecuencia de 500 Khz y una diferencia de potencial de 3.5 V.

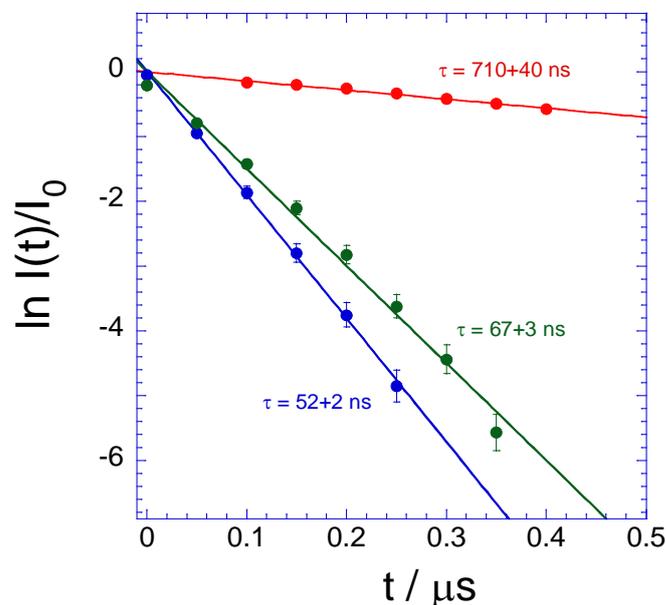


Figura 6: En azul, el decaimiento de la intensidad frente al tiempo de la primera banda, 458 nm (azul). En verde, el decaimiento de la intensidad frente al tiempo de la segunda banda, 530 nm (verde). En rojo, el decaimiento de la intensidad frente al tiempo de la tercera banda, 620 nm.

Las medidas realizadas se han representado ajustadas a exponenciales decrecientes del modo:

$$I = I_0 \cdot e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$$

Realizar este ajuste nos permitió calcular una primera aproximación del tiempo de vida de cada una de las bandas de emisión, cuyos resultados son. Para la banda emitida en torno a los 458 nm, el tiempo de vida $\tau=52\pm 2$ ns. Para la segunda banda de emisión, en torno a los 530 nm, $\tau=67\pm 3$ ns. Por último, para la banda de emisión en torno a los 620 nm, $\tau=710\pm 40$ ns

Una vez realizada la primera parte del estudio, para profundizar más en cada una de las diferentes partes del espectro, de aquí en adelante lo dividiremos en dos partes, la primera para el pico del led, 450 nm, y la segunda para la parte emitida por el fósforo.

4.1. - Espectro led.

Nos centramos por tanto en esta parte del estudio en la parte del espectro emitida por el diodo LED, el pico de emisión situado en 458 nm, para poder caracterizar dicho pico y concluir así el material semiconductor del que se compone.

En la figura que se representa a continuación se puede ver el espectro emitido por el diodo LED. Como no hay ninguna forma de excitar el diodo sin excitar también los fosforos que lo recubren, lo que se representa es el espectro cortado en los 480 nm, de modo que solo se vea representado el pico emitido por el LED. En la siguiente figura se representa el espectro de emisión del dispositivo cuando este es excitado mediante una señal eléctrica modulada con el generador de funciones. Los espectros se han obtenido integrando la señal de emisión durante los intervalos de excitación (LED encendido). En color azul, la señal del generador de funciones se modulo en forma cuadrada a frecuencia de 1000 Khz, en color negro, a una frecuencia de 40 Khz.

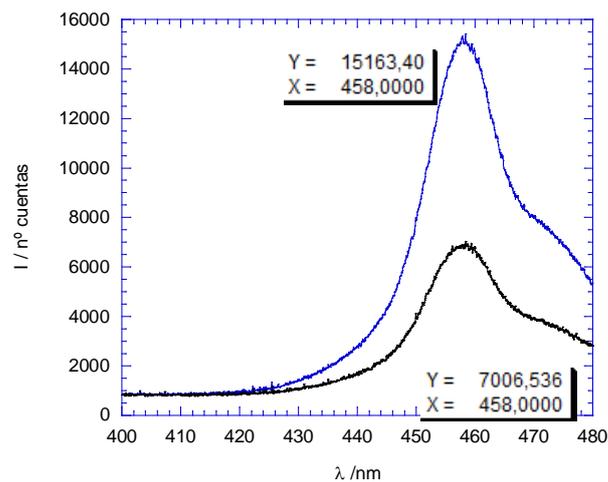


Figura 7: En color azul se representa el espectro emitido por el LED cuando a este se le suministra una diferencia de potencial de 3.5 V y una frecuencia de 1000 khz. En color negro a una frecuencia de 40 khz. En la figura también se representa al lado de cada espectro un recuadro en el que se indica el número de cuentas máximo registrado a la longitud de onda correspondiente.

Como se ve representado en la figura, el pico de máxima intensidad de emisión del led está en los 458 nm. Según el espectro electromagnético, si nos situamos en los 458 nm, estamos en la franja del visible perteneciente al color azul ($450 <\lambda> 500$).

Si comparamos esta emisión con la emisión de diferentes LEDs a través de tablas de compuestos de LEDs comerciales en las que se represente su compuesto en función de su pico de emisión, podemos identificar el LED empleado en nuestro dispositivo comercial.

Compuesto	Color	Long. de onda
Arseniuro de galio (GaAs)	Infrarrojo	940nm
Arseniuro de galio y aluminio (AlGaAs)	Rojo e infrarrojo	890nm
Arseniuro fosfuro de galio (GaAsP)	Rojo, naranja y amarillo	630nm
Fosfuro de galio (GaP)	Verde	555nm
Nitruro de galio (GaN)	Verde	525nm
Seleniuro de zinc (ZnSe)	Azul	
Nitruro de galio e indio (InGaN)	Azul	450nm
Carburo de silicio (SiC)	Azul	480nm
Diamante (C)	Ultravioleta	
Silicio (Si)	En desarrollo	

Tabla 1: Compuestos empleados en la fabricación de leds y pico de emisión
Fuente: <http://www.electronica.net63.net/led.html>

Comprobamos que los leds azules más comunes usados actualmente son los de nitruro de galio e indio (InGaN). Esta aleación de nitruro de galio (GaN) y nitruro de indio (InN) se trata de un semiconductor cuyo gap directo se puede ajustar, variando la proporción de In y Ga en la aleación, mediante la fórmula estequiométrica $In_xGa_{(1-x)}N$. La longitud de onda emitida, dependiente de la banda prohibida, puede ser controlada por la relación que se mantiene entre el GaN y el InN en la aleación. Esta puede variar desde el ultravioleta cercano con 0.02In/0.98Ga hasta 390 nm con 0.1In/0.9Ga, azul violeta (420 nm) con 0.2In/0.8Ga, azul (440 nm) con 0.3In/0.7 Ga hasta los 525 nm que correspondería al GaN.

