

Laserem excitované luminofory

Diplomová práce

Studijní program:	N3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Aplikované vědy v inženýrství
Autor práce:	Bc. Vojtěch Miller
Vedoucí práce:	RNDr. Karel Žídek, Ph.D.
	TOPTEC, ÚFP Akademie Věd ČR, v.v.i
Konzultant:	RNDr. Ing. Jan Kubát, Ph.D.





Laser excited phosphors

Diploma thesis

Study programme:	N3901 – Applied Sciences in Engineering
Study branch:	Applied Sciences in Engineering
Author:	Bc. Vojtěch Miller
Supervisor:	RNDr. Karel Žídek, Ph.D.
	TOPTEC, ÚFP Akademie Věd ČR, v.v.i
Consultant:	RNDr. Ing. Jan Kubát, Ph.D.





Zadání diplomové práce

Laserem excitované luminofory

Jméno a příjmení:	Bc. Vojtěch Miller
Osobní číslo:	M18000177
Studijní program:	N3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Aplikované vědy v inženýrství
Zadávající katedra:	Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Akademický rok:	2019/2020

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracování rešerše s důrazem na potenciál laserem buzených světelných zdrojů.
- 2. Sestavení aparatury pro měření výkonových a kvalitativních charakteristik záření z luminoforu, včetně posouzení opakovatelnosti a stability měření aparatury.
- 3. Vyhodnocení vybraných vzorků z hlediska kvality výsledného záření, které bude zkoumat i vliv parametrů dopadajícího záření.
- 4. Vyhodnocení vzorků z hlediska tepelného zatížení.
- 5. Porovnání řešení na bázi monokrystalu s polykrystalickou keramikou.

Rozsah grafických prací: Rozsah pracovní zprávy: Forma zpracování práce: Jazyk práce: dle potřeby dokumentace 40-50 stran tištěná/elektronická Čeština



Seznam odborné literatury:

 WIERER, J.J. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting, *Laser Photonics* Rev. 7, No. 6, 963?993 (2013) doi:10.1002/lpor.201300048.
NARUKAWA, Y. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy, *J. Phys. D: Appl.*

Phys. 43 (2010) 354002, doi:10.1088/0022-3727/43/35/354002.

[3] CHEN, L. Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *Materials* 2010, 3, 2172-2195; doi:10.3390/ma3032172.

[4] PARK, Hoo Keun, Ji Hye OH a Young RAG DO. Toward scatter-free phosphors in white phosphor-converted light-emitting diodes. *Optics Express*. 2012, 20(9) doi:10.1364/OE.20.010218. ISSN 1094-4087.

Vedoucí práce:

RNDr. Karel Žídek, Ph.D. TOPTEC, ÚFP Akademie Věd ČR, v.v.i.

L.S.

Datum zadání práce: 9. října 2019 Předpokládaný termín odevzdání: 18. května 2020

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D. děkan Ing. Josef Novák, Ph.D. vedoucí ústavu

V Liberci dne 17. října 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

21. května 2020

Bc. Vojtěch Miller

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat mému konzultantovi RNDr. Ing. Janu Kubátovi Ph.D. za vedení, cenné rady a vstřícný přístup. Dále bych chtěl poděkovat firmě Crytur, spol. s r.o., ve které byla tato práce vytvořena, za umožnění měření v jejích laboratořích. Také bych chtěl poděkovat RNDr. Martinu Pokornému za provedení simulace v programu Zemax OpticsStudio. V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat mému vedoucímu práce RNDr. Karlovi Žídkovi Ph.D. za zaštítění celé práce.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá optimalizací parametrů monokrystalických a polykrystalických luminoforů z hlediska jejich světelných parametrů, jako je světelný výstup a barevné souřadnice. Součástí práce je navržení a sestavení měřicí sestavy pro charakterizaci světelných a výkonových parametrů včetně ověření opakovatelnosti měření. V teoretické části se práce zabývá luminofory a jejich aplikací jako komponenty pro zdroje vysokovýkonného osvětlení buzené laserovými diodami. V experimentální části jsou měřeny světelné vlastnosti luminoforů, konkrétně yttrito a lutecito hlinitých granátů dopovaných ionty Ce³⁺, v závislosti na vybraných sedmi parametrech, které byly zkoumány. Mezi zkoumané parametry patří tloušťka, typ materiálu, absorpční koeficient či forma luminoforu. V závěru práce jsou všechny měřené parametry vyhodnoceny, porovnány a diskutovány. Kromě experimentálního měření je součástí práce i simulace šíření světla v monokrystalických luminoforech v programu Zemax OpticsStudio.

Klíčová slova

Luminofor, modrá laserová dioda, vysokovýkonné osvětlení, světelná účinnost, monokrystal

Abstract

This diploma thesis is focused on the optimization of parameters of the monocrystalline and polycrystalline forms of luminophores. The luminous parameters are optimized with respect to their luminous flux and color coordinates. The thesis includes design and assembly of an experimental setup for optical characterization of luminous and power characteristics, along with evaluation of repeatability of the measurements. The theoretical part of the thesis is devoted to luminophores and their application in highpower sources excited by laser diodes. In the experimental part of the thesis, the dependences of luminous properties on seven selected parameters are presented. The list of the parameters includes thickness, material, absorption coefficient or a form of the luminophore. Finally, the effect of each parameter is evaluated and discussed with regard to the luminophore optimization. A simulation of light emission from a monocrystalline luminophore performed in Zemax OpticsStudio is presented at the end of this thesis.

Key words

Luminophore, blue laser diode, high power lightning, luminous efficacy, monocrystal

Obsah

1		Úvo	d		17
2		Тео	retická	část	
	2.	1	Primái	ní zdroje modrého světla	19
		2.1.1	l M	lodré LED	
		2	.1.1.1	Účinnost InGaN/ GaN LED	21
		2.1.2	2 M	lodré laserové diody	
		2	.1.2.1	Princip laserových diod	
		2	.1.2.2	Účinnost laserových diod	
		2	.1.2.3	Bezpečnost laserových diod	
	2.2	2	Lumin	ofor	
		2.2.1	l M	lateriály – granáty dopované ionty Ce ³⁺	
		2.2.2	2 V	ýroba monokrystalického luminoforu na bázi granátů	
		2.2.3	3 K	rystalické formy luminoforů	
		2.2.4	4 Pı	rincip světelné konverze v luminoforu	
	2.3	3	Barevi	ný prostor	
		2.3.1	l In	dex podání barev (CRI)	
	2.4	4	Lasere	m excitovaný luminofor	
		2.4.1	l B	ílé osvětlení	
		2.4.2	2 Po	opis aplikačního řešení	39
	2.4.3 Aplikace laserem buzených luminoforů				
	2.5 Termomanagement				
3		Exp	erimer	ntální část	47
	3.	1	Harmo	onogram a výroba vzorků	47
	3.2	2	Sestav	ení měřicí soustavy	49
		3.2.1	l Po	odmínky měření	50
		3.2.2	2 K	alibrace měřicí sestavy	52
	3.3	3	Vzork	у	52
		3.3.1	l M	lonokrystalické vzorky	52
		3.3.2	2 Po	olykrystalické vzorky	54
	3.4	4	Opako	vatelnost měření sestavy	54
	3.5	5	Zkoun	nané parametry	55
4		Výsl	ledky a	ı diskuse	61
	4.	1	Chladi	če a povrchová úprava luminoforů	61
	4.2	2	Tloušt	ka a absorpční koeficient	64

4.3	Materiály a formy luminoforů	68
4.4	Porovnání luminoforů z hlediska barevných souřadnic	71
4.5	Výkonové charakteristiky	73
4.6	Světelná účinnost luminoforů	74
4.7	Simulace v programu Zemax OpticsStudio 15.3	75
5 Zá	věr	77
6 Sez	znam citací	

Seznam obrázků

Obrázek 1: Haitzův zákon udávající vývoj světelného toku a jednotkové ceny na vyzářený
lumen od roku 1968 do roku 2020 [3] 19
Obrázek 2: Princip emise světla z LED. [4]20
Obrázek 3: Přímý (vlevo) a nepřímý (vpravo) přechod mezi energetickými pásy. [7]20
Obrázek 4: Typické schéma současné LED21
Obrázek 5: Valley of droop. [14]22
Obrázek 6: Schéma typické laserové diody. [15]23
Obrázek 7: Absorpce, spontánní emise a stimulovaná emise nastávající při generaci laserového záření. [16]24
Obrázek 8: Vývoj účinnosti a výkonu LD vyvinutých společností Osram
Optosemiconductors v posledních deseti letech [22]
Obrázek 9: Schéma monokrystalu pěstovaného Czochralskiho metodou v orientaci <111>
Obrázek 10: Porovnání mezi polykrystalickým a monokrystalickým materiálem 29
Obrázek 11: Šíření světla uvnitř monokrystalického materiálu s leštěným povrchem 31
Obrázek 12: Jablonského diagram a energetické hladiny YAG:Ce ³⁺ a GdYAG:Ce ³⁺ s vyznačenými přechody mezi valenčními a excitačními hladinami materiálů. [34] 32
Obrázek 13: Absorpční a emisní spektrum GdYAG:Ce ³⁺ keramiky. [35]
Obrázek 14: Reprezentace barevného prostoru. Vlevo – CIEXYZ (1931) s vyznačenou
křivkou černého tělesa. Vpravo – detail oblasti kolem Planckovy křivky, který
reprezentuje bílou barvu s různou barevnou teplotou. [36]
Obrázek 15: Typická spektra bílého světla vzniklého kombinací modrého světla s luminoforem
Obrázek 16: Porovnání výkonů nejmodernějších LED dle vyzařovaných vlnových délek. [14]
Obrázek 17: Rozsah světelných účinností standardních osvětlení. Šrafovaná oblast
vyznačuje teoretický potenciál pc-LED/pc-LD. [6, 39, 41–43]

Obrázek 18: LARP – transmisní uspořádání. [44]40
Obrázek 19: LARP – reflexní uspořádání. [44]41
Obrázek 20: LARP – reflexní uspořádání s parabolickým kolimátorem. [44]42
Obrázek 21: Porovnání závislosti vnitřní kvantové účinnosti na teplotě mezi monokrystalickými a keramickými luminofory. [51]45
Obrázek 22: Porovnání vnitřní kvantové účinnosti monokrystalu GdYAG:Ce ³⁺ na teplotě v závislosti na koncentraci gadolinia. [51]45
Obrázek 23: Posun emisního píku YAG:Ce ³⁺ v závislosti na teplotě. [52]46
Obrázek 24: Ganttův diagram diplomové práce
Obrázek 25: Procesní diagram laserem excitovaných luminoforů
Obrázek 26: Rozřezaný wafer: vlevo – sken, vpravo – modrý kanál skenu, ve kterém se zobrazí šlíra uvnitř krystalu
Obrázek 27: Sestavená měřicí soustava určená k měření světelných a výkonových charakteristik
Obrázek 28: Detailní schéma integrační koule50
Obrázek 29: Zleva – chladič typ A, typ B a typ C56
Obrázek 30: Zleva – napájené vzorky ze sad 1.3, 2.2 a 2.3
Obrázek 31: Snímek luminoforu po texturaci bez čištění v nitrační směsi na SEM (SE vlevo, CL vpravo)
Obrázek 32: Snímek luminoforu po texturaci včetně čištění v nitrační směsi na SEM (SE vlevo, CL vpravo)
Obrázek 33: Procesní diagram pc-LD znázorňující všechny vstupující a vystupující parametry
Obrázek 34: Simulace světelného výstupu z přední stěny luminoforu – vlevo modrá složka, vpravo žlutá složka (škála uvedena v mm)76

Seznam grafů

Graf 1: Absorpční spektrum granátů dopovaných ionty Ce ³⁺ při pokojové teplotě 34
Graf 2: Emisní spektrum granátů dopovaných ionty Ce ³⁺ při pokojové teplotě ¹
Graf 3: Závislost optického výkonu laserové diody B-LD o výkonu 1,2 W na procházejícím proudu I
Graf 4: Teplotní závislost maxima emise B-LD v provozním rozsahu teplot51
Graf 5: Empiricky získaná křivka závislosti absorpčního koeficientu monokrystalu na obsahu iontů Ce ³⁺ v tavenině (křivka reprezentuje závislost nikoliv konkrétní naměřené hodnoty)
Graf 6: Porovnání intenzity mezi vzorky s proměnným povrchem (Skupina 1), vzorky s různými chladiči (Skupina 2) a porovnání různé fokusace laserového svazku (Skupina 3) 61
Graf 7: Porovnání intenzity žluté části spektra – skupiny 1 až 3
Graf 8: Porovnání intenzity modré části spektra – skupiny 1 až 3
Graf 9: Porovnání světelného toku mezi sadami 5. skupiny u materiálu LuAG:Ce ³⁺ a vykreslení závislosti světelného toku na tloušťce
Graf 10: Porovnání spekter LuAG:Ce ³⁺ v závislosti na jeho tloušťce (detail žluté části spektra)
Graf 11: Porovnání spekter LuAG:Ce ³⁺ v závislosti na jeho tloušťce (detail modré části spektra)
Graf 12: Porovnání relativního absorpčního koeficientu získaného obrazovou analýzou v závislosti na barevných souřadnicích a světelném toku
Graf 13: Porovnání světelného toku v závislosti na A.K. a čištění vzorků u materiálu YAG:Ce ³⁺
Graf 14: Porovnání světleného toku v závislosti na typu a formě materiálu
Graf 15: Porovnání spekter v závislosti na použitém materiálu a jeho formě (detail žluté části spektra)

Graf 16: Porovnání spekter v závislosti na použitém materiálu a jeho formě (detail modré
části spektra)
Graf 17: Barevné souřadnice při měření na nerozřezaných waferech (buzeno transmisní
modrou diodou s emisním píkem na 460 nm)
Graf 18: Barevné souřadnice jednotlivých sad seskupené podle použitého materiálu či
jeho formy73
Graf 19: Závislost světelného toku na optickém výkonu u vybraných materiálů 74

Seznam Tabulek

Tabulka 1: Přehled aplikací v souvislosti s jejich požadavky na světelný modul 44
Tabulka 2: Seznam testovaných parametrů a jejich přiřazení do skupin
Tabulka 3: Seznam připravených a měřených monokrystalických vzorků 53
Tabulka 4: Seznam polykrystalických vzorků54
Tabulka 5: Porovnání hodnot opakovatelnosti měřených na vzorku 4.1.A 54
Tabulka 6: Přehled konkrétních hodnot hlavních vlastností monokrystalických materiálů použitých v diplomové práci
Tabulka 7: Spektrální hodnoty skupin 1–362
Tabulka 8: Naměřené spektrální hodnoty skupiny 565
Tabulka 9: Naměřené spektrální hodnoty skupin 4 a 768
Tabulka 10: Naměřené spektrální hodnoty u zástupců monokrystalických a keramických vzorků
Tabulka 11: Porovnání světelných účinností vybraných sad75
Tabulka 12: Hodnoty výkonů vystupujících ze stěn – simulace

Seznam zkratek a symbolů

- LED Světlo emitující dioda (Light Emmiting Diode)
- LD Laserová dioda
- YAG:Ce³⁺ Yttrito-hlinitý granát
- LuAG:Ce³⁺ Lutecito-hlinitý granát
- GdYAG:Ce³⁺ Gadolinito-yttrito-hlinitý granát
- lm Lumen
- SSL Pevnolátkové osvětlení
- pc-LED Světlo emitující dioda se světlo konvertujícím luminoforem
- pc-LD Laserová dioda se světlo konvertujícím luminoforem
- EQE Externí kvantová účinnost
- IQE Interní kvantová účinnost
- LEE Účinnost vyvazování světla
- A.K. Absorpční koeficient
- CIE Mezinárodní komise pro osvětlování (Commission
 - internationale de l'éclairage)
- CRI Index věrnosti podání barev
- CCT Barevná teplota
- LARP Laserem vzdáleně buzený luminofor
- FWHM Šířka v polovině maxima
- ND Šedý filtr (neutrální filtr)
- IPA Isopropylalkohol
- SEM Skenovací elektronový mikroskop
- SE Sekundární elektrony
- CL Katodoluminiscence
- A.U. Libovolná jednotka (arbitrary units)
- B-LD Modrá laserová dioda
- W-LED Bílá LED
- ENIG "Electroless nickel immersion gold"

1 Úvod

Na konci minulého tisíciletí došlo k přelomovému objevu modré LED (light emmiting diode), která umožnila obrovský technologický skok v osvětlování. Tento průlomový objev modré InGaN LED se povedl japonsko-americkému vědci Shuji Nakamurovi, který za něj v roce 2014 dostal Nobelovu cenu. Objev červené, zelené a hlavně chybějící modré LED umožnil poprvé generaci bílého světla za pomoci polovodičů. Nicméně tvorba bílé LED pouze pomocí kombinace tří (modré, zelené a červené) LED nebyla kvůli ceně a hlavně technické složitosti elektroniky efektivní.

