

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Pranciškus Vitta

RELAKSACIJOS VYKSMŲ DAŽNINĖ SPEKTROSKOPIJA  
OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGOSE IR PRIETAISUOSE

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, fizika – 02 P

Vilnius, 2010

Disertacija rengta Vilniaus universiteto fizikos fakultete ir Taikomųjų mokslų institute 2006 – 2010 metais.

**Mokslinis vadovas:** profesorius, habilituotas daktaras Artūras Žukauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

**Konsultantas:** profesorius, habilituotas daktaras Gintautas Tamulaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

## **Padėka**

Norėčiau padėkoti darbo vadovui prof. Artūriui Žukauskui už pasitikėjimą, suteiktą galimybę tobulėti ir dirbti mokslinį darbą bei nuoširdžią pagalbą klaidžiojant mokslo labirintuose.

Ypatingą padėką reiškiu konsultantui prof. Gintautui Tamulaičiui ir prof. Sauliui Juršėnui už naudingas mokslines diskusijas bei konsultacijas.

Dėkoju daktarams Karoliui Kazlauskui ir Jūriui Mickevičiui bei jaunesniems kolegoms už bendradarbiavimą sprendžiant visiems aktualias mokslines problemas ir puikią darbinę atmosferą.

Atskirai noriu padėkoti publikacijų bendraautorių kolektyvui už puikų komandinį, tarpdisciplininį bendradarbiavimą tiek atliekant tyrimus, tiek ruošiant publikacijas ir konferencijų pranešimus.

Taip pat noriu padėkoti savo tėvams, žmonai Vitalijai ir dukrytei Vilijai už kantrybę ir palaikymą visais gyvenimo atvejais.

Šį darbą iš dalies rėmė Lietuvos valstybinis mokslo ir studijų fondas.

## Turinys

ĮVADAS .....	6
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS DISERTACIJOS TEMA:.....	14
Publikacijos recenzuojamuose žurnaluose .....	14
Konferencijų pranešimai disertacijos tema .....	15
PUBLIKACIJOS IR PATENTAI (PARAIŠKOS) NEĮTRAUKTI Į DISERTACIJĄ.....	17
1. LIUMINESCENCIJOS GESIMO TRUKMĖS MATAVIMAI DAŽNINĖS SKYROS METODU.....	20
1.1 Klasikinės liuminescencijos gesimo tyrimo teorijos apžvalga.....	20
1.1.1 <i>Liuminescencijos gesimo aprašymas ir tyrimas</i> .....	21
1.1.2 <i>Dažninės skyros tyrimo metodikų evoliucija ir veikimas</i> .....	26
1.2 PL gesimo trukmės matavimai dažninės skyros metodu. Eksperimento schema ir eiga .....	30
1.3 PL gesimo trukmės matavimas dažninės skyros metodu vyraujant sinfaziniam fonui .....	34
1.4 Pirmojo skyriaus išvados.....	42
2. PUSLAIDININKINIŲ OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGŲ TYRIMAS.....	43
2.1 GaN epitaksinių sluoksnių tyrimas .....	43
2.2 OLED medžiagų tyrimas.....	50
2.2.1 <i>Poli(di-n-heksilsilano), įterpto į porėtą silicio oksidą, eksitonų         rekombinacijos tyrimai</i> .....	51
2.2.2 <i>Fosforescuojančių TQL su iridžio kompleksais tyrimas</i> .....	54
2.3 Antrojo skyriaus išvados .....	57
3. NEORGANINIŲ FOSFORŲ, NAUDOJAMŲ BALTŲ ŠVIESTUKŲ GAMYBOJE, TYRIMAS .....	58
3.1 YAG:Ce fosforų tyrimas .....	58
3.2 YMASG:Ce fosforų tyrimas .....	65
3.3 Trečiojo skyriaus išvados .....	70
4. INKAPSULIUOTŲ ŠVIESTUKŲ ŠILUMINIAI TYRIMAI .....	71
4.1 Fosforinių spinduliuotės keitiklių termometrija .....	71
4.2 Puslaidininkinių šviestukų šiluminės dinamikos tyrimas dažninės skyros metodu .....	79
4.3 Ketvirtojo skyriaus išvados .....	86
IŠVADOS .....	87
CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	90

## TEKSTE NAUDOJAMŲ SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS

- BPF – (angl. *Band Pass Filter*) tam tikrų bangos ilgių ruožo spinduliuotę praleidžiantis filtras;
- DAP – donorų ir akceptorų poros;
- DH – (angl. *Double Heterostructure*) dviguba heterosandūra;
- DM – (angl. *Dichroic Mirror*) dichroinis veidrodis, atspindintis tik trumpesnio bangos ilgio nei numatyta spinduliuotę, o likusią praleidžiantis;
- EQE – (angl. *External Quantum Efficiency*) išorinė kvantinė išeiga;
- TQL – (angl. *Phenyltriazole-quinoline ligand*) feniltriazolo-chinino ligandas;
- YAG – itrio aliuminio granatas ( $Y_3Al_5O_{12}$ );
- YMASG –  $Y_{3-x}Mg_xAlSi_2O_{12}:Ce_x^{3+}$  fosforas;
- LPF – (angl. *Long Pass Filter*) ilgesnio bangos ilgio spinduliuotę praleidžiantis filtras;
- MLCT – (angl. *Metal-to-Ligand Charge Transfer*) metalas – ligandas krūvio pernaša;
- MOCVD – (angl. *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*) cheminis nusodinimas iš metalo-organinių garų fazės;
- OLED – (angl. *Organic Light Emitting Device*) organinis puslaidininkinis šviesą skleidžiantis prietaisas (šviestukas);
- PHOLED – (angl. *Phosphorescent OLED*) fosforescuojantis organinis šviestukas;
- PL – (angl. *Photoluminescence*) fotoluminescencija;
- PLED – (angl. *Polymer Light Emitting Device*) polimerinis šviestukas;
- SPF – (angl. *Short Pass Filter*) trumpesnio bangos ilgio spinduliuotę praleidžiantis filtras;
- UV – ultravioletinė elektromagnetinių bangų spektro sritis;
- WOLED – (angl. *White OLED*) baltos šviesos organinis šviestukas.

## ĮVADAS

Optoelektronikos istorija siekia XIX a. pradžią, kai 1839 m. E. Bekerelis (*Alexandre-Edmond Becquerel*, 1820–1891 m.) atrado fotovoltinį efektą, sudarantį pagrindą šiuolaikiniams foto jutikliams ir net saulės elementams. Įdomumo dėlei reikia pažymėti, kad šį efektą jis pademonstravo ne kietajame kūne, o elektrolite su skirtingo metalo elektrodais. Tuo tarpu šviesą emituojančios optoelektronikos prietaisų pradininku turbūt galime laikyti H. J. Roundą (*Henry Joseph Round* 1881–1966 m.), kuris pirmasis pademonstravo elektroliuminescencijos (EL) reiškinį prieš daugiau nei 100 metų. Dar ir dabar kyla ne mažai diskusijų, ar galime H. J. Roundą laikyti ir puslaidininkinio diodo išradėju. Yra manančių, kad jam dera priskirti tik EL reiškinio atradimą, o puslaidininkinio šviestuko tėvu reiktų vadinti *Olegą Vladimirovičių Losevą* (1903–1942 m.), kuris, tikėtina nepriklausomai, tyrinėjo elektroliuminescenciją ir detaliau aprašė šviesos diodo principus, išmatavo pirmąsias voltamperines charakteristikas. EL reiškiniui suprasti buvo atlikta daugybė mokslinių tyrimų ir taip po truputį buvo sukurtos kieto kūno fizikos mokslo ir technologijų sritys. Nepaisant tuometinių mokslininkų entuziazmo, pirmieji EL bandymai ir sukurti prietaisai negalėjo būti plačiai taikomi tiek dėl technologinių kliūčių, tiek dėl žinių trūkumo. Prireikė bemaž 90 metų, kol buvo sukurti pirmi didelės galios šviesos diodai (šviestukai), galintys konkuruoti su kitais šviesos šaltiniais bendrojo ir nišinio apšvietimo srityse. Lygiagrečiai šiai optoelektronikos ir apskritai elektronikos raidai bendrajame apšvietime įsigalėjo kaitinamosios ir fluorescencinės lempos. Pastarųjų lempų našumas yra ribojamas nenugalimų fizikinių priežasčių, t.y. atitinkamai plataus emisijos spektro (didžioji spinduliuotės dalis yra infraraudonoje srityje) ir energijos nuostolių dėl gilaus UV ruožo spinduliuotės konversijos į regimąją sritį. Puslaidininkinių šviesos šaltinių našumas teoriškai gali siekti (ar net viršyti) 100%, tačiau technologinės kliūtys, sėkmingiau pradėtos spręsti tik pastaraisiais dešimtmečiais, dar nėra iki galo pašalintos.

Pastaruoju metu vykstanti sparti globalizacija, energijos poreikio augimas bei bundantis supratimas apie gamtosaugą puslaidininkinius šviesos šaltinius iškelia virš visų kitų šaltinių dėl potencialios energijos taupymo galimybės. Įvairūs mokslininkų skaičiavimai byloja, kad globalinis įprastinių šviesos šaltinių pakeitimas moderniais puslaidininkiniais šviestukais leistų sutaupyti didžiulius elektros energijos kiekius, sumažintų visuotinį šiltnamio efektą sukeliančių anglies dvideginio (CO<sub>2</sub>) dujų ir kitų teršalų kaip sieros dioksidas (SO<sub>2</sub>), gyvsidabris (Hg), uranas (U) emisiją bei sutaupytų trilijonų (10<sup>12</sup>) JAV dolerių vertės finansinius išteklius. Be to puslaidininkinis apšvietimas reiškia ne vien didesnę šviesinį našumą ir ilgesnę veikimo trukmę, bet atveria naują išmanaus funkcinio apšvietimo istorijos puslapį. Naujos kartos apšvietimo technologijos leis ne tik padidinti dirbtinio apšvietimo našumą, tačiau bus galima pasiekti ir naujų kokybės bei funkcionalumo standartų (valdomos spalvos parametru, kintamo intensyvumo laikinio profilio ir erdvinio srauto skirstinio), kas yra sunkiai realizuojama įprastų šviesos šaltinių (kaitinamųjų, fluorescencinių ir kitų išlydžio lempų) atveju.