A continuación se representa la eficiencia de los LEDs de los compuestos InGaN en función de su pico de emisión.

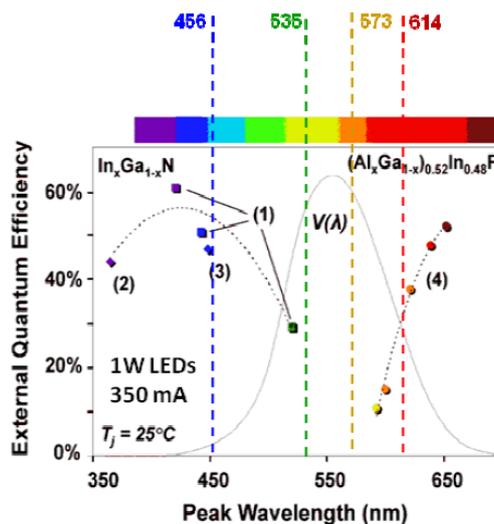
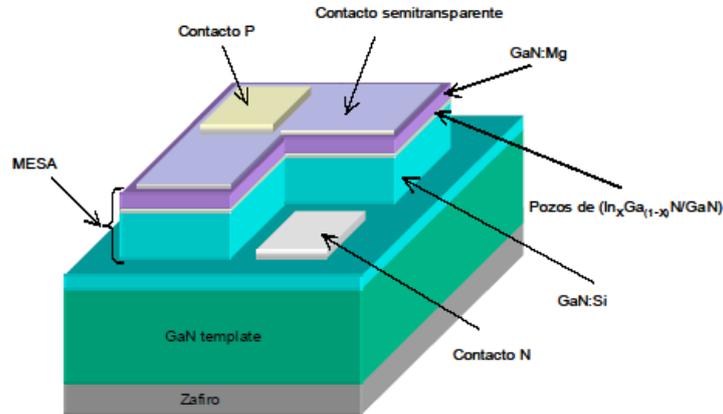


Imagen 10: Se representa la eficiencia de los LEDs en función de la composición de los mismos.
Fuente: P.F.C. Iluminación con LEDs.
Jose Luis Grande Ruiz De La Torre

La estructura de este tipo de leds se basa en capas de InGaN superpuestas en capas de GaN. La estructura de capas de InGaN superpuestas en capas de GaN dopadas del tipo p favorece la estructura de pozos cuánticos de InGaN con barreras de GaN.

La siguiente figura muestra la estructura de un LED de InGaN convencional:



*Imagen 11: Estructura de un diodo LED de GaN/InGaN convencional crecido sobre zafiro.
Fuente: Tesis Doctoral. Crecimiento, fabricación y caracterización de diodos electroluminiscentes basados en pozos cuánticos de InGaN.
Fernando B. Naranjo Vega. 2003*

La estructura cristalina más común en los nitruros del grupo III es la wurtzita ya que es la más estable a temperatura ambiente. La estructura wurtzita es hexagonal y está formada por dos subredes con estructura hexagonal compacta (HCP) entrelazadas, una formada por los átomos metálicos (Ga o In) y la otra por los átomos de Nitrógeno.

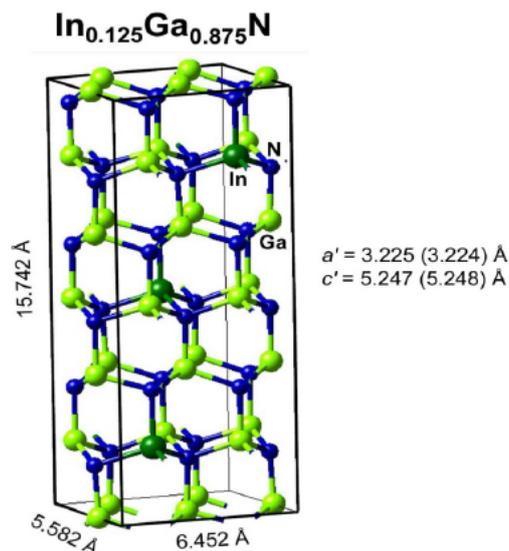


Imagen 12: Estructura de la wurtzita y los parámetros de la estructura, la más común de los nitruros del grupo III.

Fuente: Structure and Elastic Properties of In_xGa_{1-x}N.

4.2. –Espectroscopia del material luminiscente (fósforo).

Nos centramos ahora en el espectro de emisión del fosforo para poder identificar los centros activos (composición y estructura) responsables de la luminiscencia del material. Para ello se han estudiado los espectros tanto de emisión como de excitación, así como los tiempos de vida de los diferentes componentes.

Se representa a continuación el espectro de emisión del fosforo cuando este es excitado por la luz modulada del propio LED y cuando el fosforo es excitado por una luz pulsada exterior para lo cual nos hemos ayudado con el fluorimetro equipado con una lámpara pulsada de xenón. La imagen de la izquierda representa solo la parte del espectro de emisión del fósforo cuando este es excitado por la luz del propio LED (458 nm). A la derecha se muestra el espectro de emisión del fosforo cuando es excitado con luz monocromatizada a 450 nm.

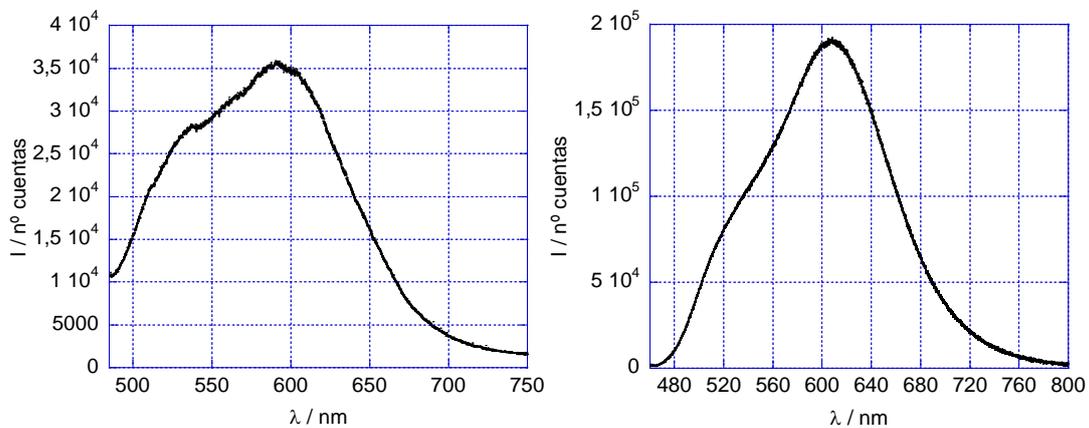


Figura 8: A la izquierda el espectro de emisión del fosforo cuando este es excitado por el LED, 458 nm A la derecha el espectro de emisión del fosforo cuando este es excitado por el fluorimetro, 450 nm.