Dalším problémem byla stabilizace barevnosti v případě tří separátních zdrojů. Shuji Nakamura si krátce po svém objevu modré LED nechal patentovat i kombinaci modré LED a luminoforu emitujícího ve žluté oblasti světla, čímž lze efektivně získat zdroj bílého světla. Fyzikálně se jedná o osvit luminoforu modrou LED, kde je část modrého světla z InGaN diody přeměněna na širokospektrální žlutou barvu pomocí YAG:Ce³⁺ luminoforu. Výsledkem složení obou barevných komponent je bílé světlo.

Polovodičové LED mají několikanásobně vyšší účinnost (účinnost u vysokovýkonného bílého osvětlení řádově 30–40 %) než klasické žárovky (účinnost cca 5 %), které velkou část energie vyzáří v infračervené oblasti ve formě tepla. Pokud tyto dva zdroje porovnáme z hlediska světelné účinnosti, tak jde o zlepšení z cca 15 lm/W u klasických žárovek na hodnoty přesahující 150 lm/W u LED/LD (laserová dioda) v kombinaci s luminoforem (pc-LED/pc-LD – phosphor converted LED/LD). [1, 2]

Od vzniku první bílé diody došlo k obrovskému nárůstu dosažitelných hodnot intenzity, jasu a účinnosti. A zároveň došlo i k takovému poklesu cen, který umožnil masové rozšíření LED svítidel do běžného života.

Vývoj se ovšem nezastavil a stále pokračuje. Klasické LED jsou na trhu s vysokovýkonným bílým osvětlením pomalu nahrazovány zdroji bílého světla buzenými pomocí laserových diod. LD přinášejí do řešení řadu dalších možností. Mezi ně patří například větší kompaktnost světelných zdrojů a z toho plynoucí možnost dosažení užšího vyzařovacího svazku, a to až o tři řády vyšší jas nebo fyzické oddělení luminoforu od zdroje excitačního světla. Na druhou stranu je nutné, již během návrhu světelných zdrojů využívajících laserových diod, brát v potaz bezpečnost tzv. eye-safety.

Neustálý tlak na miniaturizaci a zvýšení jasu vedl v segmentu osvětlení k zvýšeným nárokům na použité proudové hustoty ve zdrojích excitačního světla. U LED dochází k postupnému poklesu účinnosti se stoupající proudovou hustotou, kdežto u LD nastává maximum účinnosti až u velmi vysokých proudových hustot (řádově 10⁴–10⁵ A/cm²), což vede ke vzniku tzv. valley of droop (viz Obrázek 5), od kterého jsou LD účinnější než LED. Tento fakt znamená obrovský potenciál pro pc-LD, které nemají problém splnit rostoucí požadavky na zvýšení jasu, oproti pc-LED, které narážejí na fundamentální limity. Se zvyšující se proudovou hustotou nastává i problém se šířením tepla generovaného uvnitř luminoforu. V současné době se používají luminofory ve formě prášků, keramiky nebo monokrystalů. Všechny formy luminoforů s sebou nesou jak výhody, tak i nevýhody, nicméně pro vysokovýkonné osvětlení se svými vlastnostmi jeví jako vhodné polykrystalické či monokrystalické formy.

Tato práce se zaměří na potenciál monokrystalických a polykrystalických luminoforů buzených modrou laserovou diodou. Cílem práce je změřit, porovnat a vyhodnotit světelné a výkonové charakteristiky polykrystalických a monokrystalických luminoforů.

2 Teoretická část

2.1 Primární zdroje modrého světla

V odvětví pevnolátkových svítidel (SSL – *solid state lighting*) došlo během posledních 20 let k obrovskému vývoji. LED svítilny se nedávno staly novým standardem osvětlení, přičemž mezi primární důvody jejich rozšíření patří úspora energie, která je dána už samotným fyzikálním principem generování světla, který je diametrálně odlišný od tradičních světelných zdrojů – žárovek. Dále je to i cenová úspora – LED diody mohou být miniaturizovány, což vede k extrémní úspoře jejich výrobní ceny. Tento jev je vidět i na Haitzově zákonu, který je obdobou Moorova zákona pro počet tranzistorů v procesorech. Na následujícím grafu je poukázán vývoj maximálního osvětlení na jeden čip a vývoj ceny za lumen v posledních desetiletích.



Obrázek 1: Haitzův zákon udávající vývoj světelného toku a jednotkové ceny na vyzářený lumen od roku 1968 do roku 2020. [3]

Nástupcem ve vysokovýkonném SSL mohou být laserové diody, které fungují na podobném principu jako modré LED v kombinaci se světlo-konvertujícími fosfory, ale přinášejí do řešení i další výhody, jako je například větší hustota výkonu. Nicméně i LED/LD v kombinaci s luminoforem mají své limity, které budou spolu s výhodami probrány v následujících kapitolách. [3]

2.1.1 Modré LED

Fyzikální princip LED je všeobecně známý a je založen na PN přechodu, viz následující obrázek.



Obrázek 2: Princip emise světla z LED. PN přechod bez přiloženého napětí (vlevo). PN přechod s přiloženým napětím způsobujícím světelnou emisi při rekombinaci (vpravo). [4]

V LED mohou nastávat dva druhy přechodů – přímý a nepřímý. V LED průmyslu je preferována přímá rekombinace, kvůli zvýšené účinnosti. Mezi zástupce materiálů s přímým přechodem patří například InAs, GaAs, GaN nebo InGaN (generace modrého světla), jenž je používán již od úplného počátku, kdy ho objevil Shuji Nakamura. Zatímco mezi zástupce materiálů s nepřímým přechodem patří krystalický křemík nebo germanium, které jsou pro LED průmysl méně zajímavé, protože nedosahují takových účinností. [5–10]



Obrázek 3: Přímý (vlevo) a nepřímý (vpravo) přechod mezi energetickými pásy, jež dělí materiály do dvou skupin podle toho, jestli je vyzářen foton (pík vodivostního a valenčního pásu jsou přímo proti sobě) nebo se musí s fotonem zároveň vyzářit i fonon (píky jsou vůči sobě posunuty). [7]

2.1.1.1 Účinnost InGaN/ GaN LED

Světelný výstup LED je definován jako počet fotonů emitovaných za jednotku času na jednotku objemu. Světelný výstup je přímo úměrný externí kvantové účinnost (EQE – *external quantum efficiency*), která udává poměr mezi injektovanými elektrony a vyzářenými fotony. Samotná externí kvantová účinnost je závislá na několika veličinách, viz rovnice (1):

$$EQE = IQE \cdot LEE \cdot \eta_{v} \tag{1}$$

Kde IQE je interní kvantová účinnost (IQE – *internal quantum efficiency*), LEE je účinnost světelné extrakce (LEE – *light extraction efficiency*) a η_v je účinnost injektování elektronů. Účinnost světelné extrakce udává poměr mezi emitovanými fotony z LED a generovanými fotony uvnitř LED. Tato veličina je závislá na geometrii LED a indexu lomu materiálu, ze kterého je LED vyrobena. V praxi se v současné době využívá designu, který má na jedné straně LED vysoce odrazivou vrstvu (typicky Ag vrstva) a na druhé straně texturovaný povrch nebo rozhraní (dle designu chipu) viz Obrázek 4. Světlo generované uvnitř nitridu má jednak vyšší šanci se vyvázat do okolí a jako sekundární efekt dochází k náhodnému promíchání vystupujících paprsků. [11]



Obrázek 4: Typické schéma současné LED.

Účinnost injektování elektronů udává poměr mezi počtem elektronů vložených do LED a počtem elektronů dodávaných zdrojem. Hodnota tohoto poměru bývá často udávána jako 100 %. [11]

Modré LED mají jedno známé a důležité omezení – pokles účinnosti, který není teplotně závislý tzv. efficiency droop. Tento pokles účinnosti je jev, který odkazuje na pokles EQE (případně IQE) při stoupající proudové hustotě a je závislý na vlastním materiálu diod,

jeho čistotě a koncentraci defektů. V současné době nastává pokles účinnosti při hustotách proudu v rozmezí mezi $10^1 - 10^2 A/cm^2$.

Obrázek 5 udává účinnosti pro modré LED a LD na vlnové délce 450 nm. Je vidět, že proudové hustoty LED zasahují napříč několika řády a postupně se zvyšující se proudovou hustotou ztrácí na účinnosti. Oproti tomu proudová hustota LD začíná až u vyšších řádů, kde účinnost LD výrazně převyšuje účinnost LED, a dělá je z tohoto důvodu atraktivním řešením pro vysokovýkonné aplikace. [12, 13]



Obrázek 5: Valley of droop – oblast proudové hustoty u LED, kde začíná významně klesat účinnost a účinnost LD začne nabývat vyšších hodnot. Tomu přispívá i maximum účinnosti LD jež je posunuto do vyšších proudových hustot. Křivky účinností nejsou statické a s vývojem technologií se dynamicky mění, čímž se i posouvá zmiňovaná oblast poklesu. [14]

2.1.2 Modré laserové diody

Název LASER je odvozen z anglického spojení "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" (volně přeloženo jako "zesilování světla stimulovanou emisí záření"). Laser je v podstatě optický rezonátor, který umožňuje zesilovat světlo o dané vlnové délce.

Laser je tvořen třemi hlavními částmi – rezonátorem, aktivním prostředím a zdrojem energie. Rezonátor je nejčastěji tvořen dvěma zrcadly, z nichž jedno je polopropustné. Uvnitř rezonátoru se nachází aktivní médium, do kterého je čerpána energie (ať už ve formě fotonů nebo elektronů v případě polovodičových laserů). Dodáním energie dojde v aktivním prostředí k vybuzení elektronů do vyšších energetických hladin, čímž se vytvoří inverzní populace potřebná pro stimulovanou emisi fotonů a umožňující tak vznik laserového záření.

2.1.2.1 Princip laserových diod

Laserová dioda, stejně jako ostatní druhy laserů, na rozdíl od LED emituje světlo pomocí stimulované emise. U laserových diod je aktivním prostředím, kde se tvoří fotony, oblast v blízkosti PN přechodu, kde dochází k injekci vodivých částic – elektronů a děr – do opačných částí polovodiče. První generace laserových diod byla založena na klasickém PN přechodu. Moderní laserové diody využívají dvojité hetero-struktury, která způsobuje maximalizaci rekombinace zářivým přechodem.

Obrázek 6 znázorňuje schéma typické laserové diody včetně charakteristických rozměrů a standardního rozložení svazku. V pravé části obrázku je taktéž vidět dioda, která je již zasazena do typického pouzdra.



Obrázek 6: Schéma typické laserové diody včetně jejích rozměrů, vrstev a typického úhlového rozdělení výstupního svazku – vlevo. Běžné pouzdro, do kterého se LD umisťují – vpravo. [15]

Obdobně jako u LED po přiložení napětí na diodu, dojde k zeslabení zabudovaného potenciálu na PN přechodu, který umožní "injekci" nosičů náboje (elektronů a děr) do opačných částí diody. (Dochází tedy k injekci elektronů z N-části diody do P-části, kde jsou majoritními nosiči náboje díry.)

V oblasti přechodu může dojít ke třem jevům – viz Obrázek 7:

- <u>Absorpci</u> elektron a díra spolu rekombinují bez zářivého přechodu. Přebytečná energie se transformuje do tepla.
- <u>Spontánní emisi</u> elektron náhodně rekombinuje s dírou pomocí zářivého přechodu. Přebytečná energie je vyzářena ve formě fotonu. Spontánní emise pod prahovým proudem je v podstatě záření, ke kterému dochází v LED.

 <u>Stimulované emisi</u> – elektron je stimulovaný příchozím fotonem, jenž donutí elektron rekombinovat s dírou pomocí stimulované emise. Přebytečná energie je vyzářena ve formě fotonu o stejné frekvenci, polarizaci, fázi, a směru jaký měl stimulující foton.



Obrázek 7: Absorpce, spontánní emise a stimulovaná emise nastávající při generaci laserového záření. [16]

Proces stimulované emise je účinnější je-li aplikován na materiály, které mají přímý přechod mezi hladinami. Nepřímý přechod mezi hladinami totiž způsobuje dodatečné ztráty ve formě fononů. Z tohoto důvodu nejsou vhodnými materiály pro konstrukci laserových diod jednoprvkové materiály jako jsou křemík nebo germanium. Účinnější a v praxi používané materiály pro laserové polovodičové diody jsou spíše sloučeniny, které mají přímý přechod mezi hladinami, jako jsou například galium nitrid, indium fosfid nebo galium antimonit.

Aby mohlo dojít ke stimulované emisi, je nutné mít v daném objemu aktivního média tzv. inverzní populaci, která je hlavní podmínkou pro vznik koherentního záření. Inverzní populace v laserových diodách je způsobena již samotnou injekcí nosičů náboje do protější části diody.

Další důležitou podmínkou pro fungování laseru je optický rezonátor – zesilovač. Optický rezonátor je v případě polovodičových laserových diod konstruována tak, že je krystal, ze kterého je dioda vytvořena, "seříznut" podle dvou paralelních rovin své krystalické mřížky. Tento optický rezonátor způsobí několikanásobný odraz emitovaných fotonů, které dále způsobují lavinový efekt další stimulace, která je počátkem vzniku koherentního záření. Intenzita koherentního záření pak odpovídá počtu/stupni inverzní

populace, která se v diodě nachází. Stupeň populační inverze se ovlivňuje velikostí přiloženého napětí/proudu, tedy celkovým dodaným příkonem. [2, 17]

Kvůli difrakci dochází k rychlému rozšiřování laserového paprsku ihned po opuštění laserové diody a je tedy nutné tento svazek kolimovat použitím čoček. Typicky dochází k rozšiřování paprsku pod 30° vertikálně a 10° horizontálně. [17, 18]

LD mohou být rozděleny nejen z hlediska materiálu použitého na jejich výrobu, ale také podle jejich uspořádání. Mezi významné typy LD patří například LD s jednoduchou/dvojitou hetero-strukturou či LD s kvantovými jámami. Zajímavou možností u laserových diod je možnost vytvoření tzv. laserových polí, která spojují několik jednotek až desítek laserových diod do jednoho modulu, jenž vyzařuje jeden svazek o násobně větším výkonu než jedna LD (dáno počtem jednotlivých LD v poli). Tímto způsobem se dá v současné době vytvořit laserové pole až do výkonu několika kW, které nabízejí například firmy LaserLine nebo Nuburu. [19–21]

2.1.2.2 Účinnost laserových diod

Účinnost modrých laserových diod při nízkých příkonech není tak vysoká jako u modrých LED viz Obrázek 5, ale při překročení zmiňovaného "valley of droop" se stávají laserové diody účinnějšími než modré LED.



Obrázek 8: Vývoj účinnosti a výkonu LD vyvinutých společností Osram Optosemiconductors v posledních deseti letech. [22]

Na Obrázku 8 je vidět vývoj maximální účinnosti modrých laserových diod. Je zřejmé, že jednak stoupá procentuální účinnost konverze a jednak i celkový dosažitelný optický výkon laserových diod. Jedná se o modré laserové diody vyvinuté společností Osram Optosemiconductors za posledních 10 let. [22]

2.1.2.3 Bezpečnost laserových diod

U laserových diod hraje velkou roli i otázka bezpečnosti. Koherence světelného svazku totiž umožňuje zachování vysoké intenzity svazku i ve velké vzdálenosti od LD, která může být nebezpečná pro lidské oko. Pokud ovšem laserový svazek dopadá na rozptylující povrch luminoforu, pak je toto odražené světlo pro lidské oko obecně považováno za bezpečné.

2.2 Luminofor

Luminoforem (nebo historicky fosforem) je označován materiál, který vykazuje luminiscenční vlastnosti. Luminiscence je jev, při kterém dochází ke spontánní emisi světla. Tento jev může být způsoben několika různými podněty mezi něž patří chemická reakce, elektrická energie, napětí na krystalu nebo pohlcení světla.

Jak již tedy napovídá řada různých podnětů, které mohou luminiscenci způsobit, existuje více typů luminiscence, které se liší původem vzniku světla. Tato práce se zabývá fotoluminiscencí, která je založena na absorpci fotonů (světla) a následné emisi světla o jiné vlnové délce.

Existuje velké množství materiálů, které vykazují luminiscenční vlastnosti. Jednou z důležitých skupin jsou matrice s dopovanými ionty. Nejběžnějšími ionty jsou Eu²⁺, Ce³⁺ nebo prvky vzácných zemin a jako příklad běžných matric lze uvést granáty, sulfidy, nitridy, … Tato práce se zabývá jednou skupinou materiálů, které vykazují luminiscenční vlastnosti, a to granáty dopovanými ionty Ce³⁺ viz kapitola 2.2.1. [23]

2.2.1 Materiály – granáty dopované ionty Ce³⁺

Vybranými zástupci granátů dopovaných cerem jsou následující tři materiály, které jsou zároveň zkoumány v experimentální části:

YAG:Ce³⁺

První z vybraných materiálů je $Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+} (dále jen YAG:Ce³⁺), který je nejpoužívanějším materiálem ke konverzi modrého světla. Využívá se kvůli emisi v širokém pásu ve žluté oblasti spektra s maximem emise na 535 nm. Používal se v prvních bílých LED a používá se dodnes i v složitějších systémech, kde je využito kombinace dvou nebo tří luminoforů pro lepší pokrytí celého viditelného spektra.