Nepaisant to, kad pastaruoju metu jau serijiniu būdu yra gaminami puslaidininkiniai šviestukai, šviesiniu našumu (>150 lm/W) lenkiantys visus kitus žinomus baltos šviesos šaltinius, ir yra kuriami visuotiniai šviesos prietaisų pakeitimo puslaidininkiniais scenarijai, dar yra ne mažai neatsakytų klausimų, susijusių tiek su fundamentinėmis fizikos žiniomis, tiek su gamybos technologiniais procesais. Kadangi, norint patobulinti gamybos technologiją, pageidautina pirmiausiai gerai suprasti fizikinius reiškinius, vykstančius gaminamuose mikro ir nano dariniuose, tai išsamių tyrimo metodikų raida yra neatsiejama nuo modernių technologinių procesų raidos. Pavyzdžiui GaN junginių pagrindu sukurti daugiasluoksniai puslaidininkiniai šviestukai jau beveik du dešimtmečius yra gaminami pramoniniu būdu, tuo tarpu dar nerimsta mokslinės diskusijos apie krūvininkų rekombinacijos procesus šio tipo medžiagose. Neorganiniai fosforai gerai žinomi dar nuo fluorescencinių lempų raidos pradžios (1926 m.), tačiau iki šiol yra ieškoma tiek naujų šviesos

konversijos junginių, tiek naujų gamybos procesų, galinčių išspręsti problemas (nepakankamos šviesos kokybės, prasto fosforų mišinio šiluminio ir veikimo trukmės stabilumo, erdvinio spalvų maišymo ir pan.), susijusias su fosforų panaudojimu baltuose šviestukuose. Šiluminiai procesų tyrimai eksperimentiniuose ir jau pagamintuose šviestukuose taip pat yra itin reikšmingi, nes nuo efektyvaus šilumos paskirstymo ir išsklaidymo priklauso svarbiausi šaltinio parametrai – našumas ir ilgaamžiškumas. Atskira šiuolaikinės optoelektronikos sritis yra organinių puslaidininkių pagrindu kuriami šviesos šaltiniai ar fotovoltiniai elementai. Iš principo dėl potencialiai nebrangios technologijos organiniai šviesos šaltiniai yra laikomi perspektyviais tiek vaizduojamojo, tiek bendrojo apšvietimo sferose, tačiau šiuo metu pasiektas šių prietaisų ilgaamžiškumas ir našumas nėra pakankamas pradėti plataus masto taikymus.

Pastaruoju metu yra sukurta begalė fizikinių charakterizavimo metodų, tiriančių optoelektronikos medžiagų ir prietaisų tiek optines, tiek elektrines savybes. Kadangi puslaidininkinių optoelektronikos prietaisų emituojama spinduliuotė vyksta dėl krūvininkų rekombinacijos, tai rekombinacinių procesų tyrimas yra ypatingos svarbos. Dažniausiai PL spektrai ir kinetikos yra tiriamos žadinimui panaudojant lazerius, kurių pasirinkimas yra labai platus. Iš kitos pusės, didėjanti puslaidininkinių, mažo koherentiškumo spinduliuotės šaltinių (šviesos ir lazerinių diodų), galia bei trumpėjantis bangos ilgis įgalina vis plačiau juos taikyti vietoje didelių ir brangių lazerių. Tokioje situacijoje yra iš naujo atsigrežiama į dažninės skyros tyrimo metodus, nes puslaidininkinius šviesos šaltinius galima nesudėtingai moduluoti harmoniniu maitinimo signalu. Taip pat tokie tyrimai, palyginti su impulsiniais metodais, pasižymi nedidelėmis momentinėmis galiomis, tačiau žymiai didesnėmis vidutinėmis sužadinimo energijomis per integravimo laiką dėl kvazitolydinio sužadinimo. Kita vertus, kvazitolydinis sužadinimas optoelektronikos prietaisų tyrimams yra patrauklus, nes taip yra realizuojamos eksperimento sąlygos, artimos vardiniam prietaisų darbo režimui.



Išvardintų šiuolaikinės optoelektronikos iššūkių tematika kaip tik yra nagrinėjama šiame darbe, kurio **tikslas** – sukurti, patobulinti ir realizuoti optoelektronikos medžiagų ir prietaisų tiek optinių, tiek elektrinių parametru dažninės skyros tyrimų metodikas, suteikiančias svarbios informacijos apie tiriamo objekto savybes ir sudarančias pagrindą tolimesniam tiriamų medžiagų tobulinimui ir technologinei plėtrai. Siekiant šio tikslo buvo suformuluoti tokie **darbo uždaviniai**:

1. Sukurti ir išbandyti dažninės skyros fotoluminescencijos (PL) gesimo trukmės matavimo standą sužaditimui naudojant puslaidininkinius regimos ir ultravioletinės (UV) srities šviestukus. Metodikai keliami reikalavimai – paprastumas, vienas fotodetektorius, platus registruojamų gesimo trukmių intervalas, universalumas valdymo ir pritaikymo prasme.
2. Pademonstruoti dažninės skyros PL gesimo tyrimo metodiką, veikiančią vyraujančio sinfazinio fono režimu, kaip alternatyvų metodą stipraus signalo gesimo matavimams. Teoriškai pagrįsti tokios sistemos darbą ir gaunamų rezultatų interpretaciją.
3. Atlikti PL gesimo trukmės matavimus organinėse ir neorganinėse (fosforuose) optoelektronikos medžiagose naudojant puslaidininkinius šviestukus žadinimui, o tyrimus atliekant dažninės skyros režimu.
4. Realizuoti itin silpno kvazitolydinio sužadavimo GaN epitaksinių sluoksnių PL kinetikos tyrimus dažninės skyros metodu.
5. Sukurti pramoniniu būdu pagamintų (inkapsuliuotų) šviestukų šiluminių procesų tyrimo metodikas, paremtas optiniais ir elektriniais dažninės skyros tyrimais. Pademonstruoti šias metodikas rinkoje esančių didelės galios šviestukų tyrimui.

### *Darbo naujumas*

- Pademonstruotas ir teoriškai pagrįstas dažninės skyros fazinių matavimų veikimas vyraujant sinfaziniam fonui.
- Itin silpno ( $2.5 \text{ mW/cm}^2$ ) kvazitolydinio sužadavimo atveju ištirta GaN fotoluminescencijos geltonosios ir UV komponentų dinamika 8–270 K temperatūrų intervale.
- Dažninės skyros PL kinetikos tyrimai atlikti perspektyviuose organiniuose puslaidininkiuose: trijų konformacijų poli(di-n-heksilsilane), įterptame į porėtą kvarcą (8–270 K temperatūrų intervale) ir fenil-triazolo-chinino ligandų (TQL) su iridžio kompleksais junginiuose, kartu matuojant tiek liuminescenciją, tiek fosforescenciją iš MLCT lygmenų.
- Ištirtos zolių-gelių būdu susintetintų YAG:Ce ir YMASG:Ce fosforų PL signalo intensyvumo ir dinamikos priklausomybės nuo cerio koncentracijos bei iškaitinimo temperatūros.
- Sukurtos ir pademonstruotos naujos gamyklinių šviestukų šiluminių savybių tyrimo metodikos, leidžiančios išmatuoti fosforų keitiklių temperatūrą ir šilumos relaksavimo konstantas šviestuko viduje.

### *Ginamieji teiginiai*

1. Fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimai dažninės skyros metodu, vyraujant sinfaziniam fonui, transformuojasi į gesimo trukmių spektrą, kuriame smailių padėtys žymi gesimo trukmių atvirkštinius kampinius dažnius, o aukštis išreiškia santykinę komponentų indėlį į bendrą PL signalą.
2. Geltonosios liuminescencijos gesimo dėsnis 8 – 40 K temperatūros GaN bandinyje itin silpno ( $2,5 \text{ mW/cm}^2$ ) kvazitolydinio sužadavimo atveju yra

aprašomas tokiu pačiu rekombinacijos per donorių – akceptorių poras dėsniumi, kaip ir esant stipresniam ( $10\text{--}10^4 \text{ W/cm}^2$ ) impulsiniam sužadimui.

3. Zolių-gelių metodu susintezuotų YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforų aktyvatoriaus (Ce) emisijos intensyvumą kvazitolydinio, artimo realioms šviestuko veikimo sąlygoms, sužadavimo atveju lemia sugertis YAG gardelės uodeginės būsenose (bandiniuose iškaitintuose 1000 °C temperatūroje) arba CeO<sub>2</sub> fazės sričių susidarymas (bandiniuose, iškaitintuose 1300 °C temperatūroje).
4. Baltuose puslaidininkiniuose konversijos fosforuose šviestukuose esančių spinduliuotės keitiklių, pagamintų neorganinių fosforų pagrindu, temperatūra, išmatuota dažniniu fosforų termometrijos metodu, yra žemesnė nei puslaidininkinio lusto *p-n* sandūros temperatūra.
5. Harmoniškai moduluota srove maitinamo šviestuko tiesioginės įtampos fazės ir moduliacijos gylio pokyčių kreivės srovės atžvilgiu turi charakteringus įdubimus (fazė) ir laiptelius (moduliacija), susijusius su šviestuko vidinių elementų šiluminės relaksacijos konstantomis. Šilumos sklaida puslaidininkinio lusto viduje vyksta per ne ilgesnę nei 1 ms laiko trukmę, o relaksacija į tolesnius konstrukcinius šviestuko elementus vyksta per 10–160 ms, priklausomai nuo šviestuko modelio.

### *Disertacijos planas*

Disertacija yra sudaryta iš keturių skyrių, suskirstytų į smulkesnius poskyrius. Kiekvieno skyriaus išvados yra pateikiamos atitinkamo skyriaus gale, o visos disertacijos išvados yra disertacijos pabaigoje prieš cituojamos literatūros sąrašą. Bendras visuose skyriuose naudotos literatūros sąrašas yra pateikiamas darbo gale. Disertacijos pradžioje yra disertanto kartu su bendraautoriais išpublikuotų mokslinių straipsnių sąrašas (tiek įtrauktų, tiek

neįtrauktą į disertaciją). Šios publikacijos cituojamos tekste su priešdėliu „P“, o konferencijų pranešimai su priešdėliu „K“.

**Pirmame skyriuje**, sudarytame iš trijų poskyrių, yra pateikiama metodinė dažninės skyros matavimų medžiaga. Gesimo trukmės matavimo dažninės skyros metodu įprastinė teorija bei trumpa raidos istorija yra apžvelgiamos pirmame poskyryje. Antras poskyris yra skirtas puslaidininkiniu šviestuku sužadintos PL gesimo tyrimo eksperimento schemai bei eigai, naudotoms daugumoje eksperimentų. Trečias pirmo skyriaus poskyris apžvelgia specifinį dažninės skyros PL gesimo trukmės matavimo atvejį, kai registruojamame signale vyrauja sinfazinis fonas.