Como se puede ver en ambas gráficas, existen dos bandas de energía diferenciadas que componen el espectro del fosforo. La primera banda va desde los 500 nm a los 550 nm, mientras que la segunda banda de emisión va desde los 550 nm a los 600 nm o incluso hasta los 650 nm.

Para poder diferenciarlas y estudiarlas por separado, se han caracterizado los mapas de excitación y de emisión de cada una de ellas. Es decir, se ha determinado el mapa de longitudes de onda capaz de excitar los centros responsables de cada una de las bandas de emisión por separado, y las emisiones de cada uno de ellos obtenidos por excitación selectiva.

Nos centramos primero en la banda de emisión situada en torno a 500 – 550 nm, la franja de los verdes en el espectro electromagnético, para caracterizar su espectro de excitación.

La figura 9 muestra el espectro de excitación del fosforo caracterizado entre 250 nm y 500 nm, para una longitud de onda de emisión de $\lambda_{em}=515$ nm. En este caso se ha colocado en el fluorímetro un filtro de 515nm para evitar señales espureas de la lámpara de xenón.

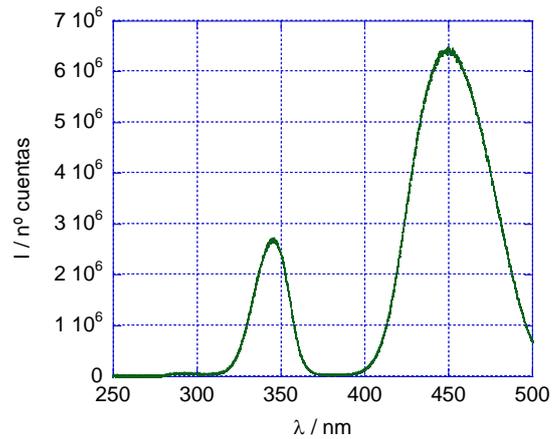


Figura 9: Espectro de excitación del fosforo representado entre 250 nm y 500 nm, para $\lambda_{em}=515nm$.

Como se puede ver, el espectro presenta dos bandas de excitación. La más intensa se encuentra situada a 450 nm, que coincide aproximadamente con la longitud de onda de emisión del LED, y otra menos intensa a 345 nm. Como el pico de máxima excitación coincide con la longitud de onda del diodo LED, la eficiencia de este proceso de emisión es mayor y por lo tanto la intensidad y luminosidad será mayor.

El espectro de excitación correspondiente a la segunda franja de emisión del fosforo, comprendida entre los 550 nm y los 650 nm, que completa el estudio del material, se presenta en la figura 10. En este caso la λ_{em} seleccionada es de 625 nm y el rango espectral explorado está comprendido entre 250 nm y 600 nm.

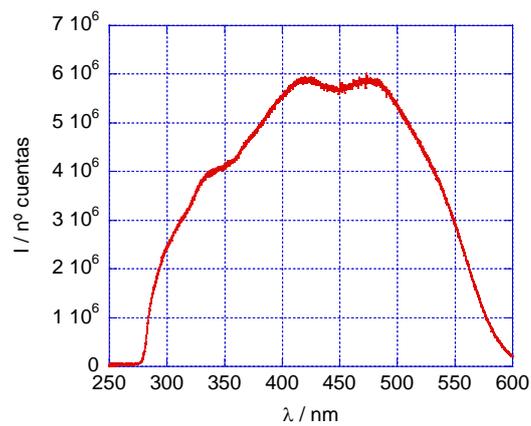


Figura 10: Espectro de excitación del fosforo representado entre 250 nm y 650 nm, para $\lambda_{em}=625nm$.

Comprobamos en este caso que, aunque cualquier longitud de onda entre 300 y 600 nm excitaría el elemento responsable de la segunda banda de emisión, el espectro de banda ancha (anchura=300 nm) tiene su máximo de emisión en torno a 450 nm, que garantiza una sintonía perfecta con la emisión del LED azul. Como en el caso anterior, que el pico de máxima excitación del elemento coincida con el pico de emisión del LED favorece la eficiencia de proceso y por lo tanto la intensidad y la luminosidad del dispositivo en el rojo.

En la figura 11 se comparan los dos espectros de excitación con el fin de determinar los rangos de longitudes de onda que excitan cada una de los centros luminiscentes por separado y cuales son capaces de excitar ambos centros simultáneamente.

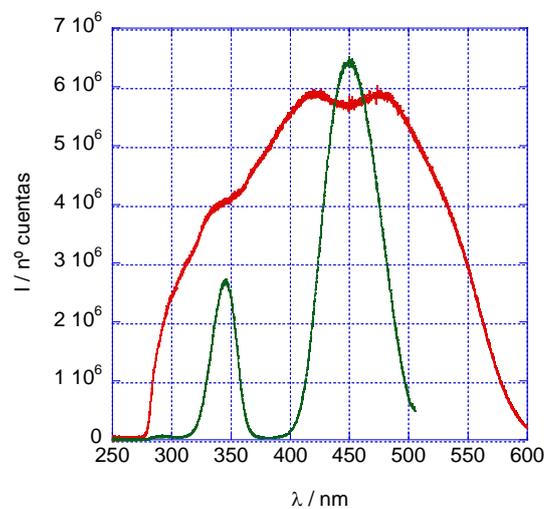


Figura 11: Espectros de excitación del fósforo asociados con la emisión en 515 nm (verde) y 625 nm (rojo).

La comparación de ambos espectros indica que es posible excitar el fósforo consiguiendo emisión en los dos dominios espectrales (rojo y verde) con una longitud de onda en torno a 450 nm. Se puede ver también que, si incidimos con una longitud de onda de unos 385 nm, solo excitamos el centro que emite en el rojo, pero no hay ninguna forma en la que únicamente podamos excitar la banda centrada en la franja de los verdes.

Con las conclusiones que se han obtenido de las figuras anteriores, las longitudes de onda de excitación particulares para cada una de las bandas de emisión, podemos caracterizar las bandas de emisión independientes de cada una de ellas.

En la figura 12 se representa el espectro de emisión del fósforo cuando este es excitado con una $\lambda_{ex}=385$ nm, la cual solo excita el segundo centro de emisión del fósforo.

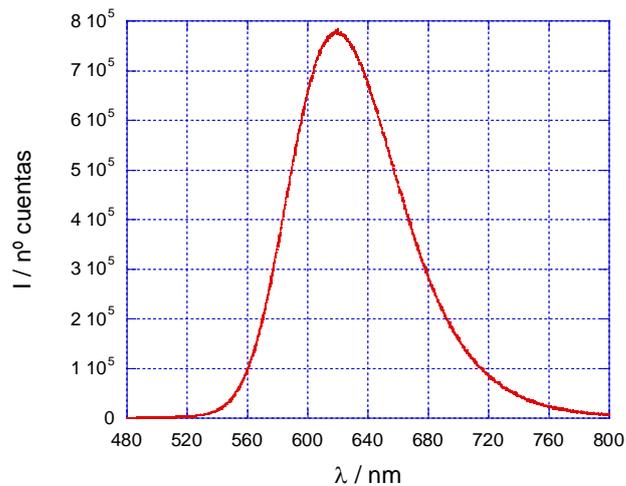


Figura 12: Espectro de emisión del fosforo que recubre el diodo LED cuando este es excitado con el fluorímetro con una longitud de onda de 385 nm.