LuAG:Ce³⁺

Druhým zkoumaným materiálem je $Lu_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+} (dále jen LuAG:Ce³⁺), který má obdobné vlastnosti jako YAG:Ce³⁺. Substitucí lutecia za yttrium je širokospektrální emisní spektrum posunuto směrem do zelené části spektra a maximum emise se posouvá na hodnotu 510 nm. Tento materiál se využívá k úplné konverzi světla (z anglického full-conversion), protože zatím nebyla vynalezena dostatečně výkonná zelená LED/LD – problém "green gap" viz kapitola 2.2.4. Dalším použitím může být generace bílého světla v kombinaci s jiným luminoforem, který dodá chybějící červenou složku.

GdYAG:Ce³⁺

Třetím zkoumaným materiálem je $Gd_yY_{1-y}Al_5O_{12}$: Ce^{3+} (dále jen GdYAG:Ce³⁺), který má oproti YAG:Ce³⁺ zabudované do své matrice ještě gadolinium. Přídavek gadolinia způsobuje posun emisního spektra směrem k delším vlnovým délkám, což zlepšuje celkový index podání barev (viz kapitola 2.3). Velikost posunu maximální emise je závislá na procentuálním zastoupení gadolinia vzhledem k yttriu. Posun maximální emise se podle různých autorů liší, někteří uvádí posun maximální emise na 560 nm již při dopaci 25 % a někteří až při 50 % gadolinia. Zároveň z měření vyplývá, že existuje konkrétní dopace (přibližně v oblasti 20 % Gd), při které lze dosáhnout nejlepšího indexu podání barev. Přídavek gadolinia s sebou nese i negativní vlastnost a tou je větší Stokesův posun při konverzi světla, který vede k zvýšenému generování tepla. Zároveň přídavek gadolinia způsobuje změnu krystalické mřížky (kvůli rozdílné velikosti atomů), jež má za následek posun hladin v energetickém pásu, což vede ke snížení teploty zhášení. [24–27]

2.2.2 Výroba monokrystalického luminoforu na bázi granátů

Vlastní monokrystalický luminofor (matrice YAG, LuAG) je vyráběn z ingotu monokrystalického granátu, který je připravován metodou Czochralski při teplotě 1970 °C, respektive 2020 °C a je primárně využíván pro své scintilační vlastnosti. Výsledný materiál provází několik jevů, které je nutné vzít v potaz při použití pro světelné aplikace. Mezi nimi je zvyšující se obsah iontu Ce³⁺ směrem ke konci krystalu vyvolaný segregačním koeficientem o hodnotě ~0.1 mezi krystalem a taveninou. Vyšší obsah

dopantu přitom vede k odpovídajícímu zvýšení hodnoty absorpčního koeficientu, což vede ke změně generovaného barevného bodu. Tento jev je možné kompenzovat úpravou hodnot tloušťky použitého materiálu, při udržení konstantní hodnoty F-čísla, které je dáno součinem tloušťky a absorpčního koeficientu (A.K.). Při vlastním růstu monokrystalů granátů je nejběžnější orientace krystalu v růstové ose <111>. Tato orientace se projevuje typickými fazetami <211> ve tvaru trojúhelníku, nazývanými též středová šlíra. Materiál z této části krystalu je charakteristický vyšším výskytem defektů a vyšším obsahem dopantu o zhruba 10 %. Z tohoto důvodu není pro běžnou výrobu využíván, případně vede k rozšíření distribuce barevného bodu.



Obrázek 9: Schéma monokrystalu pěstovaného Czochralskiho metodou v orientaci <111>.

2.2.3 Krystalické formy luminoforů

Kromě jednotlivých materiálů existuje i řada forem z hlediska stavby krystalové mřížky, ve kterých se materiály mohou vyskytovat. Mezi hlavní formy patří polykrystalická keramika a monokrystal.



Obrázek 10: Porovnání mezi polykrystalickým materiálem, jenž obsahuje zrna s pravidelnou krystalickou mřížkou – vlevo, a monokrystalickým materiálem, který má pravidelnou krystalickou mřížku v celém svém objemu – vpravo. [28]

<u>Monokrystal</u>

Monokrystal je pevná látka, která má v celém svém objemu pravidelnou krystalickou mřížku a neobsahuje tedy jednotlivá zrna. Absence hranic mezi jednotlivými zrny dodává monokrystalům speciální vlastnosti, kterých se v polovodičovém a optickém průmyslu využívá. Jde o výborné tepelné a optické vlastnosti. Jako příklad lze uvést tepelnou vodivost YAG:Ce³⁺, která v monokrystalické formě dosahuje hodnot 11,2 W·m⁻¹·K⁻¹. Optické vlastnosti krystalů vynikají hlavně díky tomu, že nedochází k odrazu na hranicích zrn a jednotlivé světelné paprsky nemají ve své optické dráze žádné překážky, což se promítá do hodnot vnitřní kvantové účinnosti, která se blíží 100 %.

Světlo se uvnitř monokrystalických granátů šíří homogenně a bez vnitřního rozptylu. Absence vnitřního rozptylu vede k tomu, že se na rozhraní monokrystal-vzduch podle Fresnelových rovnic výrazně projevuje totální odraz světla, které se pak šíří uvnitř celého objemu monokrystalu. Problém nastává při přechodu světla mimo hranici monokrystalu. Pokud jde o leštěný monokrystalický wafer či tenký kvádr, tak je pravděpodobnost vyvázání světla ze všech povrchů stejná. V ideálním případě by u pc-LED/pc-LD osvětlení bylo požadované vyvazování světla jen z jedné strany. Častým řešením tohoto problému je úprava výstupního povrchu broušením či texturací, které zvyšují množství vyvázaného světla a to 2–4násobně. Kromě šíření světla uvnitř krystalu je ještě důležitý

prvotní odraz na vstupním rozhraní, který je opět dle Fresnelových rovnic závislý na indexu lomu materiálu. Světlo, které se neodrazí a projde do krystalu je postupně absorbováno. Rychlost absorpce je závislá na absorpčním koeficientu daného materiálu. Kromě pohlcení modrého světla může docházet i k samoabsorpci, a to převážně u LuAG:Ce³⁺, jehož absorpční a emisní pík se mírně překrývají. Několikanásobné odrazy v krystalu pak vedou k tomu, že se zvyšuje šance samoabsorpce, která následně způsobuje další tepelné ztráty. [29, 30]



Obrázek 11: Šíření světla uvnitř monokrystalického materiálu s leštěným povrchem.

Polykrystalická keramika

Polykrystalické materiály se skládají z velkého množství zrn. Uspořádání krystalové mřížky uvnitř těchto zrn odpovídá monokrystalické mřížce. Co se ale v polykrystalických materiálech liší, je orientace sousedních zrn. Odlišnou orientací sousedních zrn vznikají hranice zrn, kde jsou na sebe navázány dvě krystalické mřížky s různou orientací.

Na těchto hranicích dochází k rozptylu světla. Velikost rozptylu světla závisí na průměrné velikosti zrn. S klesající průměrnou velikostí zrn klesá i rozptýlené světlo a keramické materiály se tak mohou stát i transparentními. Polykrystalický materiál se stává transparentním, když se začne průměrná velikost zrn blížit velikosti vlnové délky světla

ve viditelné oblasti. Z tohoto faktu je tedy jasné, že velikost zrn je jedním z hlavních faktorů, který ovlivňuje optické vlastnosti keramiky.

V porovnání s monokrystalem má klasická keramika několik výhod, mezi které patří nižší cena, možnost výroby velkých kusů a možnost vyšších koncentrací dopantu včetně homogenní distribuce dopantu. Zároveň je vedlejším efektem zrn rozptyl světla do všech směrů, což způsobuje rovnoměrné promíchání záření, které je vyžadováno u generace bílého světla. Míra rozptylu je navíc laditelná velikostí zrn (tedy jedním z procesních parametrů). Pokud se ale polykrystalická keramika začne vyrábět s dostatečně malými zrny (na úrovni velikosti vlnové délky světla), tak se i keramika může stát transparentní a svými vlastnostmi se pak přibližuje k vlastnostem monokrystalu, a to včetně omezení maximálního obsahu dopantu. Zároveň taková keramika vede k náročnějšímu procesu výroby a vyšší ceně.

Mezi obecné nevýhody keramiky také patří nižší tepelná vodivost (kvůli hranicím zrn) a nižší vnitřní kvantová účinnost, opět kvůli ztrátám na hranicích zrn. [31, 32]

2.2.4 Princip světelné konverze v luminoforu

Obecně jev fotoluminiscence popisuje Jablonského diagram na obrázku níže. Světlo je v luminoforu generováno pomocí fyzikálního jevu, kdy dochází k vybuzení elektronů do excitovaného stavu pomocí absorpce světla. Tento stav je nestabilní a dochází zde ke dvěma jevům. Nejprve dojde k nezářivému přechodu mezi vibračními hladinami excitované hladiny S₁ a poté dochází k zářivému přechodu mezi excitovanou hladinou S₁ a základní hladinou S₀. Foton, který je vyzářen, má jinou energii než původní absorbovaný foton. To je dáno tím, že se foton nevyzářil hned, ale nejprve došlo k vibrační relaxaci uvnitř molekuly. Absorpční a emisní píky jsou tedy vůči sobě posunuté. Rozdíl maxim těchto píků je nazýván Stokesovým posuvem. Stokesův posuv se většinou udává v eV a určuje energetický rozdíl vstupního a výstupního fotonu. Rozdíl mezi těmito energiemi se projeví jako tepelné ztráty. Příklad je uveden na molekulových stavech, kde probíhají obdobné děje jako u dopantů v pevnolátkové matrici.



Obrázek 12: Jablonského diagram znázorňující princip světelné konverze (vlevo), energetické hladiny YAG:Ce³⁺ a GdYAG:Ce³⁺ s vyznačenými přechody mezi valenčními a excitačními hladinami materiálů (vpravo). [33]

Na obrázku výše je vidět zářivý přechod mezi hladinami v materiálu YAG:Ce³⁺. Základní hladina 4f je rozštěpena na dublet ${}^{2}F_{5/2}$ a ${}^{2}F_{7/2}$. Excitovaný stav 5d je rozštěpen na více hladin. Absorpční maxima YAG:Ce³⁺ jsou na 459 nm (hlavní absorpční pík) a 340 nm (vedlejší absorpční pík). Po excitaci dojde k nezářivé relaxaci mezi vibračními hladinami v 5d pásu. Po této relaxaci dochází k zářivému přechodu na jednu z hladin ${}^{2}F$. Výsledné emisní spektrum YAG:Ce³⁺ je kombinací těchto dvou zářivých přechodů, jak ukazuje Obrázek 13. [34]



Obrázek 13: Absorpční a emisní spektrum GdYAG: Ce^{3+} keramiky. Křivka nalevo znázorňuje absorpční spektrum, zatímco křivka napravo znázorňuje emisní spektrum. Čárkované křivky patří dvojitému přechodu iontů Ce^{3+} z hladiny ⁵D na ²F_{5/2}, respektive ²F_{7/2}. [34]

Při použití jiné matrice se stejným dopantem dojde k mírnému posuvu emisního píku (z důvodu jiného štěpení hladin). Pokud se jedná o materiál LuAG:Ce³⁺, tak se emisní pík posune do kratších vlnových délek – zelené oblasti spektra a pokud se jedná o GdYAG:Ce³⁺, tak se emisní pík naopak mírně posune směrem k delším vlnovým délkám – do červené oblasti spektra. Emisní a absorpční spektra výše zmíněných materiálů jsou uvedena v grafech níže. [33]



Graf 1: Absorpční spektrum granátů dopovaných ionty Ce³⁺ při pokojové teplotě.¹



Graf 2: Emisní spektrum granátů dopovaných ionty Ce³⁺ při pokojové teplotě.¹

¹ Spektra byla změřena v průběhu diplomové práce

2.3 Barevný prostor

Barevný prostor je specifické uspořádání barev, které je definováno pomocí "barevného modelu" založeného na matematickém modelu reprezentace barev. Nejčastěji používané modely jsou CIEXYZ nebo CIELUV, které byly navrženy tak, aby pokrývaly všechny barvy, jež může vidět lidské oko a byly definovány organizací Commission Intenationale de l'Éclairage (CIE), která se zabývá standardizací měření osvětlení, barev a obrazové technologie.



Obrázek 14: Reprezentace barevného prostoru. Vlevo – CIEXYZ (1931) s vyznačenou křivkou černého tělesa. Vpravo – detail oblasti kolem Planckovy křivky, který reprezentuje bílou barvu s různou barevnou teplotou. [35]

Barevné prostory se využívají především pro standardní definování emitované barvy světelných zdrojů – tato barva je pak definována dvěma souřadnicemi (CIE x, y/CIE u[•], v[•]), které určují její polohu ve vybraném barevném prostoru. Dalším typickým použitím barevných prostorů je definice kvality bílého osvětlení. Přirozené bílé světlo, generované zářením černého tělesa, je definováno Planckovou křivkou černého tělesa. Uměle vytvořené bíle světlo se nachází v oblasti kolem Planckovy křivky a vzdálenost barevného bodu (CIE) od této křivky je jedním z parametrů, který určuje kvalitu dosaženého bílého světla. Dalším parametrem, který do definice bílého světla vstupuje je barevná teplota bílého světla (CCT – *color correlated tempetature*). Pokud tedy chceme dosáhnout konkrétní bílé, tak nejen že výsledné CIE souřadnice musí být v blízkosti Planckovy křivky, ale musí se nacházet co nejblíže konkrétnímu bodu Planckovy křivky, který definuje bílou barvu o konkrétní barevné teplotě. [36, 37]

2.3.1 Index podání barev (CRI)

Index podání barev je číslo nabývající hodnot od 0 do 100, kde index podání barev Ra=100 odpovídá stejně věrnému podání barev jako u absolutně černého tělesa. Absolutně černé těleso má velmi rovnoměrně zastoupenou distribuci vlnových délek napříč celým viditelným spektrem, což je opět dáno Planckovým vyzařovacím zákonem (viz rovnice (2)), který udává rozložení vlnové délky v závislosti na teplotě dokonale černého tělesa.

$$B_{(\lambda,T)} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda K_B T}} - 1}$$
(2)

Kde je λ vlnová délka, *c* rychlost světla, *h* Planckova konstanta a K_B Boltzmanova konstanta.

U pc-LED/pc-LD nastává problém, protože jejich spektrum nepokrývá viditelnou oblast tak dokonale jako černé těleso, a je tedy nutné definovat, jak dobře a věrně podávají jednotlivé barvy. Jak je vidět na typickém spektru bílé pc-LED (viz Obrázek 15), ve spektru chybí červená složka, což byl (a stále v některých případech je) problém pc-LED/pc-LD tvořených modrou LED/LD a luminoforem YAG:Ce³⁺. Proto se v současné době využívá kombinace několika luminoforů pro pokrytí celého viditelného spektra. [38]

U laserem excitovaných luminoforů přichází na řadu další problém, kterým je úzká distribuce budícího (modrého) světla. Je tedy obecně platné, že laserem buzené luminofory mají menší index podání barev než luminofory buzené LED. Nižší index podání barev u laserových systémů je sice přítomný vždy, ale rozdíl hodnot CRI je pouze v řádu nízkých jednotek. Kromě tohoto rozdílu šlo u starších standardů spektrum i "naladit" (kvůli nižšímu počtu referenčních bodů) tak, aby dávalo dobré hodnoty CRI i přesto, že reálné podání barev neodpovídalo dosažené hodnotě, čehož výrobci osvětlení využívali/využívají. [38]

2.4 Laserem excitovaný luminofor

2.4.1 Bílé osvětlení

Jak již bylo zmíněno výše, bílého světla lze dosáhnout kombinací modré laserové diody a příslušného luminoforu. Zde existuje velká řada parametrů, které ovlivňují výsledné

vlastnosti bílého světla, jako je například tloušťka, absorpční koeficient, chemické složení či úprava povrchu. Těmto parametrům je věnována praktická část této práce.