**Antras** disertacijos **skyrius**, sudarytas iš dviejų poskyrių, yra skirtas puslaidininkinių optoelektronikos medžiagų dažninei spektroskopijai. Pirmame poskyryje yra apžvelgiami GaN epitaksinių sluoksnių UV ir geltonosios liuminescencijos kinetiniai tyrimai itin silpno kvazitolydinio sužadinimo atveju. Antras poskyris yra skirtas dviejų tipų organinių puslaidininkinių, galimai pritaikomų optoelektronikoje, PL gesimo dėsnų tyrimui dažniniu metodu. Čia yra pateikiami trijų konformacijų polisilano, įterpto į porėtą kvarcą, fluorescencijos ir TQL ligandų su iridžio kompleksais tiek fluorescencijos, tiek fosforescencijos gesimo tyrimų rezultatai ir jų interpretacija.

**Trečias skyrius** yra skiriamas neorganiniams fosforams, kurie gali būti panaudoti bangos ilgio keitikliuose baltuose šviestukuose. Pirmame poskyryje yra apžvelgiami YAG:Ce fosforų emisijos rezultatai, priklausantys nuo cerio koncentracijos ir sintezės temperatūros. YMASG:Ce fosforo emisijos kvantinės išeigos ir gesimo trukmės rezultatai, kaip funkcijos nuo cerio koncentracijos bei sintezės temperatūros, yra nagrinėjami antrame poskyryje. Pastarojo tipo fosforų savybės yra palyginamos su YAG:Ce fosforo savybėmis.

**Ketvirtame skyriuje** yra apžvelgiamos prekinių puslaidininkinių šviestukų šiluminių savybių tyrimų metodikos ir jų rezultatai. Pirmame poskyryje yra pademonstruotas baltame šviestuke sumontuoto spinduliuotės

keitiklio temperatūros nustatymo metodas, pagrįstas fosforų emisijos gesimo trukmės matavimu. Šiame poskyryje yra detalios pristatytos tiek eksperimento, tiek kalibravimo procedūros. Šviestuko šiluminės relaksacijos konstantų matavimo metodas yra pateikiamas antrame skyrelyje. Šiluminių procesų dinaminiam tyrimams yra panaudojama gerai žinoma puslaidininkinio šviestuko tiesioginės įtampos priklausomybė nuo temperatūros. Yra parodyta, kad harmoniškai moduluota srovė maitinamo šviestuko įtampos fazės ir moduliacijos kreivės srovės atžvilgiu demonstruoja charakteringus linkius, žyminčius šilumines konstantas.

#### *Autoriaus indėlis*

Fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimo (dažninės skyros metodu, žadinimui naudojant puslaidininkinius šviestukus) tyrimų stendą, kompiuterizuotą jo valdymą ir visas dažninės skyros metodikos modifikacijas, skirtas darbe aprašytiems eksperimentams atlikti, sukūrė disertacijos autorius, dirbdamas VU Taikomųjų mokslų institute. Taip pat autorius atliko darbe minimus dažninės skyros eksperimentus ir daugumą jų rezultatų interpretacijų. Autorius reikšmingai prisidėjo prie visų bendrų publikacijų ir konferencijos pranešimų rengimo, bei buvo dalies jų pagrindiniu autoriumi.

## PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS DISERTACIJOS TEMA:

### Publikacijos recenzuojamuose žurnaluose

- P1. G. Tamulaitis, J. Mickevičius, **P. Vitta**, A. Žukauskas, M. S. Shur, Q. Fareed, and R. Gaska, "Time- and frequency-domain measurements of carrier lifetimes in GaN epilayers," *Superlatt. Microstruct.* **40**, 274 - 278 (2006).
- P2. G. Tamulaitis, J. Mickevičius, **P. Vitta**, M. S. Shur, K. Liu, Q. Fareed, J. P. Zhang, and R. Gaska "Carrier Lifetimes in GaN Revealed by Studying Photoluminescence Decay in Time and Frequency Domains," *ECS Transactions* **3**, 307-314 (2006).
- P3. A. Katelnikovas, **P. Vitta**, P. Pobedinskas, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, J. E. Jørgensen, and A. Kareiva "Photoluminescence in sol gel-derived YAG:Ce phosphors," *J. Cryst. Growth* **304**, 361-368 (2007).
- P4. **P. Vitta**, P. Pobedinskas, and A. Žukauskas "Phosphor Thermometry in White Light-Emitting Diodes," *IEEE Photonic Technol. Lett.* **19**, 399-401 (2007).
- P5. J. Mickevičius, G. Tamulaitis, **P. Vitta**, A. Žukauskas, M.S. Shur, J. Zhang, J. Yang, and R. Gaska "Carrier dynamics in GaN at extremely low excited carrier densities," *Solid State Commun.* **145**, 312-315 (2008).
- P6. J. Mickevičius, **P. Vitta**, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, M.S. Shur, J. Zhang, J. Yang, and R. Gaska "Luminescence decay kinetics in GaN studied by frequency domain measurements," *Acta Phys. Pol. A* **113**, 833-837 (2008).
- P7. K. Kazlauskas, A. Dementjev, V. Gulbinas, L. Valkunas, **P. Vitta**, A. Žukauskas, N. Ostapenko, and S. Suto "Temperature independent exciton relaxation in poly(di-n-hexylsilane) confined in nanoporous silica," *Chem. Phys. Lett.* **456**, 261-264 (2008).
- P8. D. Tomkutė-Lukšienė, T. Malinauskas, A. Stanišauskaitė, V. Getautis, K. Kazlauskas, **P. Vitta**, A. Žukauskas and S. Juršėnas „Efficient phosphorescent bis-cyclometallated iridium complex based on triazole-quinoline ligand," *J. Photochem. Photobiol. A* **198**, 106-110 (2008).
- P9. **P. Vitta** and A. Žukauskas "Thermal characterization of light-emitting diodes in the frequency domain," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103508 (2008).
- P10. **P. Vitta** and A. Žukauskas, "Thermal characterization of light-emitting diodes in the frequency domain," *Phys. Status Solidi C*, **6**, S887-S880 (2009).

- P11. A. Katelnikovas, T. Bareika, **P. Vitta**, T. Jüstel, H. Winkler, A. Kareiva, A. Žukauskas, G. Tamulaitis “YMgAlSiO:Ce Phosphors - Prospective for Warm-White Light Emitting Diodes,” *Opt. Mater.* **32**, 1261 (2010).
- P12. **P. Vitta**, I. Reklaitis, and A. Žukauskas „Phase resolved fluorescence lifetime measurements in the presence of high background signals,” *Sens. Act. B* (pateiktas spaudai).

### **Konferencijų pranešimai disertacijos tema**

- K1. **P. Vitta**, A. Žukauskas, A. Novičkovas, M. S. Shur, R. Gaska, “Puslaidininkiniu šviestuku sužadintos fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimai dažninės skyros metodu”, 36-ji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija. Programa ir pranešimų tezės (Vilnius, 2005 m. birželio 16–18 d.), p. 68.
- K2. A. Zukauskas, J. Mickevicius, **P. Vitta**, G. Tamulaitis, M. Shur, R. S. Qhalid Fareed, J. P. Zhang, and R. Gaska, “Carrier dynamics in GaN epilayers revealed by time- and frequency-domain measurements,” *Int. Conf. Blue Lasers and Light Emitting Diodes ISBLLED 2006. Programme and Abstract Book* (Montpellier, France, May 15–19, 2006), p. 72–73.
- K3. **P. Vitta**, P. Pobedinskas, and A. Zukauskas, “Phosphor thermometry in a white LED,” *Int. Conf. Blue Lasers and Light Emitting Diodes ISBLLED 2006. Programme and Abstract Book* (Montpellier, France, May 15–19, 2006), p. 106-107.
- K4. K. Kazlauskas, S. Jursenas, **P. Vitta**, A. Zukauskas, V. Getautis, and J. Gražulevičius, „Application of UV LED based frequency-domain fluorometry for estimation of fluorescence lifetime in organic LED compounds,” *Programme and Abstract Book* (Montpellier, France, May 15–19, 2006), p. 117-118.
- K5. A. Michalevičiūtė, J. Simokaitienė, J. V. Gražulevičius, K. Kazlauskas, **P. Vitta**, A. Žukauskas, and S. Juršėnas, “Optical properties of blue light-emitting carbazole derivatives for organic light-emitting diodes,” *10<sup>th</sup> Eur. Conf. Organised Films. Book of Abstracts* (Riga, Latvia, August 20–24, 2006), p. 96.
- K6. G. Tamulaitis, J. Mickevicius, **P. Vitta**, A. Zukauskas, M. S. Shur, Q. Fareed, J. P. Zhang, and R. Gaska, “Study of yellow luminescence in GaN using photoluminescence spectroscopy in time and frequency domains,” *Eur. Workshop on III-Nitride Semiconductor Materials and Devices (EW3NS). Programme* (Heraklion, Crete, Greece, September 18–20, 2006), p. 85.

- K7. G. Tamulaitis, J. Mickevičius, **P. Vitta**, A. Žukauskas, M. S. Shur, K. Liu, Q. Fareed, J. P. Zhang, and R. Gaska, “Carrier lifetimes in GaN revealed by studying photoluminescence decay in time and frequency domains,” 210<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society. Meeting Abstracts (Cancun, Mexico, October 29 – November 3, 2006).
- K8. J. Mickevičius, **P. Vitta**, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, M.S. Shur, J. Zhang, J. Yang, R. Gaska, “Luminescence decay kinetics in GaN studied by frequency-domain measurements,” 13th International Symposium on Phenomena in Semiconductors, Abstract (Vilnius, 2007 rugpjūčio 26-29).
- K9. **P. Vitta**, T. Bareika, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, A. Katelnikovas, A. Kareiva, „Photoluminescence analysis of sol-gel derived YAG:Ce phosphors,” The 9-th International Conference-School „Advanced materials and technologies“. Abstract (Palanga, 2007 rugpjūčio 27-31).
- K10. T. Malinauskas, V. Getautis, D. Tomkutė-Lukšienė, K. Kazlauskas, **P. Vitta**, A. Žukauskas, S. Juršėnas, V. Gaidelis, and V. Jankauskas, “Phosphorescent iridium (III) complexes possessing charge transporting fragments,” 7th Int. Conf. Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, ICEL-7. Program and Abstracts (Dresden, Germany, September 2-6, 2008), p. 161.
- K11. **P. Vitta** and A. Žukauskas „Thermal Characterization of Light-Emitting Diodes in the Frequency Domain,” Abstracts of the International Workshop on Nitride semiconductors IWN2008 (Montreux, Switzerland October 6-10, 2008), p. 513.
- K12. **P. Vitta**, Z. Vaitonis, A. Žukauskas, „Puslaidininkinių šviestukų šiluminis charakterizavimas“, 38-ji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija. Programa ir pranešimų tezės (Vilnius, 2009 m. birželio 8-10 d.), p. 264.
- K13. **P. Vitta**, I. Reklaitis, and A. Žukauskas, “Fluorescence lifetime measurements in the frequency domain in the presence of high in-phase background,” Programa ir pranešimų tezės (Vilnius, 2009 m. birželio 8-10 d.), p. 44.
- K14. **P. Vitta**, I. Reklaitis, and A. Žukauskas, “Fluorescence lifetime measurements in the frequency domain in the presence of high in-phase background,” 11th Int. School-Conf. Advanced Materials and Technologies. Abstracts (Palanga, August 27–31, 2009), p. 44.
- K15. **P. Vitta**, Z. Vaitonis, and A. Žukauskas, „Thermal Characterization of Light-Emitting Diodes“ XXXVIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec“ 2009 Abstracts (Krynica-Zdroj, Poland, June 19-26, 2009), p. 63.