Como esperábamos, solo se excita la segunda banda de emisión. Al excitar únicamente esta parte del espectro se puede ver que, aunque en la primera parte del estudio se determinó como una banda situada entre los 550 nm y los 650 nm sin un pico pronunciado, cuando el centro de emisión es excitado independientemente del resto del fosforo, este se manifiesta como un pico de emisión situado en torno a los 625 nm. Por lo tanto, podemos decir que si el fosforo que recubre el LED fuese excitado por una lámpara con una $\lambda_{ex}=385$ nm, este emitiría solo de color rojo.

En la siguiente figura se puede ver la emisión del LED cuando este es excitado externamente con una lámpara LED de 375 nm. La emisión de la figura se corresponde con el espectro anterior.

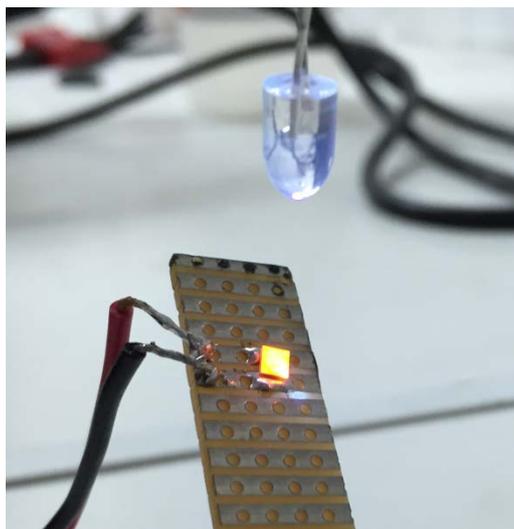


Figura 13: Imagen de la emisión del LED cuando éste es excitado externamente con otra lámpara LED de 375 nm.

Como se esperaba, ya que se ha escogido una λ_{ex} que solo excita la segunda banda de emisión del fosforo, la emisión del LED es de un color rojizo. Esto se corresponde con el espectro representado en la figura 12, una banda de emisión que va desde los 550 nm a los 650 nm, con un pico situado en 625 nm.

Como vimos en la figura anterior en la que se comparan los dos espectros de excitación, no podemos caracterizar únicamente el espectro de excitación del elemento que emite la banda que va desde los 500 nm a los 550 nm, ya que no hay ninguna longitud de onda del espectro que no coincida también con excitación de la banda ya caracterizada. Por ello, la forma utilizada para representar únicamente el espectro de emisión del primer centro, ha sido obtenerle mediante la resta del espectro del fosforo completo ($\lambda_{\text{ex}}=345$ nm), menos el espectro del segundo centro de emisión ($\lambda_{\text{ex}}=385$ nm).

En la figura 14 se representa el espectro de emisión completo del fosforo cuando este es excitado con $\lambda_{\text{ex}}=345$ nm y el espectro de emisión de la segunda banda de emisión (625 nm, rojo) cuando el fosforo es excitado con $\lambda_{\text{ex}}=385$ nm. También se representa la resta de los dos espectros anteriormente mencionados, el espectro del fosforo completo menos espectro de la segunda banda de emisión, el cual corresponde con la emisión del primer centro.

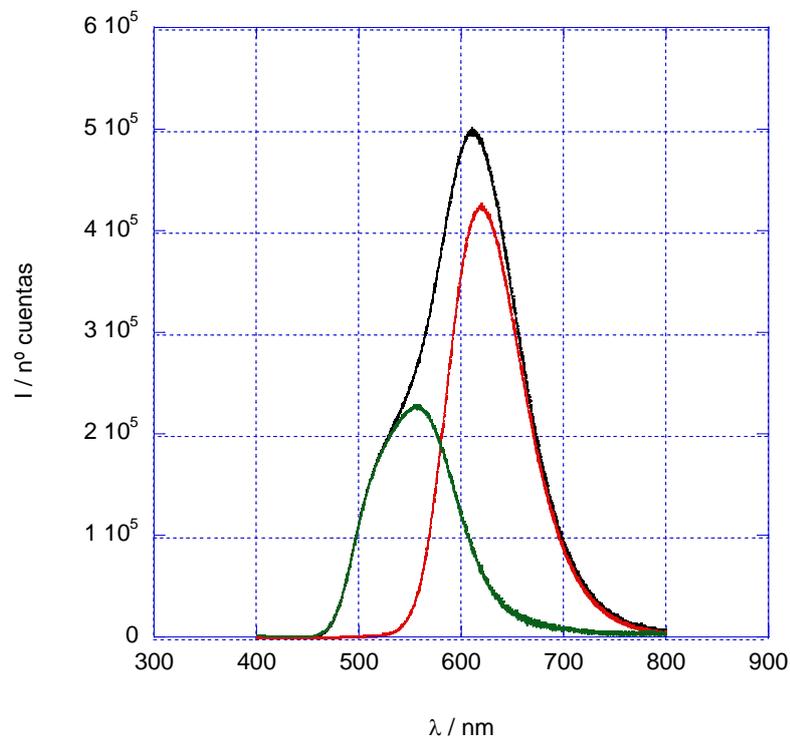


Figura 14: Espectro de emisión del fósforo cuando este es excitado con el fluorímetro con una longitud de onda de 345 nm (negro). Espectro de excitación del fosforo cuando es excitado con una longitud de onda de 385 nm (rojo). Espectro de excitación del primer centro de emisión obtenido mediante la resta de los dos espectros antes descritos (verde)

Si nos fijamos en la banda obtenida para el primer centro de emisión, podemos ver que la banda que en un primer momento habíamos descrito como una banda entre los 500 nm y los 550 nm, tiene un pico de emisión en torno a los 540 nm. En la figura podemos comprobar que si excitamos los fósforos de iluminación que recubren el LED con una $\lambda_{ex}=345$ nm, este emite luz esencialmente roja, con alguna mezcla de verde, ya que esta emitiría con menor intensidad.

En la siguiente figura se puede ver el espectro de emisión del LED cuando éste es excitado externamente con una lámpara LED de 405 nm. La emisión se correspondería con un espectro similar al representado en negro en la figura 14.