Na rozdíl od LED má LD výrazně užší distribuci modré složky. To je vidět na porovnání typických spekter bílého světla, které je tvořeno luminoforem a modrou LED nebo modrou LD viz Obrázek 15. Od tvaru těchto spekter je pak odvozováno barevné podání zdrojů světla, jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3. [26]



Obrázek 15: Typická spektra bílého světla vzniklého kombinací modrého světla s luminoforem. Vlevo – spektrum buzené modrou LED. Vpravo – spektrum buzené modrou LD.²

Kromě pc-LED/pc-LD se také uvažovalo o bílém světle, které by bylo složené z několika LED, jež svítí napříč celým spektrem (typicky RGB). Nicméně u tohoto řešení nastává problém se složitostí řídící elektroniky a navíc, jak je vidět na následujícím obrázku, nejsou zatím objeveny materiály v oblasti zeleno-žlutého světla, které by dosahovaly takových výkonů/účinností jako modré LED. Propad v účinnosti generace světla v oblasti kolem 500 nm se nazývá "green gap" a jak již bylo zmíněno, je primárně způsoben absencí vhodného materiálu, jelikož materiály používané pro modrou oblast ztrácí účinnost při delších vlnových délkách a naopak materiály používané pro generaci světla v červené oblasti ztrácí účinnost při nižších vlnových délkách. Tyto poklesy účinnosti jsou způsobovány vychýlením minima vodivostního pásu a maxima valenčního pásu, což má za následek odklon od přímého přechodu. LED svítící v oblasti 500–550 nm, které nejsou založeny na bázi konverze světla pomocí luminoforu, tak musejí využívat materiálů s nepřímým přechodem (typicky InP), jejichž účinnost v porovnání s materiály

² Spektra byla měřena na monokrystalickém YAG: Ce³⁺ v průběhu diplomové práce

s přímým přechodem je výrazně nižší viz Obrázek 16. Všechny tyto důvody nahrávají dalšímu rozšíření pc-LED/pc-LD, které se nadále jeví jako nejlepší řešení generace žlutozeleného světla, pokud nebude učiněn průlomový objev nového vhodného materiálu pro přímou generaci zeleného světla. [39]



Obrázek 16: Porovnání výkonů nejmodernějších LED dle vyzařovaných vlnových délek. [14]

Již v teoretické části bylo zmíněno, že jednou z výhod laserem excitovaných luminoforů (případně LED buzených luminoforů) je jejich vysoká světelná účinnost. Na následujícím obrázku je uveden přehled světelných účinností pro jednotlivé druhy osvětlení. Rozsah hodnot pro pc-LD/pc-LED je velmi široký a maximální hodnota je uvedena jako teoretická maximální. V současné době dosahují pc-moduly světelných účinností v rozmezí 120–200 lm/W v závislosti na jejich celkovém světelném výstupu. Následující porovnání poukazuje na vysoký potenciál pc-LD/pc-LED. [1]



Obrázek 17: Rozsah světelných účinností standardních osvětlení. Šrafovaná oblast vyznačuje teoretický potenciál pc-LED/pc-LD. [6, 40–42]
Celková světelná účinnost modulu je závislá na tom, o jak výkonné osvětlení se jedná, jak již bylo zmíněno na Obrázku 5.

Účinnost světelné konverze pc-LED s rostoucí proudovou hustotou (a tedy světelným výstupem) klesá až do bodu "valley of droop", kde pc-LED osvětlení předčí osvětlení založené na laserových diodách. Z tohoto důvodu jsou hodnoty na Obrázku 17 pro pc-LED/pc-LD trochu zavádějící, poněvadž penalizují vysokovýkonné osvětlení, u kterého je výrazně těžší dosáhnout vysoké hodnoty světelné účinnosti.

2.4.2 Popis aplikačního řešení

Kolimované světlo laserových diod umožňuje jejich fyzické oddělení od luminoforu. Luminofor tedy může být umístěn separátně na opticky transparentním nebo reflektivním substrátu. Tyto systémy se označují jako LARP (*Laser Activated Remote Phosphor*), volně přeloženo jako "Laserem na dálku buzené luminofory".

Jak již bylo zmíněno v dřívějších kapitolách, čím dál tím větší miniaturizace vede k obrovským nárokům na další vývoj LED, jenž kvůli poklesu účinnosti při vyšších proudových hustotách přestávají stíhat držet krok s požadavky vysokovýkonných osvětlení. Proto se začíná využívat modrých LD, jejichž hlavní výhodou je, že toto omezení nemají. Sekundární výhodou LD je i koherenční délka a polarizace svazku jež můžou dále zlepšit osvětlovací systém. Navíc je možné použít výrazně menší optiku než u LED, právě kvůli kolimaci svazku. Vyšší světelná hustota dopadající na luminofor z LD umožňuje jednak zmenšit celý modul a jednak zvýšit jas. To s sebou nese zvýšené nároky na absorpci, rozvod tepla a vlastnosti materiálu. Tím, že luminofor není v přímém kontaktu se zdrojem záření, se "uvolní" kapacita pro odvod přebytečného tepla, které se generuje pod zvýšenou hustotou dopadajícího excitačního modrého světla.

Existuje několik koncepčních řešení LARP systémů. Mezi hlavní patří transmisní uspořádání, reflexní uspořádání a reflexní uspořádání s parabolických koncentrátorem. [43, 44]

Transmisní uspořádání

V tomto uspořádání je LD připevněna na chladič a pomocí čočky je laserový svazek kolimován. Následně je těsně před a těsně za luminoforem umístěna dvojice čoček, z nichž jedna slouží jako fokusační a druhá pro kolimaci vyzařovaného světla. Pro lepší

odvod tepla může být luminofor spojen s transparentním podložním materiálem, kterým může být sklo nebo nedopovaný YAG.

Toto uspořádání s sebou nese riziko zhášení luminoforu při vyšším výkonu LD. Zhášení hrozí primárně kvůli nedostatečnému odvodu tepla, které je odváděno pouze konvekcí do okolního vzduchu. Špatný tepelný odvod mezi rozhraním luminofor-vzduch pod větší zátěží nestačí a dojde k teplotnímu zhášení či dokonce prasknutí luminoforu. Jedním z řešení je například bondování na nedotovaný YAG, jenž dále rozvádí teplo.



Obrázek 18: LARP – transmisní uspořádání. [43]

Reflexní uspořádání

V tomto uspořádání je LD připevněna na chladič a laserový svazek je opět pomocí čočky kolimován. Následně je těsně před luminofor umístěna fokusační čočka. Oproti transmisnímu uspořádání je zde luminofor připevněn na chladič. Mezi luminoforem a chladičem ještě musí být reflexní (např. Al₂O₃) a pojivá vrstva. Luminofor s chladičem musí být nakloněný pod úhlem tak, aby vyzařované světlo nesměřovalo zpět do systému, ale mohlo být další soustavou čoček kolimováno. V tomto uspořádání většinou vzniká modrý spot od LD a je nutné do optické soustavy vložit difuzér, pokud není tomuto jevu zabráněno jinak (např. broušením nebo texturací povrchu luminoforu). [43, 44]



Obrázek 19: LARP – reflexní uspořádání. [43]

Reflexní uspořádání s parabolickým koncentrátorem

Toto uspořádání je v podstatě stejné jako u reflexního uspořádání pouze s tím rozdílem, že je místo kolimačních čoček a difuzéru využito parabolického kolimátoru. Luminofor s chladičem je umístěn do stejné roviny jako LD. V parabolickém kolimátoru je vyvrtána díra pro vstupující modré světlo z LD. Tímto otvorem zároveň odchází i nerozptýlené odražené modré světlo od reflexní vrstvy za luminoforem. Z tohoto důvodu není potřeba používat v tomto uspořádání difuzér. Parabolický kolimátor posbírá všechno světlo (celých vyzářených 180 °) a zkolimuje jej do požadovaného směru. [43, 44]



Obrázek 20: LARP – reflexní uspořádání s parabolickým kolimátorem. [43]

Pokud porovnáme zmíněná řešení, tak mají jasnou převahu aplikační řešení v reflexním uspořádání. Prvním důvodem je vyšší světelný výkon daný vyzařováním pouze do jedné strany, a ne do dvou, jako je tomu v transmisním uspořádání. Druhou velkou výhodou je lepší odvod tepla daný chladičem, který se dá připevnit přímo na luminofor (ve schématech není zobrazen). [43, 44]

2.4.3 Aplikace laserem buzených luminoforů

Existuje řada aplikací, ve kterých lze vysokovýkonné bílé světlo využít. Několik hlavních směrů i s jistými limity je uvedeno v tabulce níže.

Mezi největší limity osvětlení obecně patří omezená svítivost LED pro vysoké výkony a z toho plynoucí rozměrové požadavky na svítidlo a návaznou optiku. U standardních LED není možné dosáhnout vyšších výkonů hlavně z důvodu tepelného zatížení diod generovaným Stokesovým posuvem. Maximální provozní teplota typické modré LED je okolo 170 °C. U vysokovýkonných zdrojů bílého světla buzených laserem je tento problém částečně řešen již zmíněným rozdělením zdroje tepla z budící LD a ze samotného luminoforu, který je taktéž zdrojem tepla. Za předpokladu dobře navrženého chlazení je tedy možné dosáhnout velmi vysokého výkonu v řádu stovek wattů.

Vysoký výkon se promítne do vysoké hodnoty světelného toku, jenž daný světelný modul generuje. Vysoký světelný tok je nutný například pro světlomety v automobilovém průmyslu, kde je v současné době požadavek na světelný tok 1000 lumenů. Zároveň je zde požadavek na malou hmotnost/kompaktnost modulu, což ideálně splňuje laserový systém excitačního světla, který je kompaktní, kvůli menším požadavkům na použitou optiku (kolimace svazku), umožňuje lepší distribuci odpadního tepla napříč modulem a dosahuje vysokých hodnot jasu.

Další podobnou aplikací může být světlomet na leteckých strojích, ať už jde o vrtulník či dron. Zde je opět kladen velký důraz na nízkou váhu a kompaktnost.

Důraz na kompaktnost v kombinaci s vysokým světelným tokem klade i nová generace projektorů. V tomto segmentu se stále posouvají hranice v intenzitě použitého světla, které pokud je dostatečně vysoké, umožňuje dobře viditelný obraz i ve velmi světlé místnosti. Zároveň se u projektorů mírně liší požadavky vzhledem k tomu, že se projektory skládají ze tří separátních zdrojů světla (klasická trojice RGB). Dosáhnout vysoko-intenzivního modrého a červeného světla není problém se současnou generací vysokovýkonných LED/LD. Problémem je dosáhnout vysokého výkonu zelené složky

viz Obrázek 16. Tento problém řeší právě plně konvertující luminofor (v tomto případě většinou LuAG:Ce³⁺) v kombinaci s modrou LD.

Extrémní nároky na vysoký světelný tok klade i "sloupové" osvětlení, ať už jde o pouliční lampy, osvětlení stadionů či venkovní nasvícení budov. Zde oproti minulým aplikacím není kladen až tak velký důraz na kompaktnost modulu, ale je zapotřebí co největší světelný výkon v kombinaci s dobrým chladicím systémem. Toho se dá dosáhnout využitím laserových polí, což je řada či matice laserových diod naskládaných vedle sebe. Za pomoci optických elementů jsou svedeny jednotlivé svazky do jednoho většího svazku, jehož výkon je dán součtem výkonů jednotlivých laserových diod.

Dalším rozvíjejícím se odvětvím je komunikace v oblasti viditelného světla. Příkladem použití může být Li-Fi (*light fidelity*), kde je zapotřebí opět vyššího výkonu. Tato oblast je v současné době teprve rozvíjena a je tedy těžké říct, jestli bude zapotřebí tak vysokých světelných toků, aby bylo nutné použít laserové diody, nebo bude stačit světelný tok dodaný z LED. Navíc je potřeba vzít v úvahu vysokou cenu řešení na bázi LD. [45–48]

Aplikace	Svítivost	Kompaktnost	Barevné podání
Světlomety pro automobilový průmysl	++	+++	++
Sloupové osvětlení	+++	+	++
Laserové projektory	++	+++	+3
Medicínské přístroje	++	++	++
Vyhledávací světlomety	+++	+++	+

Tabulka 1: Přehled aplikací v souvislosti s jejich požadavky na světelný modul.

Rozdělení požadavků: + - nízké, ++ - vysoké, +++ - velmi vysoké

2.5 Termomanagement

U luminoforů je obecně limitujícím faktorem jejich použití maximální teplota, při které ještě neztrácejí vnitřní kvantovou účinnost a nedochází k takzvanému zhášení. U monokrystalických forem je tato teplota obecně vyšší než u polykrystalických či práškových luminoforů. Pokud opět porovnáme granáty dopované ionty Ce³⁺, které byly

³ Barevné podání celého projektoru musí být samozřejmě vysoké. Z hlediska pc-LD ale nehraje roli, protože se laserové projektory skládají z 3 separátních zdrojů světla a pc-LD se používá pouze pro generaci zeleného světla (z důvodu zmiňované "green gap").

již zmíněny, tak je na následujících grafech vidět, že typická maximální teplota luminoforů s homogenní matricí (tzn. YAG:Ce³⁺ nebo LuAG:Ce³⁺), při které nedochází ke ztrátě vnitřní kvantové účinnosti, je přibližně 300 °C. Zatímco u materiálu GdYAG:Ce³⁺, který má do matrice ještě zabudované gadolinium, se tato teplota snižuje v závislosti na procentech přidaného gadolinia viz Obrázek 22.

Pokud se podíváme na keramiku u prvních dvou zmiňovaných materiálů, tak je vidět jednak rychlejší zhášení, které nastává již při 250 °C, tak i obecně nižší vnitřní kvantová účinnost i při nízkých teplotách. [49]



Obrázek 21: Porovnání závislosti vnitřní kvantové účinnosti na teplotě mezi monokrystalickými a keramickými luminofory. [50]



Obrázek 22: Porovnání vnitřní kvantové účinnosti monokrystalu GdYAG: Ce³⁺ na teplotě v závislosti na koncentraci gadolinia. [50]

Při zvyšování teploty luminoforu nedochází pouze k zhášení – tedy ztrátě intenzity světla, ale dochází i k dalšímu efektu, kterým je posun maxima emise luminoforu. Tento jev je způsoben posuvem Fermiho meze a hladin v energetickém pásu.

Je velmi těžké určovat teplotu na luminoforu, protože jde o lokální teplotu v místě osvitu, která rychle klesá v ostatních částech luminoforu. Z tohoto důvodu lze jen velmi špatně měřit teplotu bezkontaktně natož kontaktně, protože se luminoforu v místě osvitu nesmí nic dotýkat. Pro měření teploty se u luminoforů využívá měření výše zmíněného posuvu emisního píku, který je na teplotě jasně závislý, jak je vidět na Obrázku 23. [51]



Obrázek 23: Posun emisního píku YAG: Ce³⁺ v závislosti na teplotě. [51]

Při vyšších provozních teplotách luminoforu je změna emisního píku tak výrazná, že je možné z parametru FWHM (*full width at half maxima*) určit teplotu luminoforu s přesností na jednotky °C a je tedy primárním typem určování provozní teploty luminoforu. [51]

3 Experimentální část

3.1 Harmonogram a výroba vzorků

Na začátku diplomové práce byl rozvržen a připraven harmonogram všech prací a úkolů. V následujícím Ganttově diagramu je vidět vytvořený časový rozvrh celé diplomové práce.



Obrázek 24: Ganttův diagram diplomové práce.

Na Obrázku 24 je vidět postupný sled jednotlivých úkolů, jež byly řešeny v rámci diplomové práce. Nejprve byly nadefinovány vzorky, které byly v rámci diplomové práce charakterizovány. Vybrané vzorky byly poté zadány do výroby ve firmě Crytur, spol. s r.o. Výroba vzorků trvala déle, než bylo očekáváno, což způsobilo zpoždění všech následujících kroků.



Obrázek 25: Procesní diagram laserem excitovaných luminoforů.

Proměřované vzorky byly vyrobeny z monokrystalického luminoforu. Nejprve byl monokrystal nařezán na wafery. Poté, co byly wafery nařezány, došlo k jejich temperaci. Následovalo opracování waferu na požadovanou tloušťku. Z jedné strany se wafery brousily, z druhé leštily. Po opracování waferů byly jednotlivé wafery nařezány na požadované destičky o dané velikosti a tloušťce (3x3 mm pro účely diplomové práce) a následně došlo k texturaci broušeného povrchu viz Obrázek 26. Po řezání a texturaci se luminofor nechal vyvařit v kyselině dusičné, následně došlo k čištění v IPA a poté se nechala napařit odrazivá vrstva na leštěnou stranu luminoforu. Závěrečným krokem procesu bylo pájení luminoforu na měděný chladič s pozlacenou ploškou pro dobrý kontakt pájecí pasty.



Obrázek 26: Rozřezaný wafer: vlevo – sken, vpravo – modrý kanál skenu, ve kterém se zobrazí šlíra uvnitř krystalu.

Výroba vzorků nicméně zabrala déle, než bylo plánováno – z původních 14 týdnů se výroba protáhla na 28 týdnů. Vzhledem k tomu, že vzorky byly klíčovým požadavkem pro analýzu, tak došlo ke zpoždění celé experimentální části. V harmonogramu bylo počítáno s určitou časovou rezervou, jež toto neočekáváné zdržení vykryla. Po vyrobení vzorků došlo k jejich proměření za definovaného optického uspořádání, které je popsáno v následující kapitole. Po proměření byla vyhodnocena naměřená data ze všech sad. Výsledky byly shrnuty v kapitole 4 – Výsledky.