**PUBLIKACIJOS IR PATENTAI (PARAIŠKOS) NEĮTRAUKTI Į DISERTACIJĄ**

- P13. A. Žukauskas, A. Novičkovas, **P. Vitta**, M. S. Shur, and R. Gaska, “Raman measurements in water using a high-power light-emitting diode,” *J. Raman Spectrosc.* **34**, 471–473 (2003).
- P14. A. Žukauskas, K. Breivė, Z. Bliznikas, A. Novičkovas, **P. Vitta**, R. Vaicekauskas, A. Navickas, R. Gaska, and M. S. Shur, “Puslaidininkinė lempa šviesos terapijai,” *Elektronika ir elektrotechnika* **5**, 38–42 (2003).
- P15. **P. Vitta**, A. Žukauskas, R. Gaska, and M. S. Shur, “White complementary solid-state lamp,” *Leukos*, **1**, 59–66 (2004).
- P16. A. Zukauskas, R. Vaicekauskas, F. Ivanauskas, G. Kurilcik, Z. Bliznikas, K. Breive, J. Krupic, A. Rupsys, A. Novickovas, **P. Vitta**, A. Navickas, V. Raskauskas, M. S. Shur, and R. Gaska, “Quadrichromatic white solid-state lamp with digital feedback,” *Proc. SPIE* **5187**, 185–198 (2004).
- P17. A. Žukauskas, **P. Vitta**, A. Novickovas, N. Kurilcik, S. Jursenas, H. Calkauskas, and R. Gaska, “AlGaIn-based deep-UV LEDs for fluorescence sensing,” *Proc. SPIE* **5617**, 249–260 (2004).
- P18. **P. Vitta**, N. Kurilčik, S. Juršėnas, A. Žukauskas, E. Bakienė, J. Zhang, T. Katona, Y. Bilenko, A. Lunev, X. Hu, J. Deng, and R. Gaska, “Fluorescence-lifetime identification of biological agents using deep ultraviolet light-emitting diodes,” *Proc. SPIE* **5990**, 233–246 (2005).
- P19. **P. Vitta**, N. Kurilčik, S. Juršėnas, A. Žukauskas, A. Lunev, Y. Bilenko, J. Zhang, X. Hu, J. Deng, T. Katona, and R. Gaska, “Deep-UV light-emitting diodes for frequency-domain measurements of fluorescence lifetime in basic biofluorophores,” *Appl. Phys. Lett.* **87**, 084106, 3 p. (2005).
- P20. N. Kurilčuk, **P. Vitta**, A. Žukauskas, R. Gaska, A. Ramanavičius, A. Kaušaitė, and S. Juršėnas, “Fluorescence detection of biological objects with ultraviolet and visible light-emitting diodes,” *Optica Applicata* **36**, 193-198 (2006).
- P21. A. Žukauskas, N. Kurilčik, **P. Vitta**, S. Juršėnas, E. Bakienė, and R. Gaska, “Optimization of a UV light-emitting diode based fluorescence-phase sensor,” *Proc. SPIE* **6398**, Y1–Y14 (2006).
- P22. **P. Vitta**, A. Žukauskas, R. Gaska, and M. Shur, “White light-emitting device and method,” US Patent No 7,095,056 (2006).

- P23. A. Urbonavičiūtė, P. Pinho, G. Samuolienė, P. Duchovskis, **P. Vitta**, A. Stonkus, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, and L. Halonen “Effect of short-wavelength light on lettuce growth and nutritional quality,” *Sodininkystė ir daržininkystė*, **26**, 157 (2007).
- P24. A. Urbonavičiūtė, P. Pinho, G. Samuolienė, P. Duchovskis, **P. Vitta**, A. Stonkus, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, and L. Halonen, “Influence of bicomponent complimentary illumination on development of radish,” *Sodininkystė ir daržininkystė*, **26**, 309 (2007).
- P25. A. Žukauskas, **P. Vitta**, N. Kurilčik, S. Juršėnas and E. Bakienė “Biological applications of frequency-domain fluorescence lifetime measurements using ultraviolet light-emitting diodes,” *Opt. Mater.* **30** 800-805 (2008).
- P26. Z. Vaitonis, **P. Vitta**, and A. Žukauskas, “Measurement of the junction temperature in high-power light-emitting diodes from the high-energy wing of the electroluminescence band,” *J. Appl. Phys.* **103**, 093110 (2008).
- P27. A. Žukauskas, P. Duchovskis, Z. Bliznikas, G. Samuolienė, A. Urbonavičiūtė, **P. Vitta** „Žalingų nitratų kiekio augaluose sumažinimo, apšvitinant kietakūnio šviestuvo sukuriamu šviesos srautu, būdas ir įrenginys,“ Lietuvos respublikos patentas, Nr. 5516 (2008 09 25).
- P28. A. Žukauskas, P. Duchovskis, Z. Bliznikas, G. Samuolienė, A. Urbonavičiūtė, and **P. Vitta**, “Method and apparatus for the reduction of harmful nitrates in plants using radiant flux generated by a solid-state illuminator,” PCT Patent App. No. WO2008048080 (2008).
- P29. **P. Vitta**, G. Tamulaitis, D. Shevchenko, A. Žukauskas, N. Starzhinskiy, K. Katrunov, and V. Ryzhikov “Luminescence study of ZnSe based scintillators in frequency domain,” *Lith. J. Phys* **48**, 243-247 (2008).
- P30. A. Žukauskas, R. Vaicekauskas, F. Ivanauskas, H. Vaitkevičius, **P. Vitta**, and M. S. Shur “Statistical Approach to Color Quality of Solid-State Lamps,” *IEEE Sel. J. Sel Top. Quantum Electron.* **15**, 1189-1198 (2009).
- P31. M. Karaliūnas, **P. Vitta**, A. Žukauskas, A. Zahnd, D. Bista, B. B. Chhetri, and M. R. Updhyaya “Characterization of Nepali Solid-state Lamps” *Elektronika ir Elektrotechnika* **1**, 29-34 (2009).
- P32. Z. Bliznikas, K. Breivė, A. Novičkovas, **P. Vitta**, and A. Žukauskas, “Solid-State lamp for the improvement of nutritional quality of leafy vegetables,” *Elektronika ir Elektrotechnika* **8**, 47-50 (2009).

- P33. J. Mickevičius, G. Tamulaitis, **P. Vitta**, A. Žukauskas, N. Starzhinskiy, V. Ryzhikov, „Characterization of ZnSe(Te) scintillators by frequency domain luminescence lifetime measurements“, Nucl. Instr. and Meth. A **610**, 321-324 (2009)
- P34. G. Samuoliene, A. Urbonavičiūtė, P. Duchovskis, Z. Bliznikas, **P. Vitta**, and A. Žukauskas, “Decrease in nitrate concentration in leafy vegetables under solid-state illuminator,” HortScience **44**, 1857-1860 (2009).
- P35. A. Urbonavičiūtė, G. Samuoliene, S. Sakalauskienė, A. Brazaitytė, J. Jankauskienė, P. Duchovskis, V. Ruzgas, A. Stonkus, **P. Vitta**, A. Žukauskas, and G. Tamulaitis, “Effect of flashing amber light on nutritional quality of green sprouts,” Agronomy Res. **7**, 761-767 (2009).
- P36. A. Žukauskas, R. Vaicekauskas, F. Ivanauskas, H. Vaitkevičius, **P. Vitta**, and M. Shur “New Statistical Figures of Merit for Color Quality of Solid-State Lamps,” ECS Transactions **19**, 13-20 (2009).
- P37. A. Žukauskas, R. Vaicekauskas, F. Ivanauskas, H. Vaitkevičius, **P. Vitta**, and M. S. Shur, “Multiwavelength solid-state lamps with an enhanced number of rendered colors,” PCT Patent App. No WO2009102745 (2009).
- P38. A. Žukauskas, R. Vaicekauskas, F. Ivanauskas, H. Vaitkevičius, **P. Vitta**, and M. S. Shur, “Solid-state lamps with complete conversion in phosphors for rendering and enhanced number of colors,” PCT Patent App. No WO2009117286 (2009).
- P39. A. Žukauskas, R. Vaicekauskas, F. Ivanauskas, H. Vaitkevičius, **P. Vitta**, and M. S. Shur, “Solid-state lamps with partial conversion in phosphors for rendering and enhanced number of colors,” PCT Patent App. No WO2009117287 (2009).
- P40. N. Ryškevič, S. Juršėnas, **P. Vitta**, E. Bakienė, R. Gaska, and A. Žukauskas “UV light-emitting diode based fluorescence sensor conceptual design for real-time bioparticle detection,” Sens. Actuat. B, doi:10.1016/j.snb.2010.05.042 (priimtas spaudai 2010).

# 1. LIUMINESCENCIJOS GESIMO TRUKMĖS MATAVIMAI DAŽNINĖS SKYROS METODU

## 1.1 Klasikinės liuminescencijos gesimo tyrimo teorijos apžvalga

Liiuminescencija yra bendriausias terminas, apimantis elektromagnetinės spinduliuotės emisiją dėl netermiškai sužadintų elektronų šuolių iš aukštesnių sužadavimo lygmenų į žemesnius. Istoriskai tai yra gana naujas šviesos generavimo būdas, nesusijęs su aukštomis temperatūromis kaip juodojo kūno spinduliuotė. Šiuolaikinėje mokslinėje literatūroje liuminescencija yra skirstoma į keletą tipų priklausomai nuo to, koku būdu yra sužadinami krūvininkai bei kokio tipo medžiagos liuminescuoja. Bioliuminescencija, chemoluminescencija, mechanoluminescencija, elektroliuminescencija (EL), fotoluminescencija (PL), radioluminescencija, sonoluminescencija ir termoluminescencija yra bene dažniausiai aptinkami liuminescencijos potipiai. Iš kitos pusės fotoluminescenciją, vykstančią cheminiuose junginiuose ir organinės prigimties medžiagose, yra priimta skirstyti į fluorescenciją ir fosforescenciją priklausomai nuo sužadintų elektroninių būsenų tipo. Pastaruoju metu yra nusistovėjęs apibrėžimas, kad fluorescencija vyksta krūvininkams rekombinuojant į pagrindinę singletinę būseną iš singletinių lygmenų, o fosforescencija – iš tripletinių [1]. Elektronų sukinio atrankos taisyklė „leidžia“ rekombinaciją iš singletinių lygmenų, todėl sužadintų singletinių būsenų gyvavimo trukmė dažniausiai yra iki 10 ns. Tripletinių būsenų rekombinacija į singletinę yra draudžiama, taigi emisija gali būti stebima mikrosekundes ar net minutes po sužadavimo.