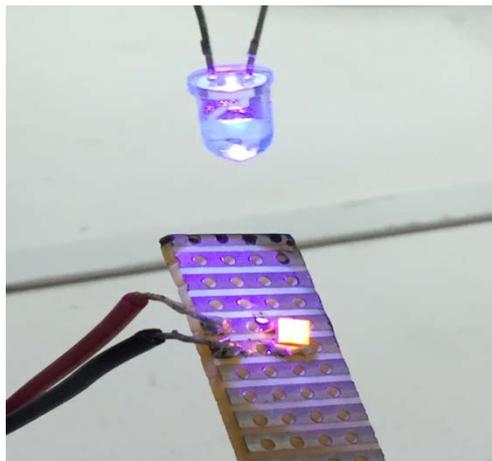


Figura 15: Imagen de la emisión del LED cuando éste es excitado externamente con otra lámpara LED de 405 nm.

Como se explica anteriormente, no hay ninguna longitud de onda capaz de excitar únicamente a la primera banda de emisión del fosforo (verde). Por ello, aunque el aporte de la primera banda de emisión del fosforo hace que la emisión del LED sea un poco diferente a la representada cuando $\lambda_{ex}=375$ nm, la emisión que se ve en la figura 15 es esencialmente roja.

Vamos ahora a hacer un estudio más preciso, del que ya se realizó en una primera aproximación, del tiempo de vida de cada una de estas bandas de emisión gracias al fluorímetro.

Para realizar el estudio del tiempo de vida de los centros de emisión independientes, hemos de escoger una longitud de onda de emisión para cada una de las bandas, de tal modo que podamos casi aislar una emisión de la otra. Es decir, hemos de estudiar el decaimiento de la fosforescencia de longitudes de onda que sean lo más independientes posible de la emisión del otro centro.

Fijándonos en los espectros presentados anteriormente de las diferentes bandas de emisión, se ha determinado utilizar una $\lambda_{ex}=405$ nm. También hemos determinado que, para el primer pico de emisión, situado en torno a los 540 nm, la mejor longitud de onda de la que se puede estudiar el decaimiento es de 480 nm. Aunque este no es el pico de máxima emisión, es la longitud de onda que mejor podemos aislar de la emisión del otro centro, por lo que es el más idóneo para estudiar el tiempo de vida

A continuación se representa por lo tanto el decaimiento del pico de emisión de emisión del fosforo situado en los 540 nm. Para ello se ha estudiado el decaimiento de la intensidad en 480 nm, cuando se excita el fosforo con una lámpara pulsada con una longitud de onda de 405 nm.

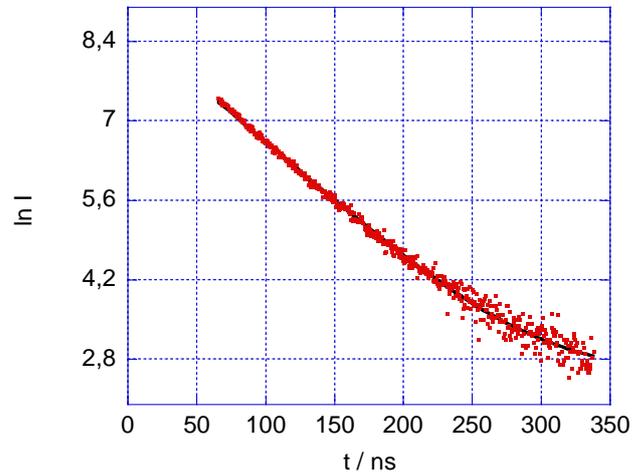


Figura 16: Decaimiento de la intensidad frente al tiempo en $\lambda=480$ nm cuando el fosforo se ha excitado con una $\lambda_{ex}=405$ nm, $\tau=47\pm 1$ ns. En negro se puede ver el ajuste de la gráfica a una exponencial decreciente. El coeficiente de regresión $R=0.996$.

Como se puede ver en la figura, aunque por lo general los tiempos de vida de fluorescencia de elementos se representan por exponenciales decrecientes, hemos tratado los datos para que el ajuste sea lineal. Para ello basta con aplicar \ln a los datos obtenidos.

También se puede comprobar que en la parte final de la representación del ajuste, este tiende a curvarse. Esto nos indica que aunque se han escogido longitudes de onda que casi aíslan la emisión del primer centro de la del segundo, no se consigue eliminar del todo, y crea interferencias que puede introducir error en la medida. Para corregir este error, se ha agregado a la ecuación de ajuste una cte. Los datos se han ajustado por lo tanto a una ecuación del tipo:

$$\ln I = \ln \left(I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} + cte \right)$$

Teniendo en cuenta esto, podemos determinar que el tiempo de vida de este pico de emisión es de $\tau=47\pm 1$ ns. Aunque para los fósforos de iluminación se podrían esperar tiempos de vida mayores, ya que es del mismo orden que el tiempo de vida del propio LED, esto nos puede servir para identificar mejor el elemento que produce esta emisión.

Para el estudio del segundo pico de emisión, situado en los 625 nm, se ha escogido una longitud de onda de excitación de $\lambda_{ex}=405$ nm, y se ha medido el decaimiento de la intensidad frente al tiempo de $\lambda=625$ nm. En este caso la longitud de onda en la que se estudia el decaimiento si coincide con el pico de máxima emisión, ya que en ningún caso la primera banda de emisión llega a molestarnos en el estudio de longitudes de onda tan altas.

Se representa a continuación por lo tanto el decaimiento del pico de emisión del fosforo situado en los 625 nm. Para ello se ha estudiado el decaimiento de la intensidad en 625 nm, cuando se excita el fosforo con una lámpara pulsada con una longitud de onda de 405 nm. En este caso, al igual que en el anterior, se han tratado los datos con \ln de modo que estos se ajusten a una ecuación lineal.

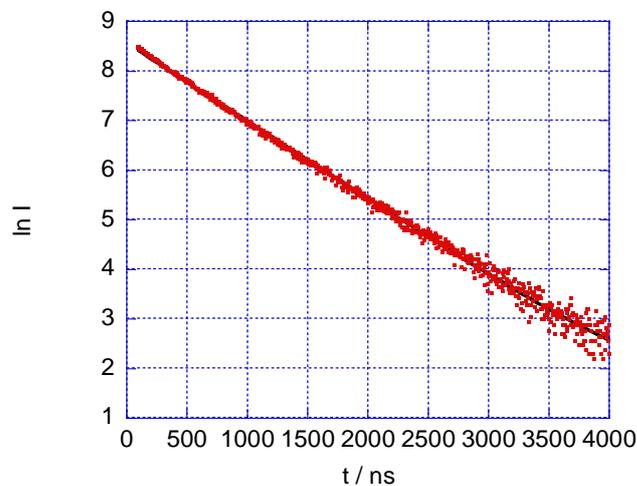


Figura 17: Decaimiento de la intensidad frente al tiempo en $\lambda=625$ nm cuando el fosforo se ha excitado con una $\lambda_{ex}=405$ nm, $\tau=635\pm 5$ ns. En negro se puede ver el ajuste de la gráfica a una exponencial decreciente. El coeficiente de regresión $R=0.996$.