3.2 Sestavení měřicí soustavy



Obrázek 27: Sestavená měřicí soustava určená k měření světelných a výkonových charakteristik.

Na Obrázku 27 je vidět měřicí sestava pro vyhodnocování spektroskopických veličin. Zprava je laserová dioda *LD* Osram PLPT9 450D_E A01 se zabudovanou soustavou čoček, irisová clona *IC*, a kolimační čočka *L1*. Následně svazek prochází dvěma ND filtry (ND 1,0 a ND 1,3) *F1* a *F2* pro snížení celkové dopadající intenzity. Po zeslabení intenzity paprsek vstupuje do tubusu s fokusační čočkou *L2* a následně prochází 2" integrační koulí Thorlabs IS236A-4 *IS* a dopadá na vzorek *H*, který je skloněn pod 8°. Na vzorku dochází ke generaci žlutého světla a skládání s modrým do výsledného bílého. Většina světla vstupuje do integrační koule, kde dochází k promíchání světla a odvedení optickým vláknem do spektroskopu AvaSpec-ULS2048L StarLine *SM*. Na závěr dochází ke zpracování v PC v softwaru AvaSoft.



Obrázek 28: Detailní schéma integrační koule.

Na obrázku výše je schematické znázornění vnitřní části integrační koule. Z levé strany vstupuje paprsek modrého světla z LD (1). Světlo dopadá na vzorek, který je oproti ose paprsku skloněný pod úhlem 8° (2). Sklon je do měřicí sestavy zaveden kvůli odrazu modrého paprsku. Pokud by totiž nebyl vzorek nakloněn, tak by velká část modré složky byla odražena vstupním otvorem ven a došlo by k velkému zkreslení světelných parametrů, jako jsou CIELUV, intenzita a další. Měřicí soustava je sestavena tak, aby sbírala světelný kužel o úhlu 120° (3). Zde je tedy vidět, že světlo, které vychází pod větším úhlem, než je 60° od osy, bude ztraceno. Zároveň dochází ke ztrátám světla, jež vychází ze stran luminoforu (4). Uvnitř integrační koule je kolmo na vstupní otvor a otvor pro vzorek umístěn vstup pro optické vlákno o průměru 200 μm.

3.2.1 Podmínky měření

Měření na optické soustavě probíhalo za následujících podmínek:

- V optické soustavě byly vloženy oba šedé filtry (ND 1,0 optická hustota 1,0 a ND 1,3 – optická hustota 1,3)
- Laserová dioda byla ponechána 45 min vytemperovat při nejnižším výkonu (U=4,60 V, I=0,480 A) – dochází k ustálení výměny tepla mezi okolím a chladičem LD, a tudíž k stabilizaci vyzařované vlnové délky
- Použito optické vlákno s 200 μm jádrem z polyimidu s numerickou aperturou 0,22

U použité modré laserové diody (B-LD) byla proměřena voltampérová charakteristika, závislost optického výkonu na příkonu a optického výkonu na proudu.



Graf 3: Závislost optického výkonu laserové diody B-LD o výkonu 1,2 W na procházejícím proudu I.



Graf 4: Teplotní závislost maxima emise B-LD v provozním rozsahu teplot.

Během měření byly použity dva senzory výkonu laseru:

Ophir L40(150)A-LP1-V2

Polovodičový senzor pro měření výkonů od 100 mW do 150 W. Využitý pro charakterizaci použité laserové diody.

Ophir PD300R-3W

Polovodičový senzor pro měření výkonů od 5 nW do 3 W. Využitý pro měření reálného dopadajícího výkonu svazku z B-LD po průchodu optickou soustavou. V základním uspořádání sestavy s výkonem diody nastaveným na nejnižší hodnotu včetně obou optických filtrů procházelo soustavou 1,204 mW.

3.2.2 Kalibrace měřicí sestavy

Kalibrace sestavené měřicí soustavy byla provedena pomocí kalibračního zdroje AvaLight-HAL-CAL-ISP50 pro viditelnou a blízkou infračervenou oblast. Kromě této kalibrace bylo ještě provedeno ověření na komerčně dostupné bílé LED ALUSTAR-G2-120-SW757-1A-54.

3.3 Vzorky

3.3.1 Monokrystalické vzorky

V následující tabulce je seznam všech vzorků, které byly charakterizovány. Celkově se studovalo 7 parametrů jejichž vliv je vyhodnocen v kapitole 4. Od každé sady bylo

vyrobeno 6 vzorků, ze kterých byl případně vyřazen neshodný kus (převážně kvůli špatnému procesu pájení). Jednotlivé vzorky byly zařazeny do sad a skupin v číselném značení X.Y_Z, kde X označuje skupinu, Y sadu a Z písmenné označení vzorků.

Skupina	Zkoumaný parametr
1	Povrch
2	Chladič
3	Laserový svazek
4	Absorpční koeficient
5	Tloušťka
6	Materiál
7	Čištění

Tabulka 2: Seznam testovaných parametrů a jejich přiřazení do skupin.

Sada	Povrch	Chladič	Dop. svazek [mm²]*	Tloušťka [µm]	A. K. [cm ⁻¹]**	Materiál	Čištění
1.1	G	Тур А	0,014	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
1.2	Т0	Тур А	0,014	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
1.3	T1	Тур А	0,014	150 ± 5	50 ± 5 62 YAG:Ce ³⁺		Vývar, UTZ
2.1	T1	Тур А	0,014	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
2.2	T1	Тур В	0,014	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
2.3	T1	Тур С	0,014	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
3.1	G	Тур А	1,4	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
3.2	Т0	Тур А	1,4	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
3.3	T1	Тур А	1,4	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
3.4	T1	Тур В	1,4	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
3.5	T1	Тур С	1,4	150 ± 5	62	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
4.1	T1	Тур С	0,014	290 ± 5	46	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
4.2	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	47	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
4.3	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	47	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
4.4	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
4.5	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	55	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
5.1	T1	Тур С	0,014	150 ± 5	50	LuAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
5.2	T1	Тур С	0,014	200 ± 5	50	LuAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
5.3	T1	Тур С	0,014	250 ± 5	50	LuAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
5.4	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	LuAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
5.5	T1	Тур С	0,014	500 ± 5	50	LuAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
5.6	T1	Тур С	0,014	1000 ± 5	50	LuAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
6.1	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
6.2	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	LuAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
6.3	T1	Тур С	0,014	245 ± 5	62	GdYAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ
7.1	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	YAG:Ce ³⁺	UTZ
7.2	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	YAG:Ce ³⁺	Žádné
7.3	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	YAG:Ce ³⁺	Vývar
7.4	T1	Тур С	0,014	300 ± 5	50	YAG:Ce ³⁺	Vývar, UTZ

Tabulka 3: Seznam připravených a měřených monokrystalických vzorků.

*Velikost plochy laserového svazku změřena na mikroskopu podle stopy laseru na fotocitlivém papíru relativní chyba \pm 50 %.

** Chyba určení A.K. je cca 10 %, kvůli kumulativním chybám u určování obsahu iontů Ce^{3+} v monokrystalu z taveniny.

3.3.2 Polykrystalické vzorky

Pro porovnání s monokrystalickými vzorky byly také do porovnání zařazeny polykrystalické vzorky ve formě leštěných polokoulí. Tyto vzorky byly připravovány pomocí kapkové metody – z laserem nataveného materiálu se nechá ukápnout kapička, která se při pádu chladí. Rychlost chlazení je korigována a na základě této rychlosti chlazení se v kuličce stihnou vytvořit různě velká krystalická zrna.

Materiálem, ze kterého je polykrystalická keramika vyrobena je mix $YAG:Ce^{3+} + Al_2O_3$. Přidáním korundu do taveniny se zvýší tepelná vodivost, která je u vysokovýkonných aplikací kritickým bodem.

Vzorek	Povrch	Poloměr [µm]	Abs. Koef.	Materiál	Velikost zrn
Keramika_1	Leštěný	700 ± 5	>100	$YAG:Ce^{3+} + Al_2O_3$	Nízká
Keramika_2	Leštěný	700 ± 5	>100	$YAG:Ce^{3+} + Al_2O_3$	Střední
Keramika_3	Leštěný	700 ± 5	>100	$YAG:Ce^{3+} + Al_2O_3$	Vysoká

Tabulka 4: Seznam polykrystalických vzorků.

Vzorky byly poskytnuty dodavatelem, který nezpřístupnil celý svůj výrobní proces. Z tohoto důvodu je rychlost chlazení a velikost zrn výrobním tajemstvím.

3.4 Opakovatelnost měření sestavy

Na vzorku 4.1.A byla provedena opakovatelnost měření. Daný vzorek byl změřen 20× a byla určena směrodatná odchylka u hlavních zkoumaných parametrů. Těmito parametry jsou intenzita modrého a žlutého píku, jejich poloha a celkový světelný tok. Měřený vzorek byl mezi jednotlivými měřeními ze sestavy úplně vyndán a opět přichycen tak, aby byly zaručeny nezkreslené výsledky. Odchylky u jednotlivých parametrů jsou uvedeny v tabulce níže.

	Max B píku [nm]	Max. int. B píku [µW/cm²/nm]	Max Y píku [nm]	Max. int. Y píku [μW/cm²/nm]	Světelný tok [lm]
Průměr	445,1	66	535	2,18	0,156
Odchylka	0,3	5	3	0,04	0,002
Rel. odchylka	0,1 %	8 %	1 %	2 %	2 %

Tabulka 5: Porovnání hodnot opakovatelnosti měřených na vzorku 4.1.A.

3.5 Zkoumané parametry

Bylo vybráno sedm parametrů, jež by dle literatury mohly mít největší vliv na výsledné parametry světla. Jedná se o světelné parametry jako jsou barevné souřadnice nebo výkonové parametry jako je celková či částečná intenzita (ve žluté oblasti spektra). Veškeré vstupující a vystupující parametry procesu jsou popsány v procesním diagramu viz Obrázek 33.

Úpravy povrchu

Broušený povrch – G

Vzorky broušené brusivem B₄C 400 se střední hrubostí zrn 8-32 μ m. Povrchová charakteristika Rq = 945 ± 190 nm.

<u>Mělce texturovaný povrch – T₀</u>

Na povrchu vzorku proběhla liniová ablace pikosekundovým laserem ve formě ortogonální mřížky s průměrnou roztečí $20 \pm 5 \mu m$, průměrnou hloubkou 5 μm a šířkou drážky 10 μm .

<u>Texturovaný povrch – T_1 </u>

Na povrchu vzorku proběhla liniová ablace pikosekundovým laserem ve formě ortogonální mřížky s průměrnou roztečí $20 \pm 5 \mu m$, průměrnou hloubkou 15 μm a šířkou drážky 10 μm .

Geometrie chladiče

Chladičem je tenká měděná deska o rozměrech 15 x 15 x 1 mm s nanesenou ENIG vrstvou a dodatečným zlacením středové plochy, které umožňuje dobré spojení pomocí pájecí pasty.

<u>Typ A</u>

Středová zlacená plocha s rozměry odpovídajícími luminoforu – 3 x 3 mm. Toto uspořádání neumožňuje rozlévání pájecí pasty mimo kontakt chladič-luminofor. Důvodem je rozdílná přilnavost pájky ke zlacené a černé ochranné vrstvě.

<u>Typ B</u>

Středová zlacená plocha s rozměry většími, než je luminofor – 5 x 5 mm. Toto uspořádání umožňuje mírné "rozlití" pájecí pasty do okolí luminoforu a má za následek větší "rozlití" pájky, a tedy menší vzlínání po stranách luminoforu.

<u>Typ C</u>

Středová zlacená plocha s rozměry odpovídajícími luminoforu – 3,1 x 3,1 mm se 100μm zapuštěním a rohovými částmi pro odtok pojiva. Navíc jsou na chladič přidány kontakty pro připájení NTC/PTC k detekci teploty. Tento chladič byl navrhnut ze dvou důvodů. Prvním z nich je vystředění luminoforu, které je u ostatních uspořádání procesním problémem. V průběhu procesu pájení, když se pájka přetaví, dochází k rotaci a skluzu luminoforu. S chladičem typu C by se těmto problémům mělo předejít. Druhým důvodem, kvůli kterému by toto uspořádání mohlo být zajímavé, je "ponoření" luminoforu do pájky, což by mohlo mít za důsledek odraz větší části záření kvůli změně úhlu totálního odrazu.



Obrázek 29: Zleva – chladič typ A, typ B a typ C.



Obrázek 30: Zleva – napájené vzorky ze sad 1.3, 2.2 a 2.3.

Velikost laserového svazku

Fokusovaný svazek

Největší fokusace, které se dalo s použitým optickým uspořádáním opakovaně dosáhnout. Velikost spotu je 0,014 mm² s rozměry 0,14 x 0,1 mm. Tento rozměr je dán konstrukcí laserové diody, která má obdélníkový půdorys.

Defokusovaný svazek

Svazek rozfokusovaný tak, aby pokrýval znatelnou část plochy luminoforu, aniž by docházelo ke ztrátě modrého světla na optických komponentách nebo riziku svitu mimo luminofor. Velikost spotu je 1,4 mm² s rozměry 1,4 x 1,0 mm.

Absorpční koeficient

Absorpční koeficient je jednou z vlastností materiálu určujících výsledné CIE souřadnice světelného modulu. Vzhledem k tomu, kolik parametrů vstupuje do procesu růstu krystalu, je velmi těžké přesně určit konkrétní hodnotu A.K. u konkrétního waferu. Tato nejistota je způsobena závislostí mezi obsahem iontů Ce³⁺ v tavenině a obsahem iontů Ce³⁺ v monokrystalu, která je určena pouze empiricky. Dalším vlivem je segregační koeficient zmiňovaný v teoretické části, jenž dále ztěžuje přesné určení A.K. napříč krystalem. Na následujícím grafu je vidět empiricky získaná závislost mezi A.K. YAG:Ce³⁺ monokrystalu a obsahem iontů Ce³⁺ v tavenině tohoto monokrystalu.



Graf 5: Empiricky získaná křivka závislosti absorpčního koeficientu monokrystalu na obsahu iontů Ce³⁺ v tavenině (křivka reprezentuje závislost nikoliv konkrétní naměřené hodnoty).

Tloušťka

Tloušťka je úzce svázána s F-číslem a absorpčním koeficientem. Běžná tloušťka pro luminofory bývá kolem 250 μm. Zkoumaný rozsah byl zvolen v rozmezí mezi 150 až 780 μm.

Materiál

YAG:Ce³⁺

Nejběžněji používaný materiál pro W-LED (bílá LED). Maximum emise má na 535 nm. V kombinaci s modrou LED/LD (λ=445 nm) lze dosáhnout studené bílé barvy v oblasti 6000–7000 K s nižším CRI.

LuAG:Ce³⁺

Zelený monokrystal s maximem emise na 510 nm. V kombinaci s modrou LED/LD (λ =445 nm) se používá pro úplnou konverzi nebo v kombinaci s červeným fosforem.

GdYAG:Ce³⁺

Žluto-oranžový dvousložkový krystal s maximem emise v oblasti 540–560 nm, dle molárního zastoupení gadolinia v krystalu. V kombinaci s modrou LED/LD (λ =445 nm) lze dosáhnout bílé barvy v oblasti od 5000–7000 K s vyšším CRI.

Tabulka 6: Přehled konkrétních hodnot hlavních vlastností monokrystalických materiálů použitých v diplomové práci.

Vlastnosti		Jednotka	LuAG:Ce ³⁺	YAG:Ce ³⁺	GdYAG:Ce ³⁺
Topolná vodivost	T = 25 °C	W/m∙K	10,3	11,5	7,7
	T = 100 °C	W/m∙K	7,2	7,5	5,4
Vnitřní kvantová účinnost		-	0,96	0,94	0,93
Index Jomu	@ 450 nm	-	1,87	1,85	1,84
index ionid	@ 550 nm	-	1,84	1,83	1,83
Maximum emise		nm	510	535	545
Vlnová délka maximáln	í absorpce	nm	448	458	459
Absorpční rozsah	90 %	nm	441–454	450–466	451–467
Absorpění kosfisiont	Typický	cm ⁻¹	30–40	50–60	50–60
Absorpcin koencient	Maximální	cm ⁻¹	~60	~60	~80
Vnitřní tepelné ztráty (Stokesův posuv)	450 nm		17 %	21 %	22 %

Další informace o materiálech jsou uvedeny v teoretické části v kapitole 2.2.1.

Čištění

Během procesu jsou vzorky několikrát čištěny. V této práci jsou zkoumány vlivy dvou posledních čištění celého procesu. Jde o čištění v nitrační směsi za studena (1 hodina) po texturaci vzorků a čištění v IPA v ultrazvuku po procesu pájení (15 minut).