Istoriskai fluorescencijos termino pradininku galime laikyti G. G. Stoką (*George Gabriel Stokes*), kuris stebėtai chinino sulfato emisijai aprašyti įvedė terminą „fluorescencija“ (1852 m.) [2], kildinamą nuo mineralo fluorito (kalcio fluorido). Šio mineralo sudėtyje dažnai yra divalenčio europio priemaišų, sukeliančių fotoluminescenciją. Iš tikrųjų pirmą kartą fluorescencija buvo pastebėta 1565 m. ispanų fiziko *Nicolas Monardes*, kuris aprašė keistą mėlynos spalvos švytėjimą medienos ekstrakto *Lignum Nephriticum*. Pirmasis

fosforescenciją 1602 m. pastebėjo batsiuovys *Vincenzo Cascariolo*, kurio hobis buvo alchemija. Eksperimentuodamas su įvairiais mineralais jis atrado taip vadinamą *Bolonijos akmenį*, kuris švytėjo palaikius jį šviesoje. Žodis fosforescencija yra kildinamas iš graikiškų žodžių junginio, reiškiančio „šviesos užlaikymą“ [3].

### 1.1.1 Liuminescencijos gesimo aprašymas ir tyrimas

Liuminescuojančios medžiagos dažniausiai yra apibūdinamos sugerties ir emisijos spektriniais skirstiniais, tačiau ne visuomet pakanka laike integruotų tyrimų. Šiais laikais yra įprasta liuminescuojančią medžiagą charakterizuoti ir emisijos gesimo dėsnio  $I(t)$  (atsako funkcija), kuris yra susijęs su molekuline medžiagos sandara ir aplinka bei suteikia informacijos apie medžiagos krūvininkų savybes, emisijos prigimtį ir pan. Emisijos gesimo dėsnis gali būti įvairios formos priklausomai nuo elektronų sužadavimo, relaksacijos ir rekombinacijos mechanizmų sudėtingumo. Paprasčiausiu atveju, kai turime vieną fluoroforą su vieno tipo rekombinacijos mechanizmu, PL dažniausiai gęsta vienaeksponentiškai [1]:

$$I(t) = \alpha \exp(-t/\tau). \quad (1.1)$$

Čia  $\alpha$  yra priešeksponentinis daugiklis, žymintis intensyvumą laiko momentu  $t = 0$ , o  $\tau$  yra PL gesimo trukmė. Kaip tik čia yra iliustruojamas gesimo trukmės, kaip trukmės, per kurią intensyvumas sumažėja  $e$  kartų pradinio laiko momento atžvilgiu, apibrėžimas. Sudėtingesniu atveju, kai turime fluoroforų mišinį ir/arba skirtingus elektronų sužadavimo – rekombinavimo procesus, PL gęsta daugiaeksponentiškai:

$$I(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t/\tau_i). \quad (1.2)$$

Šiuo atveju  $\alpha_i$  atspindi kiekvieno fluoroforo arba skirtingo rekombinacijos proceso santykinę indėlį į bendrą gesimo dėsnį laiko momentu  $t = 0$ . Norėdami įvertinti konkretaus fluoroforo indėlį į integralinį fluorescencijos signalą turime apskaičiuoti santykinio intensyvumo koeficientus  $k_i$  kiekvienam fluoroforui/procesui:

$$k_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i \tau_i}. \quad (1.3)$$

Netvarkiose sistemose, kur sužadintas elektronas dar turi atsitiktinai klajoti kol suranda rekombinacijos centrą, stebimas ištemptai eksponentinis gesimo dėsnis [4]:

$$I(t) = \alpha \exp(-t/\tau)^\beta. \quad (1.4)$$

Čia koeficientas  $\beta$  žymi atsitiktinio klajojimo fraktalinę dimensiją ir jo vertė dažniausiai kinta 0,5–1,5 intervale. Itin didelių sužadinimų atveju (dažniausiai sužadinant impulsiniu lazeriu) stebima bimolekulinė rekombinacija su gana sudėtingu gesimo dėsniu:

$$I(t) = \frac{\alpha \exp(-t/\tau)}{1 + \alpha \gamma \tau [1 - \exp(-t/\tau)]}. \quad (1.5)$$

Čia  $\gamma$  yra bimolekulinės rekombinacijos konstanta. Pradiniu laiko momentu ( $t \ll \tau$ ) tokia fluorescencija gęsta hiperboliškai.

Fluorescencijos gesimo dėsnis yra unikalus kiekvieno fluoroforo, esančio konkrečioje aplinkoje, požymis. Biofluoroforų gesimas dažniausiai gali būti aprašytas vienaeksponentiniu arba daugiaeksponentiniu gesimo dėsniu su konkrečiomis gesimo trukmių ir santykinų indėlių vertėmis.

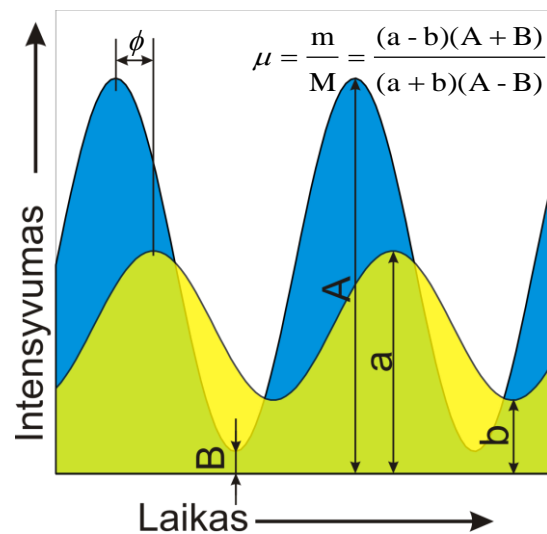
Fotoluminescencijos gesimo dėsnis gali būti matuojamas dviem būdais [1]. Pirmasis metodas yra paremtas bandinio sužadinimu itin trumpu impulsu ir stebėjimu kaip fotoluminescencijos signalas gęsta laike. Antrasis būdas yra žadinti harmoniškai moduliotu signalu ir matuoti, kaip keičiasi luminescencijos signalo fazė ir moduliacijos gylis sužadinimo atžvilgiu. Iš esmės šie metodai suteikia tą pačią informaciją, nes jie yra susieti Furjė transformacijos ryšiu, o skiriasi tik naudojama tyrimo įranga bei duomenų analize.

Naudodami laikinės skyros tyrimo metodą ir turėdami žadinimo impulsą daug trumpesnę nei tiriama gesimo trukmė, ją galime nustatyti skaičiuodami atsako funkcijos polinkį natūrinio logaritmo skalėje:

$$\tau = - \left[ \frac{\partial \ln I(t)}{\partial t} \right]^{-1}. \quad (1.6)$$

Kai tyrimo įrangos aparatinė (žadavimo impulsas, išmatuotas ta pačia įranga) ir matuojama atsako funkcija persidengia platesniame laiko intervale, tada yra registruojama šių funkcijų konvoliucija, ir norint nustatyti gesimo dėsnį, reikia atlikti sudėtingą dekonvoliucijos procedūrą. Šiuolaikinei skaičiavimo įrangai, naudojančiai modernius (pvz. greitos Furjė transformacijos) metodus, tokie skaičiavimai nėra kliūtis, tačiau tam tikrais atvejais gali apsunkinti tyrimo eigą.

Naudodami dažninės skyros metodą, fluorescencijos gesimo trukmę nustatome iš harmoniškai moduluotų sužadavimo ir fluorescencijos signalų fazių skirtumo matavimo. Dažninės skyros fluorescencijos gesimo trukmės matavimo metodikos principas yra pavaizduotas 1.1 paveiksle. Čia žadinantis signalas yra moduluotas cikliniu



1.1 pav. Dažninės skyros fluorescencijos gesimo trukmės matavimo principas (adaptuota pagal [1]).

dažniu  $\omega$  su moduliacijos gyliu  $M$ , o fluorescencijos signalas yra moduluotas tokiu pačiu dažniu, bet moduliacijos gyliu  $m$ . Dėl baigtinės fluorescencijos gesimo spartos ( $\tau > 0$ ) fluorescencijos fazė vėluoja dydžiu  $\phi$ , ir moduliacijos gylis  $m$  yra mažesnis už  $M$ . Bendru atveju fluorescencijos fazės poslinkis yra išreiškiamas taip:

$$\phi(\omega) = \arctan(N_\omega / D_\omega), \quad (1.7)$$

o moduliacijos gylis sumažėjimas –

$$\mu(\omega) = \frac{m}{M} = \sqrt{N_\omega^2 + D_\omega^2}. \quad (1.8)$$

Čia  $N_\omega$  ir  $D_\omega$  yra taip vadinamos dažninės skyros sinuso ir kosinuso intensyvumo transformacijos, kurios bendru atveju yra išreiškiamos taip [1]:

$$N_\omega = \int_0^\infty I(t) \sin \omega t dt \bigg/ \int_0^\infty I(t) dt \quad \text{ir} \quad D_\omega = \int_0^\infty I(t) \cos \omega t dt \bigg/ \int_0^\infty I(t) dt. \quad (1.9)$$

Fazės poslinkio ir moduliacijos gylio mažėjimo priklausomybės iš esmės gali būti nustatomos bet kokiam gesimo dėsniai, nors analizinė išraiška gali būti apskaičiuojama tik tam tikrais atvejais. Pavyzdžiui, turėdami daugiaeksponentinį gesimą, sinuso ir kosinuso transformacijas galime užrašyti taip:

$$N_\omega = \frac{\sum_i \frac{a_i \omega \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}}{\sum_i a_i \tau_i}, \quad D_\omega = \frac{\sum_i \frac{a_i \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}}{\sum_i a_i \tau_i}. \quad (1.10)$$

Bendru atveju fazės poslinkio ir moduliacijos gylio priklausomybės turi būti matuojamos plačiame dažnių intervale ir parametrai apskaičiuojami naudojant mažiausių kvadratinių nuokrypių geriausio netiesinio funkcinio dėsnio parinkimo būdą. Pavyzdžiui, pritaikę dviejų eksponenčių gesimo dėsnį eksperimento duomenims, gauname  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  ir  $\alpha_1$  parametrus (antrasis santykinio indėlio koeficientas yra priklausomas  $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ ).