Como se puede apreciar en la representación, en este caso si hemos conseguido aislar completamente la emisión del segundo centro y por ello el ajuste permanece lineal en todo el proceso. Ajustando la gráfica a la misma ecuación que la anterior pero sin la cte, ya que como se ha explicado no hay interferencia de la primera banda, podemos determinar que en este segundo pico de emisión el tiempo de vida es $\tau=635\pm 5$ ns. El tiempo de vida de este pico de emisión es de un orden superior al primero, lo que es más esperable ya que el tiempo de decaimiento de los procesos de fosforescencia suelen tener tiempos de vida “grandes”.

4.3.- Análisis de los resultados.

Si comparamos los resultados obtenidos en el apartado anterior con bibliografía y con estudios publicados en diferentes revistas científicas podemos identificar los materiales de los que se compone nuestro fosforo.

El espectro de emisión de la primera banda del fosforo (verde) se caracteriza por un pico situado en torno a los 540 nm, mientras que el espectro de excitación de esta se caracteriza por dos picos intensos y aislados situados en 385 nm y 450 nm.

Si comparamos estas características principales observadas para el primer elemento con los espectros de emisión y excitación del YAG:Ce³⁺, uno de los fósforos más empleados en la fabricación de este tipo de LEDs, podemos encontrar coincidencias en ambos casos.

A continuación se representa a la izquierda el espectro de excitación del YAG:Ce³⁺ cuando el $\lambda_{em}=540$ nm, y a la derecha el espectro de emisión de este mismo elemento cuando $\lambda_{exc}=460$ nm.

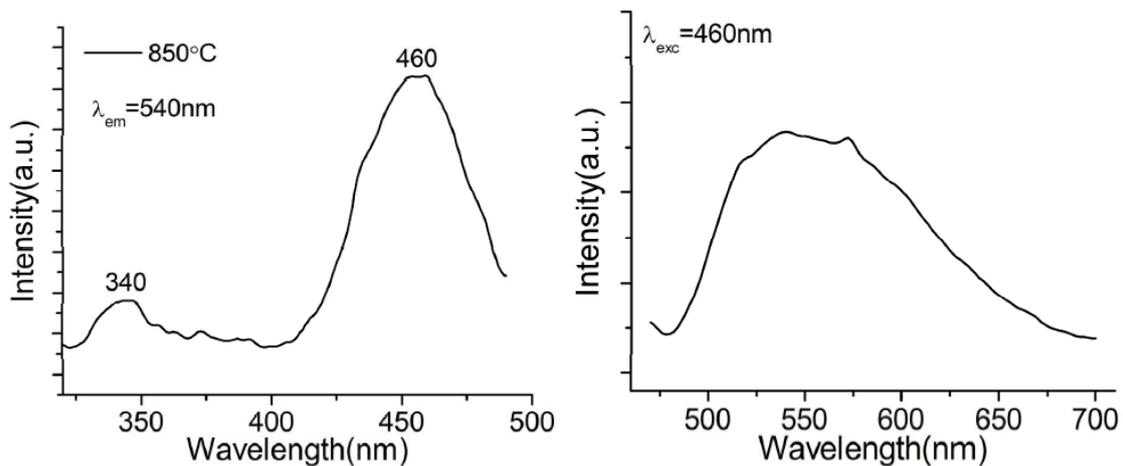


Imagen 13: Espectros de fotoluminiscencia del YAG:Ce³⁺. A la izquierda, el espectro de excitación con una $\lambda_{em}=540$ nm. A la Derecha, el espectro de emisión cuya $\lambda_{exc}=460$ nm.

Fuente: Preparation and Characterization of YAG:Ce³⁺ Phosphors by Sol-solvothermal Process
Ran Huang, Sai Li, Shaolin Xue, Zhixing Jiang, Shuxian Wu

Como se puede ver, en el espectro de excitación del YAG:Ce³⁺ también encontramos los dos picos aislados situados en 340 nm y en 460 nm que hemos identificado en nuestro espectro. El espectro de emisión también es muy similar al obtenido en nuestro estudio, ya que encontramos el mismo pico de emisión situado en unos 550 nm.

El espectro de excitación antes representado se compone por dos bandas de absorción provenientes del Ce situadas en unos 340 nm y 460 nm. Estas bandas se pueden explicar por la división del estado $5d$, transiciones desde el estado fundamental $^2F_{5/2}$ a la banda $5d$ superior dividida por el campo en $^2D_{3/2}$ y $^2D_{5/2}$. El espectro de emisión con una $\lambda_{exc}=460$ nm se caracteriza por un pico asimétrico situados en unos 540 nm. Esta banda de emisión se atribuye a las transiciones $5d \rightarrow 4f$ del Ce.

A continuación se representa un esquema de las transiciones entre los niveles energéticos del Ce.

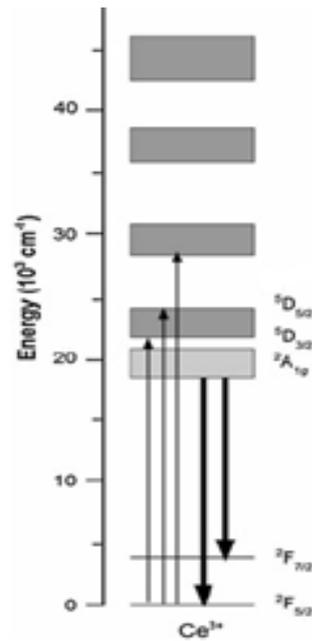


Imagen 14: Esquema de los niveles de energía del Ce, en el que se representa con un trazado de flechas las transiciones electrónicas de absorción y de emisión.

Fuente: Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺, Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs.

R. Marin • G. Sponchia • P. Riello • R. Sulcis • F. Enrichi

Los fósforos de YAG:Ce³⁺ fueron sintetizados convencionalmente mediante un proceso de reacción del estado sólido ya que es relativamente sencillo y por ello adecuado para la producción en masa. Las materias primas de este fosforo son nitrato de cerio, nitrato de itrio y isopropoxide de aluminio.

A continuación se representan las etapas del proceso de la preparación del YAG:Ce³⁺ a baja temperatura.