Po texturaci vzorků zbývají na povrchu luminoforu částice krystalu po řezu laserem. Tyto "úlomky" na povrchu mohou být jak žádoucí, tak i nežádoucí. Pokud dojde k vyčištění v nitrační směsi, dojde k jejich odstranění a zároveň naleptání dalších porušených částí na povrchu luminoforu. Pokud k čištění naopak nedojde, zbylé částice na povrchu zůstanou, ale zároveň nedojde k dodatečnému porušení struktury kyselinou. Je nutné porovnat, jestli některý z výše zmíněných postupů bude mít vliv na optické vlastnosti vzorků. Na snímcích ze SEM níže je vidět porovnání obou povrchů včetně pravidelné texturace.



Obrázek 31: Snímek luminoforu po texturaci bez čištění v nitrační směsi na SEM (SE vlevo, CL vpravo).



Obrázek 32: Snímek luminoforu po texturaci včetně čištění v nitrační směsi na SEM (SE vlevo, CL vpravo).

Druhým zajímavým bodem je čištění v ultrazvuku po pájení. Na povrch vzorků během pájení vzlíná pojivo pájecí pasty, které se na povrchu usadí. Otázkou je, jestli toto "znečištění" má nějaký vliv na výsledné světelné charakteristiky. Pokud by došlo ke zjištění, že nemá, tak lze ušetřit jeden procesní krok a tím zlevnit a zrychlit výrobu.

Obrázek 33 znázorňuje zjednodušený procesní diagram, který shrnuje všechny vstupující a vystupující parametry pc-LD osvětlení. Tučně jsou označeny vstupující parametry jejichž vliv tato práce zkoumá. Částečně se tato práce zabývá i ostatními uvedenými parametry, nicméně nejsou hlavním předmětem zkoumání a jsou uvedeny pouze pro úplnost a přehlednost procesu.



Obrázek 33: Procesní diagram pc-LD znázorňující všechny vstupující a vystupující parametry.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Chladiče a povrchová úprava luminoforů

Při pájení vzorků na chladiče často docházelo ke zmiňovanému protočení nebo skluzu luminoforů (výtěžnost cca 70 %), pokud se použily chladiče typu A nebo B. Při pájení luminoforů na chladiče typu C (které byly navrženy na začátku diplomové práce) došlo k výraznému zvýšení výtěžnosti procesu pájení (>95 %), protože po zapuštění se luminofory nemají kam pohnout.

V první fázi diplomové práce se porovnávaly jednotlivé typy chladičů a povrchová úprava vzorků. Na základě výsledků se zvolil další postup.



Graf 6: Porovnání intenzity mezi vzorky s proměnným povrchem (Skupina 1), vzorky s různými chladiči (Skupina 2) a porovnání různé fokusace laserového svazku (Skupina 3).

Pozn.: kosočtverec značí průměr, střední vodorovná čára medián, spodní a vrchní box určují první a třetí kvartil a vousy značí minimální a maximální naměřenou hodnotu.

Sada	Max B píku [nm]	Max. int. B píku [μW/cm²/nm]	Max Y píku [nm]	Max. int. Υ píku [μW/cm²/nm]	FWHM žlutá část [nm]	Světelný tok [lm]
1.1.	445,4 ± 0,6	119 ± 4	533 ± 1	2,49 ± 0,06	112,7 ± 0,6	0,180 ± 0,004
1.2.	445,4 ± 0,6	153 ± 10	533 ± 1	2,52 ± 0,05	112,2 ± 0,4	0,183 ± 0,004
1.3.	445,6 ± 0,6	140 ± 12	535 ± 2	2,57 ± 0,14	112,2 ± 0,5	0,187 ± 0,009
2.2.	445,4 ± 0,6	142 ± 12	534 ± 3	2,54 ± 0,10	112,2 ± 0,6	0,185 ± 0,007
2.3.	445,8 ± 0,6	146 ± 10	534 ± 1	2,59 ± 0,19	112,2 ± 0,3	0,188 ± 0,012
3.1.	445,4 ± 0,6	117 ± 4	534 ± 2	2,43 ± 0,04	112,2 ± 0,4	0,176 ± 0,003
3.2.	445,4 ± 0,6	157 ± 4	534 ± 2	2,42 ± 0,03	111,6 ± 0,9	0,177 ± 0,002
3.3.	445,4 ± 0,6	152 ± 6	534 ± 2	2,46 ± 0,09	111,6 ± 0,8	0,180 ± 0,006
3.4.	445,4 ± 0,6	150 ± 8	534 ± 2	2,46 ± 0,07	111,6 ± 1,0	0,180 ± 0,004
3.5.	445,4 ± 0,6	151 ± 7	534 ± 2	2,47 ± 0,08	112,7 ± 0,7	0,181 ± 0,005

Tabulka 7: Spektrální hodnoty skupin 1–3.

Graf 6 znázorňuje porovnání intenzit z naměřených sad. Jde o krabicový graf z 10–12 měření (v každé sadě je 5–6 vzorků z nichž byl každý změřen dvakrát) s vyznačeným průměrem, mediánem, 1.–3. kvartilem a minimálních a maximálních hodnot. Naměřené hodnoty světelného toku byly získány z programu AvaSoft při měření světelného toku posbíraného integrační koulí.

V grafu se nacházejí tři důležité části. V levé části je vidět porovnání první skupiny – úprava povrchu. Jde o vzorky z jednoho waferu, které mají shodné všechny vlastnosti (tloušťka 150 µm, YAG:Ce³⁺, A.K.) kromě povrchové úpravy. Při bližším porovnání sady 1.1. (broušený povrch), sady 1.2. (mělce texturovaný povrch) a sady 1.3. (texturovaný povrch) je vidět jasná stoupající tendence světelného toku. Tento jev je přisuzován lepšímu vyvazování světla, jenž je způsobeno strukturací povrchu. Na druhou stranu je vidět, že strukturace povrchu zvyšuje rozptyl.

Ve střední části je vidět porovnání mezi různými chladiči. V této skupině se porovnávaly chladiče typu A (sada 1.3), typu B (sada 2.2.), typu C (sada 2.3.), přičemž u všech byly použity 150 µm YAG:Ce³⁺ s texturovaným povrchem. U porovnání chladičů je vidět, že se intenzita již tolik neliší jako při změně povrchu, a lze říci, že je získaný světelný tok srovnatelný u všech tří typů chladičů. Důležitým faktem je, že světelná účinnost u chladiče typu C nepoklesla a je tedy vhodné jej použít kvůli vyšší výtěžnosti procesu.

V pravé části grafu je vidět porovnání třetí skupiny. Ve třetí skupině došlo k porovnání mezi fokusovaným svazkem, který byl využit ve skupinách 1 & 2, který má stopu 0,01 mm² a rozfokusovaným svazkem se stopou 1,4 mm², jenž byl použit ve skupině 3. Jednotlivé sady ze třetí skupiny odpovídají postupně sadám 1.1.–2.3. Jediným rozdílem je zmíněná fokusace svazku. Výsledky ukazují, že se potvrzuje tendence z prvních dvou skupin a zároveň je vidět, že u roztáhnutého svazku dochází k mírné ztrátě světelného toku.



Graf 7: Porovnání intenzity žluté části spektra – skupiny 1 až 3.



Graf 8: Porovnání intenzity modré části spektra – skupiny 1 až 3.

Graf 7 potvrzuje výsledky intenzit a zároveň ukazuje na fakt, že rozdíl intenzity je způsoben změnou konvertovaného světla, nikoliv přebytečným modrým světlem, jak ukazuje Graf 8, kde jsou hodnoty intenzit modrého světla na stejné úrovni. Vykreslená data uvedená v Grafu 7 a Grafu 8 jsou mírně zkreslující, kvůli velkým rozdílům v měřítku.

Roli hraje integrální součet obou složek. V obou grafech je uvedena i sada 4.4., která slouží jako referenční sada napříč celou prací.

Z výše uvedených výsledků byl zvolen následující postup. Ve všech dalších sadách bylo využito vzorků s texturovaným povrchem a chladičů typu C, protože jednak texturace v rámci povrchových úprav a jednak chladič se zahloubením v rámci všech chladičů vykazovaly nejlepší světelné (a zároveň i procesní) vlastnosti.

4.2 Tloušťka a absorpční koeficient

Dalším parametrem, který byl zcharakterizován je tloušťka luminoforu. Ve skupině 5 byl zpracován materiál LuAG:Ce³⁺ v rozmezí tlouštěk od 150 do 780 µm. Při přípravě 150 µm vzorků bohužel došlo k jejich popraskání a tudíž vyřazení. Graf 9 ukazuje porovnání mezi zbylými sadami vzorků.

Z této analýzy lze vypozorovat závislost světelného toku na tloušťce, která je vynesena v Grafu 9 z nějž vyplývá, že světelný tok je na tloušťce závislý lineárně. Tento efekt se dá vysvětlit tím, že i přes texturaci povrchu, která zlepšuje vyvazování světla generovaného uvnitř luminoforu, stále dochází k významnému odvodu světla z bočních stěn luminoforu. Kvůli tomuto efektu je tedy vidět, že intenzita konvertovaného světla, které vystupuje čelní stěnou luminoforu se zvyšující se tloušťkou luminoforu klesá.



Graf 9: Porovnání světelného toku mezi sadami 5. skupiny u materiálu LuAG:Ce³⁺ a vykreslení závislosti světelného toku na tloušťce.

Sada	Max B píku [nm]	Max. int. B píku [μW/cm²/nm]	Max Y píku [nm]	Max. int. Υ píku [μW/cm²/nm]	FWHM žlutá část [nm]	Světelný tok [lm]
5.2.	445,9 ± 0,6	101 ± 8	508 ± 1	3,16 ± 0,10	99,0 ± 0,2	0,193 ± 0,005
5.3.	445,4 ± 0,6	54 ± 8	509 ± 2	2,93 ± 0,10	99,6 ± 0,6	0,179 ± 0,006
5.4.	445,9 ± 0,6	66 ± 9	508 ± 2	2,81 ± 0,09	99,0 ± 0,5	0,172 ± 0,002
5.5.	445,9 ± 0,6	67 ± 7	508 ± 2	2,27 ± 0,07	99,0 ± 0,6	0,140 ± 0,004
5.6.	445,9 ± 0,6	71 ± 7	507 ± 2	1,88 ± 0,06	98,4 ± 0,4	0,116 ± 0,003

Tabulka 8: Naměřené spektrální hodnoty skupiny 5.

Při bližším prozkoumání spekter těchto vzorků je vidět, že žlutá složka spektra klesá, tak jak bylo očekáváno již ze závislosti světelného toku. Oproti tomu modrá složka klesá pouze u prvních dvou vzorků a pak se ustálí na konstantní hodnotě a dále neklesá. Tento fakt nelze vysvětlit zmiňovaným efektem u konvertovaného záření vyzařovaného bočními stěnami, protože jednak nedojde k takovému rozptylu modrého světla na povrchu luminoforu, aby došlo k vyvazování modrého světla bočními stěnami, a také by u tlustších vzorků mělo dojít k úplné absorpci. Možné vysvětlení pro tento jev je odraz excitačního světla na rozhraní vzduch-luminofor, které se v systému bude nacházet vždy, pokud na rozhraní nebude antireflexní (AR) vrstva. Jelikož nejde o dokonale rovný povrch nejde přímo aplikovat Fresnelovy rovnice pro odraz, nicméně vzhledem k tomu, že je vzorek umístěn před integrační koulí, tak dojde ke sběru většiny rozptýleného odraženého světla od drsného (strukturovaného) povrchu, a proto nelze tuto skutečnost podložit teoretickým výpočtem, nicméně spektrální grafy naznačují, že zbytkové modré světlo odpovídá odraženému modrému světlu na vstupní ploše luminoforu.

Pokud je zároveň vzato v potaz, že pík samotné B-LD bez luminoforu má intenzitu 1030 μ W/nm a zbytkové modré světlo ze skupiny 5 se ustálí na průměrné hodnotě 70 μ W/nm, pak lze toto odražené světlo procentuálně vyjádřit jako odraz 6,8 % @ 445 nm. Hodnota reflektance z Fresnelových rovnic pro LuAG pro úhel 0° na dokonale rovném povrchu je 8,7 %. Při porovnání těchto dvou hodnot lze říci, že hodnota, na které se ustálila intenzita modrého světla, je pravděpodobně odraz na čelní stěně luminoforu, protože se na strukturovaném povrchu část světla dostane mezi strukturu a při vícenásobném odrazu dojde k jeho pohlcení nebo od struktury dojde k odrazu pod tak velkým úhlem, že světlo dopadne mimo integrační kouli.



Graf 10: Porovnání spekter LuAG: Ce³⁺ v závislosti na jeho tloušťce (detail žluté části spektra).



Graf 11: Porovnání spekter LuAG:Ce³⁺ v závislosti na jeho tloušťce (detail modré části spektra).

Oproti tloušťce (skupina 5) není míra přesnosti určení A.K. (skupina 4) příliš vysoká, jak již bylo zmíněno v experimentální části. Proto se kromě výpočtu hodnot A.K. provedlo i relativní porovnání vzorků na skeneru Canon CanoScan 9000F Mark II. Skener rovnoměrně prosvěcuje vzorky bílým světlem, což dává informaci o celém spektru. Pokud se ovšem zobrazí pouze informace z modrého kanálu, tak se dá zobrazit šlíra v daném waferu a zároveň se z prošlé intenzity světla dá určit kolik se ho v daném waferu absorbovalo. Při relativním porovnání vzorků ze čtvrté skupiny (proměnný A.K., konstantní tloušťka) byla provedena analýza obrazu, ze kterého se na škále od 0-65536 určila hodnota každého pixelu získaného obrazu ve vysokém rozlišení a následně byl vynesen jejich histogram. Porovnání takto získaných dat je uvedeno v Grafu 12. Dle vypočtených hodnot absorpčního koeficientu měla být tendence sad 4.1.–4.5. stoupající

(viz Tabulka 6). Jak je ovšem vidět, tak podle hodnot získaných na skeneru je A.K. rozdělen jinak. Získané hodnoty ze skeneru jsou pouze relativní, absolutní rozdíly mezi sadami nejsou směrodatné.



Graf 12: Porovnání relativního absorpčního koeficientu získaného obrazovou analýzou v závislosti na barevných souřadnicích a světelném toku.

Maximální pík reprezentuje nejčastější hodnotu získanou z histogramu každého waferu. Relevantnější by měla být hodnota centroidu, která lépe reprezentuje nerovnoměrnosti tloušťky způsobené texturací či klínem waferu. Rozdělení A.K. získané ze skeneru odpovídá naměřeným hodnotám CIELUV souřadnic (opět získané z programu AvaSoft při měření na integrační kouli), konkrétně hodnotě CIE_v', jejíž změna je nejvíce markantní a je dána poměrem konvertovaného a excitačního světla. Na druhou stranu je vidět, že světelný výkon se změnou A.K. nekoreluje. To může být dáno například tím, že 300 µm vzorky jsou příliš tlusté a veškeré modré světlo se v nich absorbuje. Pokud bychom se přiblížili kritické tloušťce luminoforů, kde se přestává absorbovat všechno světlo, tak by změna absorpčního koeficientu měla mít za důsledek i vyšší změnu světelného toku. Tento fakt se ovšem musí ověřit a bude se zkoumat po dokončení této práce.

Kromě změny A.K. byl ještě vyhodnocen vliv čištění na vzorcích ze sady 4.4. Sady ze skupiny 7 reprezentují různě vynechané kroky čištění – popořadě je to vynechaná nitrační směs (7.1.), žádné čištění (7.2.) a vynechaný ultrazvuk po pájení (7.3). Z výsledných hodnot světelného toku je patrné, že oba kroky čištění jsou nezbytné pro zachování

současné úrovně světelného toku. Při porovnání obou kroků je zřejmé, že čištění v ultrazvuku je důležitější než čištění v nitrační směsi, protože bez něj vzorky ztrácejí světelný tok výrazněji.



Graf 13: Porovnání světelného toku v závislosti na A.K. a čištění vzorků u materiálu YAG: Ce³⁺.

Sada	Max B píku [nm]	Max. int. B píku [μW/cm²/nm]	Max Y píku [nm]	Max. int. Υ píku [μW/cm²/nm]	FWHM žlutá část [nm]	Světelný tok [lm]
4.1.	445,9 ± 0,6	76 ± 6	533 ± 2	2,28 ± 0,07	113,3 ± 0,9	0,164 ± 0,005
4.2.	445,9 ± 0,6	85 ± 14	536 ± 2	2,28 ± 0,11	113,3 ± 0,6	0,165 ± 0,007
4.3.	445,9 ± 0,6	73 ± 7	536 ± 2	2,34 ± 0,05	112,7 ± 0,6	0,169 ± 0,003
4.4.	445,9 ± 0,6	73 ± 9	535 ± 2	2,38 ± 0,09	112,7 ± 0,7	0,173 ± 0,002
4.5.	445,9 ± 0,6	91 ± 16	535 ± 2	2,25 ± 0,10	112,2 ± 0,7	0,164 ± 0,006
7.1.	445,9 ± 0,6	88 ± 9	535 ± 3	2,24 ± 0,04	112,2 ± 0,3	0,162 ± 0,004
7.2.	445,9 ± 0,6	78 ± 10	533 ± 2	1,89 ± 0,07	113,3 ± 0,7	0,136 ± 0,004
7.3.	445,9 ± 0,6	73 ± 4	535 ± 3	1,97 ± 0,03	113,3 ± 0,5	0,142 ± 0,002

Tabulka 9: Naměřené spektrální hodnoty skupin 4 a 7.