Vienaeksponentinio gesimo atveju fazės poslinkis ir moduliacijos gylio sumažėjimas gali būti išreikštas žymiai paprastesniu būdu:

$$\tan \phi = \omega \tau, \quad \mu = (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2}. \quad (1.11)$$

Matome, kad čia jau nebūtina nagrinėti fazės ir moduliacijos priklausomybių, kaip funkcijų nuo dažnio, o pakanka išmatuoti fazės poslinkį ar moduliacijos gylio sumažėjimą ties vienu dažniu ir tokiu būdu iš karto apskaičiuoti gesimo trukmę. Tokiu atveju galime atlikti fluorescencijos gesimo trukmės matavimus realiame laike. Netgi jei iš anksto nežinome gesimo dėsnio formos, tai fazės poslinkis ties konkrečiu dažniu gali būti laikomas fluoroforą charakterizuojančiu parametru (vidutine gesimo trukme). Neretai yra naudojamas vidutinės gesimo trukmės terminas, apibrėžiamas kaip trukmė, per kurią intensyvumas sumažėja



$e$  kartų (laikinės skyros matavimuose) arba apskaičiuojamas iš fazės ar moduliacijos gylio vertės pagal (1.11) sąryšį ties vienu dažniu. Vidutinės gesimo trukmės naudojimas reiškia grubų bet kokio gesimo dėsnio aproksimavimą vienaeksponentiniu gesimo dėsniu ir sutampa su tikrąja emisijos gesimo trukme tik iš tikrųjų esant vienaeksponentiniam gesimui. Dvieksponentinio gesimo atveju vidutinė gesimo trukmė dažniausiai nesutampa nė su viena tikrąja gesimo trukme ir priklauso tiek nuo pačių trukmių, tiek nuo santykinųjų jų indėlių.

Sutelkiant dėmesį ties liuminescencijos gesimo trukmės matavimais žadanimui naudojant puslaidininkinius šviestukus galima trumpai palyginti šių metodų trūkumus ir privalumus. Neginčijami laikinės skyros metodo privalumai yra tiesioginis gesimo dėsnio vaizdavimas ir galimybė lengvai eliminuoti foną bei parazitinių triukšmą, tačiau negalime užmiršti būtinybės kaupti duomenis ir atlikti dekonvoliucijos procedūrą. Taip pat laikinės skyros atveju dažniausiai yra dirbama santykinai siaurame matuojamų gesimo trukmių intervale ir didelės momentinės sužadavimo galios, bet mažos vidutinės energijos, režime. Tuo tarpu dažninės skyros atveju nepaisant to, kad reikalinga Furjė transformacija ir dekonvoliucijos procedūra fono bei parazitinio signalo eliminavimui, galime realizuoti vieno kanalo matavimus realiame laike aparatinę funkciją įskaitydami į atimamą pradinį fazių skirtumą. Taip pat priešingai nei laikinės skyros atveju, čia matavimai vyksta plačiame gesimo trukmių intervale bei santykinai mažos momentinės galios, bet didelės vidutinės energijos (kvazitolydinio sužadavimo), režimu. Dažninės skyros metodas įgyja esminių privalumų laikinės skyros matavimų atžvilgiu dviem išskirtiniais atvejais. Pirma, kai vienu metu matuojamos santykinai ilgos ( $> \mu\text{s}$ ) ir trumpos (nanosekundžių eilės) gesimo trukmės. Tokiu atveju laikinės skyros metode reikia naudoti reto pasikartojimo impulsus, o dažninės skyros metode platų dažnių intervalą, bet iš to seka, kad per ilgesnį laiko tarpą (integravimo laiką) detektorių pasiekiančių fotonų skaičius yra žymiai didesnis (dešimtimis kartų, priklausomai nuo konkretaus eksperimento) dažniniame metode (didesnė

vidutinė energija). Apskritai, jei žadinimui naudojami ribotos galios šaltiniai (šviestukai ar lazeriniai diodai) arba negalima momentinės galios didinti kiek norima (pvz. dėl netiesinių reiškinių), tai dažninės skyros atveju turimas didesnės vidutinės galios sužadinimas tampa reikšmingu privalumu prieš impulsinius metodus. Kaip žinome, Puasoninio triukšmo atveju, kuris pasireiškia naudojant savaiminės emisijos šviesos šaltinius, t.y. šviestukus, signalo triukšmo santykis yra lygus kvadratinei šakniai iš fotonų skaičiaus. Kitaip sakant, norėdami turėti vienodo patikimumo rezultatus laikinės skyros metodu, eksperimentą turėtume atlikti žymiai ilgesnį laiko tarpą. Antras išskirtinis atvejis yra tyrimas medžiagų, pasižyminčių gesimo dėsnio priklausomybe nuo sužadinimo intensyvumo (nepusiausvirųjų krūvininkų tankio). Laikinės skyros tyrimo atveju turime žymų nepusiausvirųjų krūvininkų skaičiaus kitimą nuo to momento, kai baigiasi sužadinimo impulsas. Jei dėl kokių nors priežasčių gesimo sparta priklauso nuo nepusiausvirųjų krūvininkų tankio, tai gauname, kad kiekvienu laiko momentu po sužadinimo impulso turime kitą gesimo dėsnį (arba tiesiog kitos vertės gesimo trukmę) ir tokia situacija labai apsunkina eksperimentinių rezultatų interpretaciją. Dažninės skyros metodo atveju vidutinis nepusiausvirųjų krūvininkų tankis yra apsprendžiamas nuolatinės sužadinimo dedamosios, o moduluota dalis dažniausiai sudaro 10–95% viso sužadinimo.

### *1.1.2 Dažninės skyros tyrimo metodikų evoliucija ir veikimas*

Pirmieji bandymai įvertinti trumpos trukmės naudojant moduluoto signalo fazės užlaikymą buvo pasiūlyti dar 1899 metais [5], o pirmieji fazinės skyros fluorimetrai buvo pristatyti 1826 m. [6] ir vėliau [7], kuriais buvo atlikta dauguma Jablonskio ankstyvųjų tyrimų, kuriant žymiąją Jablonskio diagramą [8]. Taigi jau XIXa. pradžioje buvo išryškinta laikinės skyros matavimų būtinybė medžiagų elektroninių būsenų ir lygmenų tyrimams. Kita vertus, kadangi fazės matavimai santykinai aukštuose dažniuose (megahercų eilės) reikalauja sparčių ir tikslių signalų apdorojimo prietaisų, praktinis dažninės skyros fluorescencijos tyrimo metodikų vystymasis prasidėjo 1969 metais

pademonstravus heterodinavimo metodą signalų registravimui ir analizei [9]. Dauguma eksperimentinių metodų, naudotų iki 1983-ųjų, leisdavo išmatuoti tik vidutinę fluorescencijos gesimo trukmę, o ne visą gesimo dėsnį, ir tokia informacija buvo sunkiai interpretuojama dėl sudėtingos savo prigimties. Dauguma tuometinių dažninės skyros eksperimentų vykdavo ties keliais fiksuotais dažniais, ir tik 1980 m. buvo pademonstruoti pirmieji prietaisai, galintys dirbti tolydiniame dažnių ruože [10, 11]. Šie prietaisai jau leido atlikti matavimus tolydiniame 1 – 200 MHz intervale, ir jų pagrindu yra gaminami šiuolaikiniai dažninės skyros fluorimetrai [12].

Dažninės skyros tyrimo metoduose galima išskirti dvi iš dalies nepriklausomas aparatinės dalis: moduluoto sužadavimo įrangą ir moduluoto fotoluminescencijos signalo registravimo (kartu su fazės poslinkio bei demoduliacijos koeficiento matavimo) įrenginius. Abiejų šių sistemų darbas turi būti sinchronizuotas atraminiu dažniu ir pradine faze. Pastaruoju metu yra naudojama keletas skirtingų aparatinių sprendimų, realizuojančių norimus tyrimus.

Sužadavimo dalis visų pirma priklauso nuo spinduliuotės šaltinio, naudojamo bandiniui sužadinti. Fotoluminescencijos dažninės skyros tyrimams gali būti naudojami bet kokie nuolatinės veikos arba aukšto pasikartojimo dažnio impulsiniai šviesos šaltiniai. Pirmuosiuose fazinės skyros fluorimetruose buvo naudojamos išlydžio lempos su akustooptiniais [13] šviesos intensyvumo modulatoriais. Pagrindinis tokio sužadavimo trūkumas buvo tai, kad tuometiniai stovinčių bangų pagrindu veikiantys akustooptiniai modulatoriai dirbo tik ties konkrečiais dažniais ir nebuvo galimybės realizuoti moduliacijos tolydiniame dažnių intervale. Akustooptiniai modulatoriai buvo naudojami ir pirmiesiems nuolatinės veikos lazeriams moduluoti. Tik sukūrus elektrooptinius šviesos pluošto modulatorius buvo pademonstruoti dažninės skyros fluorimetrai veikiantys tolydiniame dažnių intervale [10, 11]. Iš kitos pusės, netgi šiuolaikiniuose fluorimetruose naudojami elektrooptiniai modulatoriai neišvengiamai turi trūkumą – itin akštą (1–7 kV) valdymo

įtampą. Radijo dažnio stiprintuvai paprastai stiprina įtampą iki 100 V, todėl elektrooptinių moduliatorių pralaidumas arba moduliacijos gylis dažniausiai tėra iki 10% lazeriams ir iki 5% išlydžio lempoms. Norint supaprastinti ir atpiginti sužadavimo aparatinę dalį, reikia naudoti vidinio moduliavimo šviesos šaltinius, kaip impulsinius ir puslaidininkinius lazerius arba puslaidininkinius šviestukus [1].