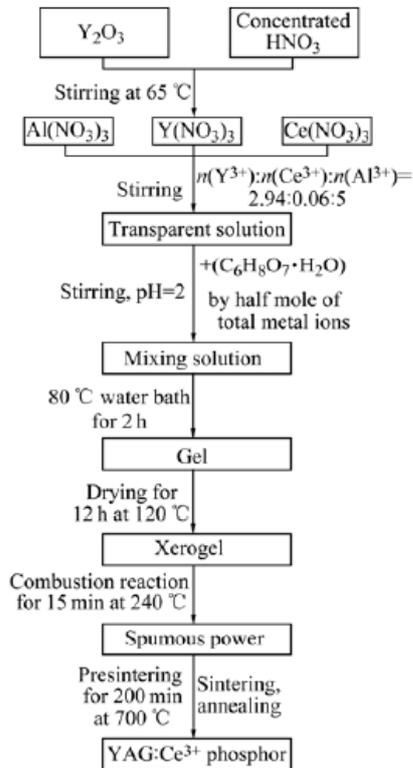


Imagen 15: Diagrama de preparación del YAG:Ce³⁺ a baja temperatura.
Fuente: Preparation and Characterization of YAG:Ce³⁺ Phosphors by Sol-solvothormal Process
Ran Huang, Sai Li, Shaolin Xue, Zhixing Jiang, Shuxian Wu

Si por último consultamos el tiempo de vida en la bibliografía utilizada, vemos que el valor común que se ha medido es de $\tau=44\pm 1$ ns, lo cual concuerda perfectamente con los datos obtenidos en el estudio realizado.

Concluimos por tanto que el fosforo responsable de la primera banda de emisión situada en 540 nm (verde), es el YAG:Ce³⁺, uno de los más utilizados en la fabricación de este tipo de LEDs

Nos queda por tanto identificar el centro de emisión responsable de la segunda banda de emisión del fosforo. Si nos fijamos en los espectros de emisión y de excitación que hemos caracterizado, podemos ver que: el espectro de emisión se caracteriza por tener un solo pico de alta intensidad situado en torno a los 620 nm, mientras que el espectro de excitación se caracteriza por una amplia banda que va desde los 300 a los 600 nm.

Podemos comparar estas bandas que se han caracterizado con las bandas que se han encontrado en estudios de la bibliografía para el (Sr,Ca)AlSiN₃:Eu²⁺.

A continuación se representan los espectros de emisión y excitación del (Sr,Ca)AlSiN₃:Eu²⁺.

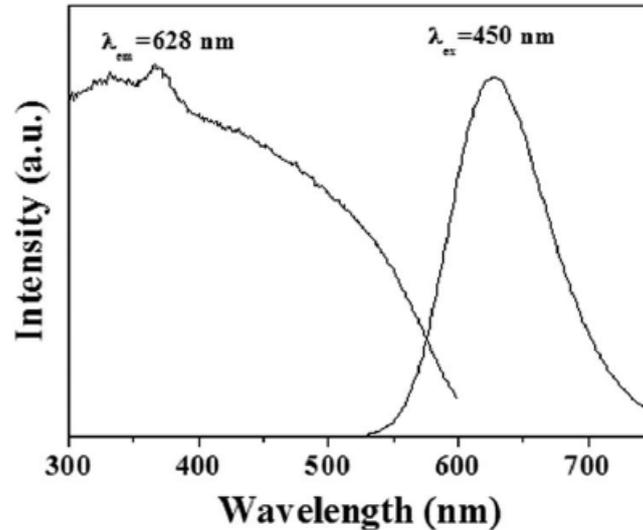


Imagen 16: Espectros de excitación y emisión típicos del $(Sr_{0.8}Ca_{0.2})AlSiN_3:Eu^{2+}_{0.008}$ fósforo obtenidos por MSF en la sala de la temperatura.

Fuente: Red-Emitting $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$ Phosphors Synthesized by Spark Plasma Sintering
Yi-Seul Kim, Sung-Woo Choi, Jeong-Hwan Park, Eun Bok, Byung-Ki Kim and Seong-Hyeon Hong

Aunque los picos de máxima emisión y excitación pueden variar en función de la proporción de los diferentes elementos que componen el fosforo, se puede ver que ambos espectros son iguales a los obtenidos en el estudio. El espectro de emisión tiene un pico intenso situado en torno a los 625 nm y el espectro de excitación una banda amplia que va desde los 300 – 600 nm.

Comprobamos ahora la concentración que ha de tener el fosforo para emitir con los máximos igual a los que hemos obtenido. Se representa en la figura la variación del máximo de emisión del fosforo en función de la concentración de Eu^{2+} .

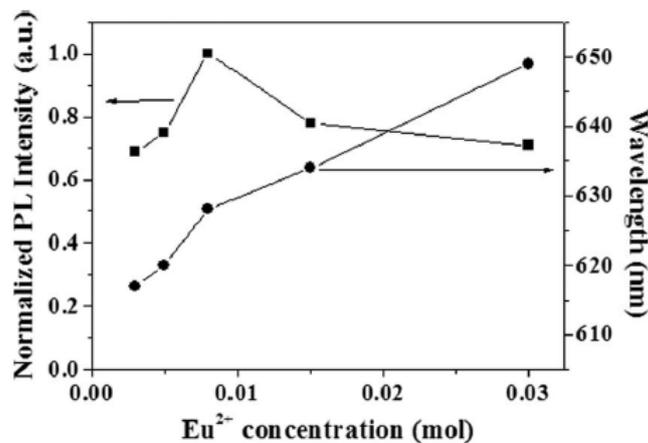


Imagen 17: picos de máxima emisión de los espectros de $(Sr_{0.8}Ca_{0.2})AlSiN_3:Eu^{2+}$ en función de la concentración del dopaje de Eu^{2+} .

Fuente: Red-Emitting $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$ Phosphors Synthesized by Spark Plasma Sintering
Yi-Seul Kim, Sung-Woo Choi, Jeong-Hwan Park, Eun Bok, Byung-Ki Kim and Seong-Hyeon Hong

En la imagen se puede ver que para que el espectro coincida con el que hemos obtenido nosotros en el estudio, 620 nm, la concentración de europio ha de ser de unos 0.005 moles.

Los espectros de excitación y de emisión del fosforo, emisión de una sola banda ancha centrada en unos 620 nm y excitación de una banda centrada en 450 nm, se atribuyen a la transición entre bandas $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ del ion Eu^{2+} . A continuación se representa el esquema de las transiciones del ion Eu^{2+} .

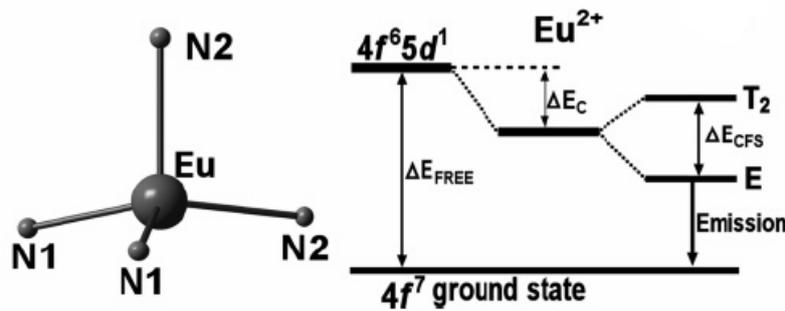


Imagen 18: Esquema de las transiciones de ion Eu^{2+} y de la estructura de la molecula.

Fuente: Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties.