4.3 Materiály a formy luminoforů

V Grafu 14 je uvedeno porovnání mezi jednotlivými materiály a zároveň porovnání mezi monokrystalickým řešením a polykrystalickým řešením. Pro ekvivalentní porovnání je nutné porovnávat vzorky se stejnou tloušťkou kvůli závislosti světelného toku na tloušťce popsaném v minulé kapitole. Jako referenční materiál byl zvolen LuAG:Ce³⁺, u kterého byly proměřeny vzorky s různou tloušťkou (sady 5.3. – 250 µm a 5.4. – 300 µm), se kterým byly srovnány materiály YAG:Ce³⁺ (sada 4.3. – 300 µm) a GdYAG:Ce³⁺ (sada 6.3. – 245 µm). Při porovnání světelného toku jednotlivých sad v Grafu 14 je vidět, že LuAG:Ce³⁺ má větší světelný tok vůči YAG:Ce³⁺ i GdYAG:Ce³⁺. Ze skupiny 4 byl jako zástupce vzorků YAG:Ce³⁺ vybrána sada 4.3., jejíž světelný tok se nejvíc blíží průměru skupiny 4.

Celkový světelný tok je závislý na několika parametrech. Pokud vezmeme v úvahu, že již prozkoumané parametry jsou u tohoto porovnání konstantní (chladič, úprava povrchu, tloušťka) pak jako proměnné zbývají excitační a emisní píky materiálu. Překryv emisního píku (čáry) B-LD určuje kolik (a jak rychle) modrého světla se konvertuje na žluté (zelené) a emisní pík určuje energetickou distribuci konvertovaného světla, a tudíž snímanou intenzitu světla integrační koulí, jenž se přepočítá na světelný tok. Obě tato spektra byla proměřena pro všechny proměřované materiály a jsou uvedena v teoretické části v kapitole 2.2.4. Na základě těchto spekter lze usoudit, že podle vzdálenosti excitačního a emisního píku dojde ke ztrátě energie fotonu kvůli Stokesovu posuvu, a to tím víc, čím jsou od sebe tyto píky vzdáleny. Rozdíl energií těchto fotonů se transformuje na teplo. Tento fakt je vidět i na vyhodnocených datech LuAG:Ce³⁺, který má emisní pík nejblíže modrému excitačnímu píku a má vyšší světelný tok než druhé dva materiály. Při porovnání materiálů YAG:Ce³⁺ a GdYAG:Ce³⁺ je vidět, že z experimentálních dat dopadl lépe GdYAG:Ce³⁺, protože jeho světelný tok je velmi blízko hodnotě u LuAG:Ce³⁺, zatímco ztráta YAG:Ce³⁺ vůči LuAG:Ce³⁺ je 1,9 %. Tento jev je v rozporu s předpokladem, protože přidáním gadolinia se emisní pík posouvá směrem do červené oblasti spektra a měl by tak mít vyšší tepelné ztráty. Vysvětlení zvýšeného světelného toku spočívá v tom, že vzorky z GdYAG:Ce³⁺ mají tloušťku 245 μm (důvodem je ruční broušení těchto vzorků) nikoliv 250 µm jako vzorky z LuAG:Ce³⁺ a navíc mají výrazně vyšší A.K. (62 vs 50), který způsobuje větší absorpci modrého světla (dáno omezeným výběrem pěstovaných krystalů).

U materiálu GdYAG:Ce³⁺ došlo i k porovnání vzorků, které byly celé ve šlíře (sada 6.3a) a celé mimo šlíru (sada 6.3). Při bližším zkoumání je vidět, že u vzorků, které byly ze šlíry došlo k zvýšení emise žlutého světla a zároveň snížení modrého světla, což odpovídá faktu, že uvnitř šlíry se při růstu monokrystalu koncentruje množství dopantu (iontů Ce³⁺), což by mělo vést právě ke zvýšení žluté složky světla. Rozdíl celkového světelného toku je ale mezi vzorky uvnitř a vně šlíry pouze pod 1 %, trochu větší změny dosahují výsledné hodnoty CIE souřadnic viz další kapitola.



Graf 14: Porovnání světleného toku v závislosti na typu a formě materiálu.

Pozn.: Keramika 1 v grafu není uvedena kvůli přehlednosti grafu. Hodnoty jejího světelného toku jsou uvedeny v tabulce 10.

Sada	Max B píku [nm]	Max. int. B píku [μW/cm²/nm]	Max Y píku [nm]	Max. int. Υ píku [μW/cm²/nm]	FWHM žlutá část [nm]	Světelný tok [lm]
4.3.	445,9 ± 0,6	73 ± 7	536 ± 2	2,34 ± 0,05	112,7 ± 0,6	0,169 ± 0,003
5.3.	445,4 ± 0,6	54 ± 8	509 ± 2	2,93 ± 0,10	99,6 ± 0,6	0,179 ± 0,006
5.4.	445,9 ± 0,6	66 ± 9	508 ± 2	2,81 ± 0,09	99 ± 0,5	0,172 ± 0,002
6.3.	445,9 ± 0,6	79 ± 13	543 ± 3	2,46 ± 0,10	116,2 ± 0,9	0,179 ± 0,004
6.3a.	445,9 ± 0,6	75 ± 20	543 ± 3	2,47 ± 0,14	115 ± 0,5	0,181 ± 0,004
K_1	445,9 ± 0,6	81 ± 1	548 ± 4	1,25 ± 0,01	126,1 ± 2,0	0,094 ± 0,001
К_2	445,9 ± 0,6	150 ± 1	538 ± 7	2,46 ± 0,01	111,6 ± 0,4	$0,180 \pm 0,001$
К_З	445,9 ± 0,6	192 ± 3	535 ± 4	2,65 ± 0,02	111 ± 0,8	0,194 ± 0,001

Tabulka 10: Naměřené spektrální hodnoty u zástupců monokrystalických a keramických vzorků.

Pozn.: K 1... keramika 1, K 2... keramika 2, K 3... keramika 3.



Graf 15: Porovnání spekter v závislosti na použitém materiálu a jeho formě (detail žluté části spektra).



Graf 16: Porovnání spekter v závislosti na použitém materiálu a jeho formě (detail modré části spektra).

4.4 Porovnání luminoforů z hlediska barevných souřadnic

Graf 17 zobrazuje naměřené barevné souřadnice v prostoru CIELUV na waferech, ještě před jejich rozřezáním a pájením. Toto měření probíhalo opět na integrační kouli, ale tentokrát v transmisním modu za použití modré LED diody s maximem emise na 460 nm jako excitačního zdroje.

Z Grafu 17 lze vyčíst jasnou závislost CIE_v' na stoupající tloušťce. Tato závislost je u waferů předpokládaná, protože u transmisního měření nedochází k zpětnému odrazu modrého světla do detektoru a výsledná barevná souřadnice je tedy dána pouze konvertovaným a neabsorbovaným modrým světlem. Pokud se podíváme na Graf 18, tak

uvidíme rozdílnou závislost oproti waferům, která je dána poměrem vyvázaného konvertovaného světla přední stěnou vůči bočním stěnám a zpětně odraženého modrého světla (s přídavkem neabsorbovaného modrého světla u tenčích vzorků), jak již bylo popsáno v kapitole 4.2.

Při porovnání materiálu GdYAG:Ce³⁺ je vidět, že pokud použijeme vzorky ze šlíry, tak dojde k poměrně významnému posunu směrem do žluté oblasti, a to i přesto, že z analýzy spekter vyplynulo, že rozdíl světelného toku je pod 1 %. Zároveň je zde vidět, že pokud porovnáme hodnoty souřadnic GdYAG:Ce³⁺ mezi pájenými vzorky a waferem, tak dostaneme úplně jinou hodnotu barevných souřadnic. Tento jev je dán jednak různým excitačním zdrojem, ale zároveň je dán i geometrií luminoforu a úhlu, ze kterého je sbíráno světlo. Pro aplikaci je tedy v tento moment těžké určit konkrétní barevný bod (v případě bílého světla konkrétní bin) na kterém bude zářit, protože se výsledek bude lišit v závislosti na uspořádání optických elementů ve světelném modulu.



Graf 17: Barevné souřadnice při měření na nerozřezaných waferech (buzeno transmisní modrou diodou s emisním píkem na 460 nm).

Kromě barevných souřadnic vzorků byly také spočítány barevné souřadnice samotného luminoforu (jaké souřadnice by dosahoval plně konvertovaný luminofor bez zbytkového modrého světla) – v Grafu 18 vyznačeny kosočtverci příslušné barvy. Při porovnání těchto hodnot mezi vzorky, které měly různou tloušťku či různý absorpční koeficient, v podstatě nebyl žádný rozdíl a odchylka spočítaných souřadnic samotných luminoforů se neprojevila ani na čtvrtém desetinném místě. Lze tedy říct, že tato souřadnice, která je jedním ze dvou bodů určujících přímku, na které se bude nacházet souřadnice luminoforu (druhým je bod reprezentující vlnovou délku diody), je pro daný excitační zdroj neměnná a je jedno ze kterého vzorku se určí.



Graf 18: Barevné souřadnice jednotlivých sad seskupené podle použitého materiálu či jeho formy.

4.5 Výkonové charakteristiky

Kromě spektrálních vlastností byly ještě vzorky podrobeny výkonovým testům. Vzorky byly ozářeny modrým excitačním světlem o výkonu v rozsahu 0,4 až 1 W, které bylo fokusováno do oblasti 0,014 mm². Vzorky byly tedy ozařovány světlem o hustotě světelné intenzity dosahující hodnot přes 70 W/mm².

Cílem testu bylo zjistit a porovnat chování jednotlivých monokrystalických materiálů a zároveň je porovnat s keramikou. Jak je vidět z Grafu 19, tak ani u jednoho materiálu nedošlo k odklonění od lineární křivky. Tento fakt naznačuje tomu, že ani hustota výkonu 70 W/mm² nepostačuje k tomu, aby byl pozorovatelný jev zhášení jak u monokrystalických materiálů, tak ani u keramiky, kde by se měl tento jev projevit rychleji. V tomto případě je ale testována dvousložková keramika, v níž Al₂O₃ zaručuje zvýšenou tepelnou vodivost uvnitř keramiky.



Graf 19: Závislost světelného toku na optickém výkonu u vybraných materiálů.

4.6 Světelná účinnost luminoforů

Posledním vyhodnocovaným parametrem je světelná účinnost. Světelná účinnost v podstatě přímo odpovídá změřenému světelnému toku na jednotlivých sadách vzorků. Zde je pro přehled uvedena tabulka s vypočtenými hodnotami světelné účinnosti na sadách, které jsou vůči sobě porovnatelné, stejně jako tomu bylo v kapitole 4.3. Z výsledků je patrné, že světelná účinnost připravených monokrystalických luminoforů v jejich nejlepší konfiguraci může dosahovat hodnot až 160 lm/W. I zde je ovšem prostor pro zlepšení, pokud dojde k větší dopaci cerem či zmenšení světelných ztrát z bočních stěn. Pokud se podíváme na polykrystalickou keramiku, tak ta dosahuje hodnot až

161 lm/W. Tato hodnota může být dále zlepšena například nanesením AR vrstvy či změnou velikosti zrn.

Světelná účinnost [lm/W]	Tloušťka [μm]
137 ± 5	300 ± 5
160 ± 4	200 ± 5
149 ± 3	250 ± 5
143 ± 5	300 ± 5
148 ± 3	245 ± 5
149 ± 0,5*	700 ± 5
161 ± 0,5*	700 ± 5
	Světelná účinnost [lm/W] 137 ± 5 160 ± 4 149 ± 3 143 ± 5 148 ± 3 $149 \pm 0,5^*$ $161 \pm 0,5^*$

Tabulka 11: Porovnání světelných účinností vybraných sad.

*Keramické vzorky byly k dispozici pouze po 1 ks, měření tedy mohlo být provedeno pouze na stejném vzorku, což výrazně snižuje odchylku.

4.7 Simulace v programu Zemax OpticsStudio 15.3

V závěru byla ve spolupráci s RNDr. Martinem Pokorným (Crytur, spol. s r.o.) vytvořena simulace v programu OpticsStudio pro vizualizaci rozložení a šíření světla z monokrystalického luminoforu, se zaměřením na světlo vystupující z bočních stran, jelikož tato hodnota nemohla být změřena experimentálně. Porovnávány byly dva vzorky, a to leštěný s broušeným. Vzorky byly simulovány z materiálu LuAG:Ce³⁺ o tloušťce 200 µm a excitační zdroj o výkonu 1 W byl sklopen o 8° od kolmé osy.

Vzorek	Světlo	-X [W]	-Y [W]	-Z [W]	+X [W]	+Y [W]	+Z [W]
Leštěný	Celkové	0,053	0,053	0,301	0,052	0,053	0
	Konvertované	0,053	0,053	0,112	0,052	0,053	0
	Nekonvertované	0	0	0,189	0	0	0
Broušený	Celkové	0,043	0,041	0,534	0,042	0,042	0
	Konvertované	0,043	0,041	0,401	0,042	0,042	0
	Nekonvertované	0	0	0,133	0	0	0

Tabulka 12: Hodnoty výkonů vystupujících ze stěn – simulace.
Z hodnot v tabulce výše je patrné, že u broušených vzorků (které v experimentu dávají podobné výsledky jako texturované) dochází k výrazně lepšímu vyvazování světla z přední stěny (směr -Z) než u leštěných vzorků. Tento fakt je obecně známý, a proto v diplomové práci nebyly leštěné vzorky zařazeny do měřeného souboru. Při bližším prozkoumání výsledků simulací broušeného vzorku je vidět, že ztráty do bočních stěn (osy X, Y) dosahují hodnot asi 25 % celkové vyzářené intenzity u 200 µm LuAG:Ce³⁺. Tato hodnota udává alespoň hrubý přehled o ztrátách do bočních stěn, které se u laserem excitovaných luminoforů nacházejí.



Obrázek 34: Simulace světelného výstupu z přední stěny luminoforu – vlevo modrá složka, vpravo žlutá složka (škála uvedena v mm).

Na Obrázku 34 je vidět porovnání světelného výstupu modré a žluté složky. Je zřejmé rozdílné šíření světla. Modrá složka je při průchodu broušeným povrchem rozptýlena, ale z větší části si zanechává původní směr, což koreluje s nulovým výstupem modrého světla z bočních stěn luminoforu. Naopak při konverzi modrého světla na žluté dochází k náhodnému šíření světla. Náhodné šíření konvertovaného světla uvnitř luminoforu má za následek distribuci žlutého světla do celé plochy luminoforu, nicméně i zde je velká část záření koncentrována do místa dopadu excitačního svazku.

Simulace je v rané fázi a jde tedy pouze o hrubý odhad, který je potřeba dále zpřesnit. Dalšími kroky bude simulace texturovaného povrchu a korekce simulačních parametrů podle experimentálně získaných dat.

5 Závěr

Na základě potřeby detailně charakterizovat a vyhodnotit možnosti využití monokrystalů jako světlo konvertujícího elementu pro výkonné LD světelné zdroje byl připraven návrh experimentu, systematického vyhodnocení vzorků a zároveň aplikačního posouzení.

Nejprve byly vybrány vhodné monokrystalické vzorky luminoforů pro analýzu světelných charakteristik. Následně byla navržena a sestavena optická soustava určená k měření těchto světelných charakteristik. Po jejím sestavení byla zjištěna reprodukovatelnost měření. Následně byl zkoumán vliv těchto parametrů (tloušťka, úprava povrchu, materiál, absorpční koeficient a čištění) na světelné charakteristiky. Zkoumanými světelnými charakteristikami byly světelný tok a barevné souřadnice. Kromě světelných charakteristik bylo rovněž zkoumáno chování pod zářením o vysoké hustotě výkonu. Všechna měření proběhla na sadách 5–6 vzorků z definovaného waferu pro získání realistických dat budoucího výrobního procesu.

Postupnou analýzou výsledků bylo zjištěno, že vzorky, které mají texturovaný povrch, vykazují vyšší hodnoty světelného toku než broušené vzorky, a to přibližně o 4 %. Dále bylo zjištěno, že vzorky s nižší tloušťkou opět dosahují vyššího světelného toku daného nižšími ztrátami světla z bočních stěn luminoforů. Při analýze vlivu A.K. bylo zjištěno, že použitím metody skenu waferů lze přesněji porovnat A.K. a zároveň z této analýzy vyplynulo, že na změně A.K. závisí barevné souřadnice. Závislost světelného toku na A.K. se nepotvrdila, ale pro úplné vyvrácení tohoto faktu se bude muset provést další měření v blízkosti kritické tloušťky.