Dažninės skyros fluorimetruose bandinio liuminescencijos signalas dažniausiai yra registruojamas sparčiu fotodaugintuvu arba fotodiodu. Tolimesniam elektrinio signalo apdorojimui praktiškai visada yra naudojamas heterodinavimo metodas, leidžiantis aukšto dažnio signalą konvertuoti į reikiamą žemą dažnį, jį sustiprinti ir eliminuoti triukšmą, kintantį kitu dažniu nei atraminis [9]. Dažniausiai heterodinavimas yra realizuojamas sudauginant liuminescencijos signalą, harmoniškai kintantį dažniu  $\omega$  su signalu, kintančiu dažniu  $\omega_c = \omega + \Delta\omega$ , kur dažnių skirtumas  $\Delta\omega$  yra kelių dešimčių hercų eilės. Tarkime, kad registruojamas signalas yra  $I(t) = I_0 [1 + m \cos(\omega t - \phi)]$ , o fotodaugintuvo stiprinimo koeficientą (dinodą) moduluojame taip:  $G(t) = G_0 [1 + m_c \cos(\omega_c t - \phi_c)]$ . Čia  $I_0$  ir  $G_0$  yra integraliniai intensyvumai,  $m$  ir  $m_c$  moduliacijos gyliai, o  $\phi$  ir  $\phi_c$  pradinės fazės. Sudauginę šiuos signalus gauname tokio pavidalo rezultatą:

$$S(t) = N_0 G_0 [1 + m \cos(\omega t - \phi) + m_c \cos(\omega_c t - \phi_c) + m m_c \cos(\omega t - \phi) \cos(\omega_c t - \phi_c)]. \quad (1.12)$$

Atlikę trigonometrinius veiksmus, paskutinį narį galime užrašyti taip :

$$\frac{m m_c}{2} [\cos(\Delta\omega t + \Delta\phi) + \cos(\omega_c t + \omega t + \Delta\phi_c)], \quad (1.12a)$$

kur  $\Delta\omega = \omega_c - \omega$  ir  $\Delta\phi = \phi_c - \phi$ .

Matome, kad dešinėje sąryšio (1.12) pusėje turime nuolatinę dedamąją ir narius, kintančius dažniais  $\omega$ ,  $\omega_c$ ,  $\omega + \omega_c$  ir  $\Delta\omega$ . Narys  $\Delta\omega$  savyje neša informaciją tiek apie pirminio signalo fazę, tiek apie moduliacijos gylį ir gali būti lengvai išskiriamas (išfiltruojamas) iš likusių narių, nes dažniai  $\omega$  ir  $\omega_c$

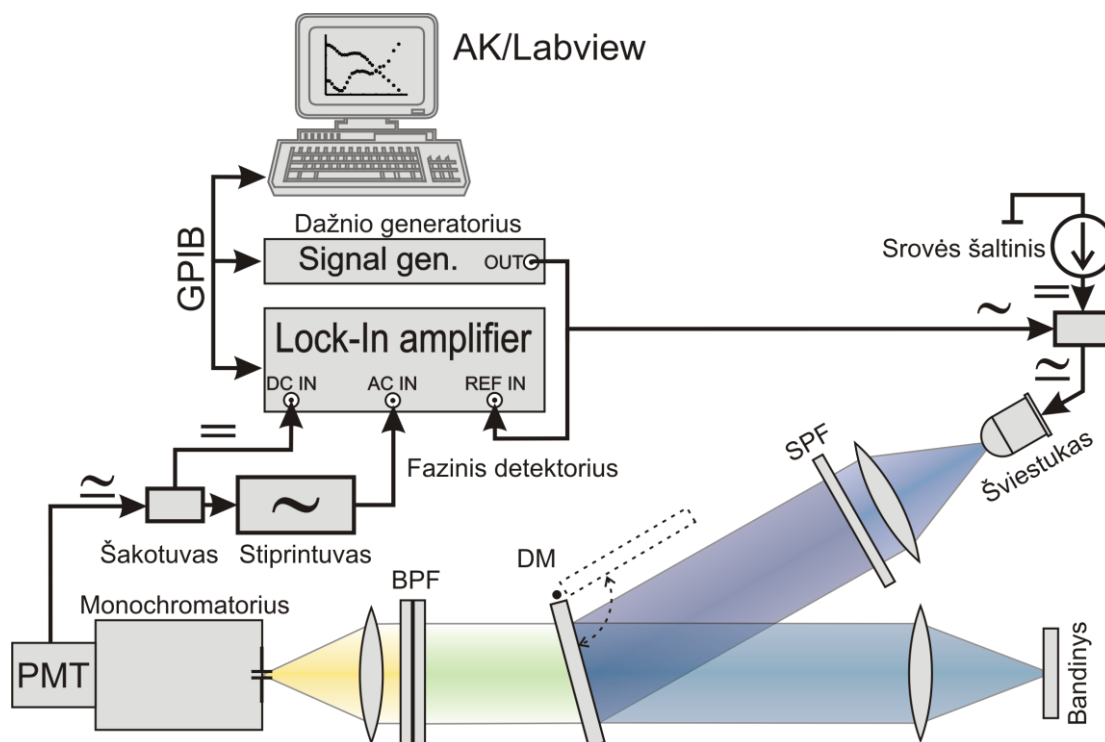
skiriasi nedaug palyginti su jų vertėmis. Žemo dažnio signalas lengvai gali būti išmatuojamas ir skaitmeninamas analoginio – skaitmeninio (AD) signalų keitikliu. Norint realizuoti tokį registravimo metodą praktikoje, reikia turėti mažos fazinės tirties dažnių generatorių ir dažnių sintezatorių (antrą generatorių), galintį sukurti signalą, kintantį dažniu  $\omega_c$ . Signalų daugybą lengviausia atlikti moduluojant fotodaugintuvo dinodą, tačiau to negalima atlikti kompaktiniams fotodaugintuvams, kurie pasižymi greitomis laikinėmis charakteristikomis, mažai priklausančiomis nuo registruojamo kvanto energijos.

Alternatyvus heterodinavimo metodo pritaikymas yra realizuojamas faziniame detektoriuje (angl. *Lock-in amplifier*) [14]. Naudojant serijinės gamybos fazinį detektorių (STANFORD RESEARCH SYSTEMS SR844, JAV), fotodaugintuvo registruojamas aukšto dažnio signalas paduodamas tiesiai į fazinį detektorių, kuriame yra atliekamas heterodinavimas ir išduodamos jau skaitmeninės fazės poslinkio ir moduliacijos gylio vertės atraminio signalo atžvilgiu. Faziniame detektoriuje heterodinavimas atliekamas registruojamą signalą  $I(t) = I \sin(\omega t + \phi)$  (nuolatinė dedamoji nufiltruota) dauginant su atraminiu signalu  $R(t) = R \sin(\omega t + \phi_R)$ . Taigi gaunamas toks rezultatas:

$$S(t) = I \cdot R \sin(\omega t + \phi) \sin(\omega t + \phi_R) = \frac{1}{2} I \cdot R \cos(\phi_R - \phi) + \frac{1}{2} I \cdot R \sin(2\omega t + \phi + \phi_R). \quad (1.13)$$

Kadangi abu signalai kinta tiksliai tuo pačiu dažniu, tai pirmas narys yra pastovus laike ir neša informaciją apie fazių skirtumą bei moduliacijos gylį. Antras kintamas narys gali būti lengvai atskirtas. Iš tikrųjų fazinis detektorius SR 844, naudojamas eksperimento schemeje (1.2 pav.), veikia šiek tiek sudėtingiau ir papildomai naudoja  $90^\circ$  pasuktos fazės atraminį signalą bei tarpinį 180 kHz dažnį, tačiau heterodinavimo principas išlaikomas toks pat.

## 1.2 PL gesimo trukmės matavimai dažninės skyros metodu. Eksperimento schema ir eiga

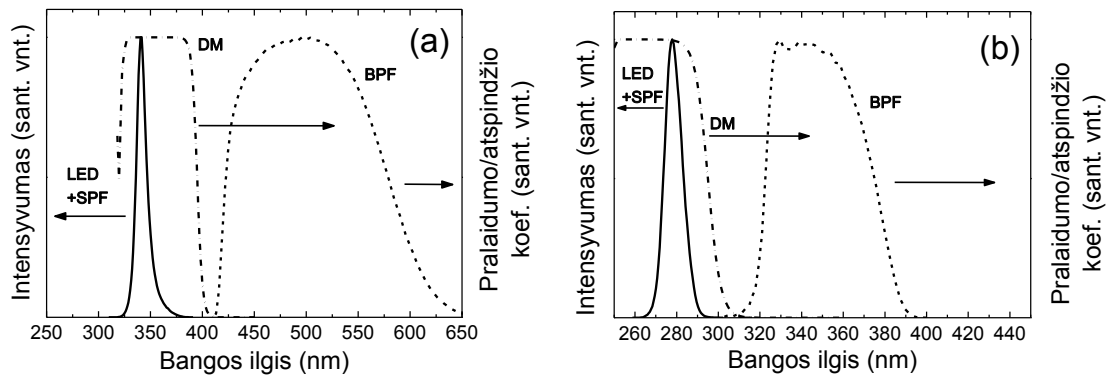


1.2 pav. PL gesimo trukmės matavimo schema (50kHz – 200MHz).

Bendro pobūdžio, šiame darbe aprašomų tyrimų aukšto moduliacijos dažnio (50 kHz – 200 Mhz) fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimo schema yra pavaizduota 1.2 pav. Sužadinimui gali būti naudojami įvairaus bangos ilgio šviestukai kartu su jų spektro ilgabangį kraštą ribojančiais filtrais, tačiau dažniausiai yra naudojami ultravioletinės (UV) srities šviestukai (smailės padėtis ties 340 ir 280 nm) (1.3 pav. išsitiesinės linijos). Šviestukų maitinimas yra užtikrinamas kintamos ir nuolatinės srovių sumatoriumi, kurio funkciją aukštame dažnyje (>50 kHz) atlieka šakotuvas Bias Tee 5547 (PICOSECOND PULSE LABS, JAV). Reikiamo dažnio harmoninis moduliavimo signalas yra generuojamas itin žemos fazinės tirties (fazinis triukšmas -124 dBc/Hz, esant 20 kHz pokyčiui nuo pagrindinio dažnio 470 MHz) signalo generatoriumi (AEROFLEX IFR 2023 A). Fazinis detektorius taip pat yra sinchronizuojamas šio signalo atžvilgiu. Nuolatinė puslaidininkinių šviestukų maitinimo srovė yra tiekama iš savadarbio srovės šaltinio, pagaminto integrinio grandyno LM317 pagrindu. Žadinimo spinduliuotė iš