Xianqing Piao, Ken-ichi Machida, Takashi Horikawa, Hiromasa Hanzawa, Yasuo Shimomura, and Naoto Kijima

Por último, para confirmar que el fosforo $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ es el responsable de la emisión de la segunda banda de emisión que encontramos, tenemos que comparar el tiempo de vida encontrado en la bibliografía, el cual se puede ver representado a continuación en función también de la concentración de Eu^{2+} que hay en el fosforo.

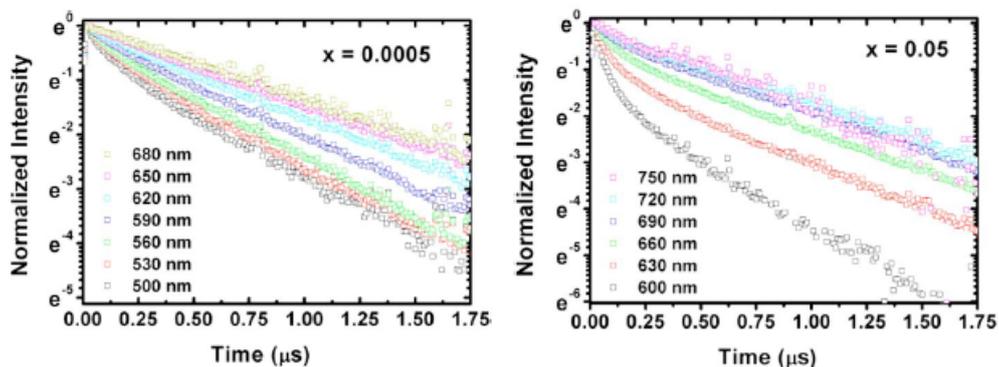


Imagen 19: Decaimiento del fosforo $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ según la concentración de Eu^{2+} y el pico de emisión.

Fuente: Effect of inhomogeneous broadening on time-resolved photoluminescence in $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$. Sangjun Lee and Kee-Sun Sohn

Como se puede ver, aunque el tiempo de vida también varía con la concentración de Eu^{2+} , si nos fijamos en las gráficas cuyos picos de emisión estén próximos a nuestra emisión, el tiempo de vida es muy parecido al que hemos obtenido en nuestro estudio.

Esto confirma que el fosforo responsable de la segunda banda de emisión que se distingue en el espectro es $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$.

5. - Conclusiones

Se ha realizado un estudio de un LED de luz blanca por tecnología de fósforos mediante la caracterización de los diferentes espectros de emisión y de excitación del diodo, así como del estudio realizado de los tiempos de vida de los diferentes componentes.

En el espectro de emisión del diodo se han detectado dos partes bien diferenciadas. La primera es un pico de emisión muy pronunciado situado en 458 nm y con un tiempo de vida $\tau=54\pm 2$ ns. Por sus características se ha identificado dicho pico como la emisión del LED azul de $(\text{In,Ga})\text{N}$, cuyo pico de máxima emisión se sitúa en 458 nm.

Consultando la bibliografía se ha concluido que se trata de un LED basado en pozos cuánticos de nitruro de galio e indio (InGaN) el cual varía su pico de emisión según se varía la proporción de In Ga empleada en su fabricación. La estructura cristalina más común en este tipo de LEDs (basados en los semiconductores del grupo de nitruros del grupo 3) es la wurtzita.

La segunda parte del espectro de emisión del LED se ha identificado como la emisión de un fosforo fluorescente con dos centros de emisión diferentes.

El primer centro de emisión se caracteriza por una banda de emisión entre los 500 – 550 nm (verde), con un pico centrado en unos 525 nm. El espectro de excitación del centro tiene dos picos bien diferenciados, el primero menos intenso en 385 nm y el segundo más intenso en 450 nm. El tiempo de vida es de $\tau=47\pm 1$ ns.

Este centro de emisión se ha identificado con el $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, el cual tiene unos espectros muy similares a los caracterizados en el estudio gracias a las transiciones del Ce entre las bandas $5d \rightarrow 4f$.

El segundo centro de emisión del fosforo emite en una banda entre 550 – 650 nm (rojo) con un pico centrado en unos 620 nm. El espectro de excitación se caracteriza por una amplia banda que va desde los 300 nm a los 600 nm, con un pico centrado en unos 450 nm. El tiempo de vida de medida es de $\tau=635\pm 5$ ns.

El centro con emisión en el rojo se ha identificado con el fosforo $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, ya que aunque tanto el pico de emisión como el tiempo de vida pueden variar en función de la concentración de Eu^{2+} , tanto los espectros como el tiempo de vida coincide con nuestro estudio.

6. - Bibliografía

- [1] - Introducción a la física del estado sólido.
Charles Kittel. 3ª edición, editorial Reverte. 1981
- [2] - Electrónica Física del Estado Solido.
Aldert Van Der Ziel. Editorial Prentice/Hall Internacional. 1972
- [3] - Crecimiento, fabricación y caracterización de diodos electroluminiscentes basado en pozos cuánticos de InGaN.
Fernando B. Naranjo Vega. Tesis Doctoral, Universidad Politecnica de Madrid. (2003)
- [3] - Structure and Elastic Properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$
Materials Design. Application Note, 1-3, (2010)
- [4] - Preparation of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor by sol-gel low temperature combustion method and its luminescent properties.
YAN Xing-huang, ZHENG Song-sheng, YU Rui-min, CAI Jing, XU Zhi-wei, LIU Chun-jia, LUO Xue-tao
Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 18, 648-653, (2008)
- [5] - Preparation and Characterization of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphors by Sol-solvothermal Process
Ran Huang, Sai Li, Shaolin Xue, Zhixing Jiang, Shuxian Wu
2012 International Conference on Future Environment and Energy
IPCBE. 28, 85-89, (2012)
- [6] - Photoluminescence properties of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs.
R. Marin, G. Sponchia, P. Riello, R. Sulcis, F. Enrichi
J. Nanopart. Res. 14:886, 1-13, (2012)
- [7] - Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties.
Xianqing Piao, Ken-ichi Machida, Takashi Horikawa, Hiromasa Hanzawa, Yasuo Shimomura and Naoto Kijima
Chem. Mater. 19, 4592-4599, (2007)
- [8] - Synthesis and Luminescence Properties of $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors under Atmospheric-Pressure.
Hyo Sung Kim, Ken-ichi Machida, Masahiro Itoh, and Hiromasa Hanzawa
ECS Journal of Solid State Science and Technology. 3, R234-R237, (2014)
- [9] - Red-Emitting $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors Synthesized by Spark Plasma Sintering.
Yi-Seul Kim, Sung-Woo Choi, Jeong-Hwan Park, Eun Bok, Byung-Ki Kim, and Seong-Hyeon Hong
ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2, R3021-R3025, (2013)
- [10] - Effect of inhomogeneous broadening on time-resolved photoluminescence in $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$.
Sangjun Lee and Kee-Sun Sohn
OPTICS LETTERS. 35, 1004-1006 (2010)