Při porovnání materiálů mezi sebou bylo potvrzeno, že nejvyšších hodnot dosahuje LuAG:Ce³⁺, jehož světelná účinnost dosáhla v nejlepší konfiguraci hodnot 160 lm/W.

Dále byly porovnány hodnoty barevných souřadnic mezi wafery před řezáním a napájených vzorků na chladiče. Při tomto porovnání byl vidět posun barevných souřadnic daných různým průchodem (transmise vs reflexe). Při porovnání vlivu změny tloušťky bylo zjištěno, že v reflexním uspořádání v systému zbývá modrá složka, která je odražená od předního povrchu a dosahuje průměrných hodnot 6,8 % původní intenzity modrého světla.

Při porovnání monokrystalických a keramických vzorků bylo zjištěno, že keramika s největšími zrny dosahuje vyšších hodnot světelného toku než monokrystal, nicméně

jsou tyto hodnoty zkresleny geometrickým tvarem vzorků a bude potřeba provést další analýzu se vzorky, které mají totožné geometrické uspořádání.

Na závěr byly provedeny také výkonové testy s excitačním světlem o hustotě až 70 W/mm². Tyto testy ukázaly, že jak monokrystalické, tak polykrystalické řešení odolává teplotní zátěži až do 70 W/mm² bez výraznější ztráty účinnosti (zhášení).

Naměřené hodnoty jsou v souladu s dnešními požadavky výkonných světelných aplikací a lze je vyhodnotit jako komponenty vhodné pro užití v projektorech a světlometech.

Výsledky této práce budou použity pro další vývoj laserového osvětlení ve společnosti Crytur, spol. s r.o.

6 Seznam citací

- [1] MORGAN PATTISON, Paul, Monica HANSEN a Jeffrey Y. TSAO. LED lighting efficacy: Status and directions. *Comptes Rendus Physique*. 2018, **19**(3), LEDs: The new revolution in lighting / Les LED : la nouvelle révolution de l'éclairage, 134– 145. ISSN 1631-0705. Dostupné z: doi:10.1016/j.crhy.2017.10.013
- SHUJI NAKAMURA. The Blue Laser Diode The Complete Story. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000 [vid. 2020-04-12]. ISBN 978-3-662-04156-7. Dostupné z: http://www.springerlink.com/content/978-3-662-04156-7
- [3] MORKOÇ, Hadis. *Handbook of nitride semiconductors and devices*. Weinheim : [Chichester: Wiley-VCH ; John Wiley, distributor], 2008. ISBN 978-3-527-40797-2.
- [4] WELCH, Rob. The Physics and Thermal Characterisation of Sharp LEDs > Rob Welch. [vid. 2020-01-12]. Dostupné z: https://robwel.ch/2015/09/sharp-ledthermal-characterisation-project/
- [5] STREETMAN, Ben G. a Sanjay BANERJEE. *Solid state electronic devices*. 6th ed. Upper Saddle River, N.J: Pearson/Prentice Hall, 2006. Prentice Hall series in solid state physical electronics. ISBN 978-0-13-149726-9.
- [6] PEDDINTI, Vijay Kumar. Light Emitting Diodes (LEDs). 2008
- [7] PASCHOTTA, Rüdiger. *Band Gap.* [vid. 2020-01-12]. Dostupné z: https://www.rp-photonics.com/band_gap.html
- [8] OEHME, Michael, Martin GOLLHOFER, Daniel WIDMANN, Marc SCHMID, Mathias KASCHEL, Erich KASPER a Jörg SCHULZE. Direct bandgap narrowing in Ge LED's on Si substrates. *Optics Express*. 2013, 21(2), 2206. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.21.002206
- [9] DE KERSAUSON, M., R. JAKOMIN, M. EL KURDI, G. BEAUDOIN, N. ZEROUNIAN, F. ANIEL, S. SAUVAGE, I. SAGNES a P. BOUCAUD. Direct and indirect band gap room temperature electroluminescence of Ge diodes. *Journal of Applied Physics*. 2010, **108**(2), 023105. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Dostupné z: doi:10.1063/1.3462400
- [10] WANG, Qianqian, Bo XU, Jian SUN, Hanyu LIU, Zhisheng ZHAO, Dongli YU, Changzeng FAN a Julong HE. Direct Band Gap Silicon Allotropes. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, **136**(28), 9826–9829. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja5035792
- [11] FU, Houqiang a Yuji ZHAO. Efficiency droop in GaInN/GaN LEDs. In: *Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes (LEDs)*. B.m.: Elsevier, 2018 [vid. 2020-01-12], s. 299–325. ISBN 978-0-08-101942-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-101942-9.00009-5

- [12] WIERER, Jonathan J., Jeffrey Y. TSAO a Dmitry S. SIZOV. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting: Comparison between blue lasers and light-emitting diodes. *Laser & Photonics Reviews*. 2013, 7(6), 963–993. ISSN 18638880. Dostupné z: doi:10.1002/lpor.201300048
- [13] KURITZKY, Leah Y., Andrew C. ESPENLAUB, Benjamin P. YONKEE, Christopher D. PYNN, Steven P. DENBAARS, Shuji NAKAMURA, Claude WEISBUCH a James S. SPECK. High wall-plug efficiency blue III-nitride LEDs designed for low current density operation. *Optics Express*. 2017, 25(24), 30696. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.25.030696
- [14] WIERER, Jonathan J., Nelson TANSU, Arthur J. FISCHER a Jeffrey Y. TSAO.
 III-nitride quantum dots for ultra-efficient solid-state lighting: III-nitride quantum dots for ultra-efficient solid-state lighting. *Laser & Photonics Reviews*. 2016, 10(4), 612–622. ISSN 18638880. Dostupné z: doi:10.1002/lpor.201500332
- [15] BERKE RICKETTI. Diode Laser Characteristics. 2015. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/273694203_Diode_Laser_Characteri stics
- [16] ELECTRONICS COACH. *Laser Diode*. Dostupné z: https://electronicscoach.com/laser-diode.html
- [17] Laser diode. 2019 [vid. 2020-01-31]. Dostupné
 z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Laser_diode&oldid=928404979
- [18] COLDREN, Larry A., Scott W. CORZINE a Milan L. MASHANOVITCH. Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits. B.m.: John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-1-118-14817-4.
- [19] SALEH, Bahaa E. A a Malvin Carl TEICH. Základy fotoniky. Praha: Matfyzpress, 1994. ISBN 978-80-85863-01-7.
- [20] LaserLine. *LASERLINE*. [vid. 2020-02-03]. Dostupné z: https://www.laserline.com/en-int/ldm-blue-diode-laser/
- [21] Direct-diode laser systems for materials processing show their power and efficiency. Laser Focus World. listopad 2019 [vid. 2020-02-03]. Dostupné z: https://www.laserfocusworld.com/lasers-sources/article/14068988/directdiodelaser-systems-for-materials-processing-show-their-power-and-efficiency
- [22] ALI, Muhammad, Sven GERHARD, Bernhard STOJETZ, Soenke TAUTZ, Georg BRUEDERL, Andre SOMERS, Urs HEINE, Christoph EICHLER, Matthias PETER, Alfred LELL, Andreas LOEFFLER, Harald KOENIG a Uwe STRAUSS. Recent advances in high power blue laser diodes. In: 2017 IEEE High Power Diode Lasers and Systems Conference (HPD). Coventry: IEEE, 2017, s. 47–48 [vid. 2020-01-31]. ISBN 978-1-5386-3262-8. Dostupné z: doi:10.1109/HPD.2017.8261094
- [23] SMET, Philippe F., Anthony B. PARMENTIER a Dirk POELMAN. Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Journal of The*

Electrochemical Society. 2011, **158**(6), R37. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.3568524

- [24] LIU, Xin, Heyu ZHOU, Zewang HU, Xiaopu CHEN, Yun SHI, Jun ZOU a Jiang LI. Transparent Ce:GdYAG ceramic color converters for high-brightness white LEDs and LDs. *Optical Materials*. 2019, 88, 97–102. ISSN 0925-3467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2018.11.031
- [25] NISHIURA, Shotaro, Setsuhisa TANABE, Kana FUJIOKA a Yasushi FUJIMOTO. Preparation of Transparent Ce3+:GdYAG Ceramics Phosphors for White LED. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2011, 18, 102005. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/18/10/102005
- [26] BALCI, Mustafa H., Fan CHEN, A. Burak CUNBUL, Øyvind SVENSEN, M. Nadeem AKRAM a Xuyuan CHEN. Comparative study of blue laser diode driven cerium-doped single crystal phosphors in application of high-power lighting and display technologies. *Optical Review*. 2018, **25**(1), 166–174. ISSN 1349-9432. Dostupné z: doi:10.1007/s10043-017-0386-z
- [27] SHI, Hongling, Chen ZHU, Jiquan HUANG, Jian CHEN, Dongchuan CHEN, Wenchao WANG, Fangyu WANG, Yongge CAO a Xuanyi YUAN. Luminescence properties of YAG:Ce, Gd phosphors synthesized under vacuum condition and their white LED performances. *Optical Materials Express*. 2014, 4, 649–655. Dostupné z: doi:10.1364/OME.4.000649
- [28] What is the difference between a metal crystal and a lump of metal? Quora. [vid. 2020-05-07]. Dostupné z: https://www.quora.com/What-is-the-differencebetween-a-metal-crystal-and-a-lump-of-metal
- [29] HOFFMAN, Craig a Ronald DRIGGERS, ed. Encyclopedia of Optical and Photonic Engineering, Second Edition. 0 vyd. B.m.: CRC Press, 2015 [vid. 2020-05-27]. ISBN 978-1-4398-5099-2. Dostupné z: doi:10.1081/E-EOE2
- [30] MAO, An a Robert F. KARLICEK. Surface patterning of nonscattering phosphors for light extraction. *Optics Letters*. 2013, **38**(15), 2796. ISSN 0146-9592, 1539-4794. Dostupné z: doi:10.1364/OL.38.002796
- [31] MOURITZ, Adrian P., ed. 4 Strengthening of metal alloys. In: Adrian P. MOURITZ, ed. *Introduction to Aerospace Materials*. B.m.: Woodhead Publishing, 2012 [vid. 2020-03-14], s. 57–90. ISBN 978-1-85573-946-8. Dostupné z: doi:10.1533/9780857095152.57
- [32] MIHOKOVA, Eva, M. NIKL, J.A. MAREŠ, A. BEITLEROVÁ, A. VEDDA, K. NEJEZCHLEB, K. BLAŽEK a C. D'AMBROSIO. Luminescence and Scintillation Properties of YAG:Ce Single Crystal and Optical Ceramics. *Journal of Luminescence*. 2007, 126, 77–80. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2006.05.004
- [33] YANG, Heesun a Yong-Seog KIM. Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG:Ce nanocrystalline phosphors. *Journal of Luminescence*. 2008, **128**(10), 1570–1576. ISSN 0022-2313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2008.03.003

- [34] ZHAO, Wei, Cedric MANCINI, David AMANS, Georges BOULON, Thierry EPICIER, Yin MIN, Hideki YAGI, Takagimi YANAGITANI, Takayuki YANAGIDA a Akira YOSHIKAWA. Evidence of the Inhomogeneous Ce³⁺ Distribution across Grain Boundaries in Transparent Polycrystalline Ce³⁺ -Doped (Gd,Y) ₃ Al ₅ O ₁₂ Garnet Optical Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2010, **49**(2), 022602. ISSN 0021-4922, 1347-4065. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.49.022602
- [35] Calculate color temperature (CCT) from CIE 1931 xy coordinates | Waveform Lighting. [vid. 2020-05-07]. Dostupné z: https://www.waveformlighting.com/tech/calculate-color-temperature-cct-fromcie-1931-xy-coordinates
- [36] LESCHHORN, Günther a Richard YOUNG. Handbook of LED and SSL metrology. 1. Auflage. Berlin: Pro BUSINESS GmbH, 2017. ISBN 978-3-86460-643-4.
- [37] SCHANDA, János a INTERNATIONAL COMMISSION ON ILLUMINATION, ed. Colorimetry: understanding the CIE system. [Vienna, Austria]: Hoboken, N.J: CIE/Commission internationale de l'eclairage; Wiley-Interscience, 2007. ISBN 978-0-470-04904-4.
- [38] *Color rendering index*. 2020 [vid. 2020-04-12]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Color_rendering_index&oldid=946 027949
- [39] SCHIAVON, Dario. Analysis of the green gap problem in III-nitride LEDs. B.m., 2015 [vid. 2020-05-07]. Universität Ulm. Dostupné z: doi:10.18725/OPARU-3224
- [40] KRASNOSHCHOKA, Anastasiia, Jian XU, Anders THORSETH, Carsten DAM-HANSEN a Ole Bjarlin JENSEN. High luminous flux laser lighting using singlecrystal Ce:YAG phosphor. In: 2019 IEEE High Power Diode Lasers and Systems Conference (HPD): 2019 IEEE High Power Diode Lasers and Systems Conference (HPD). Coventry, United Kingdom: IEEE, 2019, s. 31–32 [vid. 2020-04-03]. ISBN 978-1-72813-097-2. Dostupné z: doi:10.1109/HPD48113.2019.8938604
- [41] U.S DEPARTMENT OF ENERGY. *Energy efficiency of LED*. 2013. Dostupné z: http://www.hi-led.eu/wp-content/themes/hiled/pdf/led_energy_efficiency.pdf
- [42] ERDEM, Talha a Hilmi Volkan DEMIR. Common White Light Sources. In: Talha ERDEM a Hilmi Volkan DEMIR*Color Science and Photometry for Lighting with LEDs and Semiconductor Nanocrystals*. Singapore: Springer Singapore, 2019 [vid. 2020-05-07], SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, s. 27–34. ISBN 9789811358852. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-5886-9_5
- [43] ARNO_GM. Laser Technology for Lighting Applications: A Review and Analysis of a Promising Technology — LED professional - LED Lighting Technology, Application Magazine. [vid. 2020-03-03]. Dostupné z: https://www.ledprofessional.com/resources-1/articles/laser-technology-for-lighting-applicationsa-review-and-analysis-of-a-promising-technology

- [44] XU, Jian, Anders THORSETH, Chao XU, Anastasiia KRASNOSHCHOKA, Mathias ROSENDAL, Carsten DAM-HANSEN, Baoli DU, Yuxuan GONG a Ole B. JENSEN. Investigation of laser-induced luminescence saturation in a singlecrystal YAG:Ce phosphor: Towards unique architecture, high saturation threshold, and high-brightness laser-driven white lighting. *Journal of Luminescence*. 2019, 212, 279–285. ISSN 0022-2313. Dostupné z: doi:10.1016/j.jlumin.2019.04.027
- [45] YU, Chaohua, Jiajie FAN, Cheng QIAN, Xuejun FAN a Guoqi ZHANG. Luminous flux modeling for high power LED automotive headlamp module. In: 2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT): 2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT). 2017, s. 1389–1395. ISSN null. Dostupné z: doi:10.1109/ICEPT.2017.8046695
- [46] KHAN, Latif Ullah. Visible light communication: Applications, architecture, standardization and research challenges. *Digital Communications and Networks*. 2017, 3(2), 78–88. ISSN 2352-8648. Dostupné z: doi:10.1016/j.dcan.2016.07.004
- [47] LIN, Hang, Tao HU, Yao CHENG, Mingxiang CHEN a Yuansheng WANG. Glass Ceramic Phosphors: Towards Long-Lifetime High-Power White Light-Emitting-Diode Applications–A Review. *Laser & Photonics Reviews*. 2018, **12**(6), 1700344. ISSN 1863-8880. Dostupné z: doi:10.1002/lpor.201700344
- [48] KIM, Yoon, Viswanath NOOLU, Sanjith UNITHRATTIL, Ha Jun KIM a Won Bin IM. Review—Phosphor Plates for High-Power LED Applications: Challenges and Opportunities toward Perfect Lighting. ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2018, 7, R3134–R3147. Dostupné z: doi:10.1149/2.0181801jss
- [49] BACHMANN, Volker, Cees RONDA a Andries MEIJERINK. Temperature Quenching of Yellow Ce³⁺ Luminescence in YAG:Ce. *Chemistry of Materials*. 2009, 21(10), 2077–2084. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm8030768
- [50] VÍLLORA, Encarnación G., Stelian ARJOCA, Daisuke INOMATA a Kiyoshi SHIMAMURA. Single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs. In: Heonsu JEON, Li-Wei TU, Michael R. KRAMES a Martin STRASSBURG, ed. SPIE OPTO. 2016, s. 976805 [vid. 2020-04-05]. Dostupné z: doi:10.1117/12.2212233
- [51] ARJOCA, Stelian, Encarnación G VÍLLORA, Daisuke INOMATA, Kazuo AOKI, Yoshiyuki SUGAHARA a Kiyoshi SHIMAMURA. Temperature dependence of Ce:YAG single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs. *Materials Research Express*. 2015, 2(5), 055503. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/2/5/055503