puslaidininkinio šviestuko yra kolimuojama kvarciniu lęšiu (regimosios srities žadinimo atveju gali būti naudojami ir stikliniai lęšiai), praleidžiama pro ilgabangį spektrinį šviestuko smailės kraštą ribojantį filtrų rinkinį SPF, ir nukreipiama į dichroinį veidrodį DMR. Priklausomai nuo naudojamo šviestuko modelio SPF rinkinys gali būti sudarytas iš pavienių spalvoto stiklo arba interferencinio filtrų, arba jų rinkinių. Dichroinis veidrodis yra gaminamas specialiai reikiamam spektriniam ruožui ir reikiamai eksperimento konfigūracijai (atspindžio kampui). 1.2 paveiksle pavaizduotoje eksperimento schemoje šviesos kritimo į veidrodį kampas yra maždaug 10–15 laipsnių normalės atžvilgiu. Dichroinių veidrodžių, naudojamų su 340 ir 280 nm UV šviestukais, teorinės atspindžio kreivės ( $10^\circ$  kritimo/atspindžio kampui) yra pavaizduotos atitinkamai 1.3a ir 1.3b paveiksluose. Dichroinis veidrodis panaudotas tokioje eksperimento schemoje ne tik supaprastina optinę schemą (nereikia vieno lęšio), bet ir reikšmingai sumažina barstyto žadinimo spinduliuotės patekimą į detektorius. Iš atliktų daugelio eksperimentų patirties galima teigti, kad dichroinis veidrodis iki 50 kartų pagerina žadinančio ir fotoluminescencijos signalų kontrastą detektoriuje. Dichroinis veidrodis yra atverčiamas (pašalinamas), kai atliekami žadinančio signalo (sistemos) matavimai. Reikia pažymėti, kad puslaidininkinių šviestukų spinduliuotė negali būti sukolimuota norimai tiksliai, todėl visų dichroinių veidrodžių ir interferencinių filtrų savybės gali iki 20% skirtis nuo teorinių skaičiavimų. Eksperimento eigoje (1.2 pav.) nuo dichroinio veidrodžio atspindėta žadinančioji spinduliuotė antru lęšiu fokusuojama į bandinį. Pastarasis lęšis parenkamas kuo didesnės santykinės apertūros ( $D/f$ ), kad būtų surenkama kuo daugiau fotoluminescencijos signalo. Bandinys bendru atveju gali būti tiek puslaidininkinė plokštelė, tiek tirpalas kiuvetėje ar fosforų mikrokristalai, įtvirtinti laikikliuose kambario atmosferoje ar vakuuminiame kontroliuojamos temperatūros kriostate. Luminescencijos signalas surenkamas tuo pačiu sužadimui panaudotu lęšiu ir nukreipiamas į dichroinį veidrodį, kuris spinduliuotę, ilgesnio bangos ilgio nei jo atspindžio kraštas, praleidžia tiesiai link detektoriaus, o nuo bandinio atspindėtą (barstyta) sužadimimo spinduliuotę

atspindi atgal link šviestuko. Pro dichroinį veidrodį praėjusi fotoluminescencijos spinduliuotė yra išskiriama spektriškai naudojant reikiamą filtrų rinkinį BPF ir/arba monochromatorių. Priklausomai nuo konkretaus poreikio spektriniam išskirymui gali būti naudojamas monochromatorius arba vien tik filtrų rinkinys. BPF filtrų pavyzdžiai yra pavaizduoti 1.3 pav. punktyrinėmis linijomis. Šioje eksperimento schemoje filtrams ir dichroiniam veidrodžiui tenka svarbus uždavinys – nepraleisti žadinimo spinduliuotės į detektorius. Žadinantis signalas, pakliuvęs į detektorius, veikia kaip sinfazinis fonas, didinantis fazinių matavimų paklaidą [15].



**1.3 pav.** SPF filtrais spektriškai apribotų 340 nm (a) ir 280 nm (b) UV šviestukų santykinio intensyvumo kreivės (ištiesinės linijos), registravimo filtrų rinkinių LPF pralaidumo (punktyrinės linijos) ir dichroinių veidrodžių atspindžio (taškų brūkšnelių linijos) spektrai.

Greito atsako kompaktiniame (viduje integruotas aukštos įtampos šaltinis) fotodaugintuve HAMAMATSU H6780–01 fotoluminescencijos signalas yra verčiamas elektriniu signalu ir nukreipiamas į signalų šakotuvą, kad būtų išskirtos kintamoji ir nuolatinė komponentės. Čia naudojamas toks pat šakotuvas kaip ir šviestuko moduliavimo schemoje (Bias Tee 5547), tačiau atbuline kryptimi. Kintamoji komponentė yra naudojama fazės ir moduliacijos signalo amplitudės matavimams, o nuolatinė komponentė suteikia informacijos apie bendrą fotodaugintuvo apšviestumo lygį bei fotoluminescencijos vidutinį intensyvumą ir yra naudojama labiau kaip kontrolinis parametras. Kintamoji signalo dedamoji sustiprinta plačiajuosčiu (50 kHz – 1,5 GHz) stiprintuvu (HAMAMATSU C5594–12) yra detektuojama fazinio detektoriaus (STANFORD RESEARCH SYSTEMS SR844), o nuolatinė komponentė detektuojama



skaitmeniniu voltmetru (fazinio detektoriaus papildoma funkcija). Fazinis detektorius išmatuoja fotoluminescencijos signalo fazės ir moduliacijos gylio pokyčius atraminio signalo atžvilgiu ir šie parodymai yra perduodami į kompiuterį tolimesniam duomenų apdorojimui.

Fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimo dažninės skyros metodu eksperimento schemose, kuriose nenaudojami nei papildomas fotodetektorius žadinimo signalui registruoti, nei žinomos gesimo trukmės etaloninis bandinys sistemos kalibravimui, PL ir žadinimo dažninės priklausomybės yra registruojamos skirtingais laiko momentais. Visų pirma yra išmatuojamos ir kompiuterio atmintyje išsaugomos PL signalo fazės ir moduliacijos dažninės kreivės atraminio generatoriaus signalo atžvilgiu. Bandinį pakeitus šviesą sklaidančiu stikliuku arba kitaip realizavus žadinimo patekimą į detektorių ir pašalinus BPF filtrus (monochromatorių nustačius ant žadinimo bangos ilgio), matavimas pakartojamas įrašant žadinimo signalo fazes ir moduliacijos gylio dažnines kreives. Jeigu matuojant žadinimo signalą yra pakeičiamas optinio kelio ilgis (pvz., atvertus dichroinį filtrą arba pašalinus kitus optinius elementus), tai matematinės duomenų analizės metu yra atliekama skaitmeninė fazės korekcija atsižvelgiant į optinio kelio pokyčius.

Tikslumo dėlei reikia pažymėti, kad 1.2 pav. pavaizduotos eksperimento schemos elektrinė ir signalų valdymo dalys šiek skiriasi dirbant žemesniuose dažniuose (1 Hz – 50 kHz). Žemuosiuose dažniuose vietoj SR844 fazinio detektoriaus su dažnių generatoriumi IFR2023A yra naudojamas skaitmeninis fazinis detektorius AMTEC DSP 7265 su integruotu harmoninio signalo generatoriumi. Tokiu atveju nebenaudojami kintamos ir nuolatinės komponentų šakotuvai bei stiprintuvas Hamamatsu, o šviestukas yra maitinamas savadarbiu srovės šaltiniu su kintamosios dedamosios sumatoriumi. Optinė eksperimento schemos dalis dirbant tiek žemo, tiek aukšto dažnio režimais, lieka nepakitusi.

### **1.3 PL gesimo trukmės matavimas dažninės skyros metodu vyraujant sinfaziniam fonui**

Kaip jau minėta 1.1 skyriuje, dažninės skyros PL gesimo matavimai įgauna pranašumą prieš laikinės skyros metodus, kai sužadanimui naudojami puslaidininkiniai šviestukai [1, 16, 17], nes laike integruota harmoniškai moduluoto sužadavimo galia dažniausiai būna žymiai didesnė nei impulsinio sužadavimo naudojant tą patį šviestuką. Iš čia seka, kad šviestukų pagrindu sukurtoms PL gesimo tyrimo metodikoms pakanka mažiau jautrių, paprastesnių, pigesnių ir galimai kompaktiškesnių fotodetektorių ir tokiu būdu gali būti sukurti net sensoriai [18–21, P18]. Iš kitos pusės vienas iš pagrindinių dažninių metodikų trūkumų yra sudėtinga duomenų analizė, reikalaujanti atlikti netiesinio funkcinio sąryšio parinkimą mažiausių kvadratų metodu, norint nustatyti gesimo trukmės(ių) vertę(es). Antras ne mažiau svarbus dažninių metodikų trūkumas yra sinfazinio fono, atsirandančio dėl optinių sistemų netobulumo lemiamo sužadavimo signalo patekimo į registravimo prietaisus, sudėtingas eliminavimas. Nepaisant to, kad šiuolaikinės optinių filtrų technologijos yra gerai išvystytos [22], vis tiek pasitaiko atvejų, kai nepavyksta išvengti nepageidautino sinfazinio fono ir jo įtakos matavimų rezultatams [15]. Iš tiesų, norint visiškai eliminuoti sinfazinį foną, yra būtinas papildomas sklaidančio (neflorescuojančio) bandinio matavimas ir signalų demoduliacija fazorų [23] arba kvadratūrų [24] metodais. Kitas galimas pasirinkimas yra naudoti strobuojamą fotodetektorių, o atskaitai naudoti žinomos gesimo trukmės etaloninio bandinio fazinį atsaką [25].

Šiame skyriuje yra pristatomas alternatyvus metodas, leidžiantis interpretuoti PL gesimo rezultatus registruojant PL signalą kartu su didelio intensyvumo sinfaziniu fonu. Priešingai nei anksčiau minėtais atvejais, kai stengiamasi visiškai eliminuoti sinfazinį foną, čia didelio intensyvumo sinfazinis fonas yra panaudojamas santykinai paprastam gesimo trukmės vertės nustatymui nenaudojant netiesinio funkcinio sąryšio skaitmeninio parinkimo procedūros. Siūlomo metodo panaudojimas yra pademonstruotas fosforų

keitiklio, sumontuoto baltame šviestuke, gesimo trukmės matavimams, žadinimui pasitelkiant to paties šviestuko puslaidininkinį lustą. Įprastinis baltame šviestuke esančio fosforo gesimo trukmės matavimo metodas yra detaliau aprašytas 4.1 skyriuje ir [P4] nuorodoje.

Fotoluminescencijos, sužadintos harmoninio  $\omega$  ciklinio dažnio ir  $m$  moduliacijos gylio signalu, atsakas gali būti išreikštas taip:

$$F(\omega) = F_0 \{1 + m\mu(\omega)\sin[\omega t + \varphi(\omega)]\}, \quad (1.13)$$

kur  $F_0$  yra nuostovusis (laike integruotas) intensyvumas, o  $\mu(\omega)$  ir  $\varphi(\omega)$  atitinkamai yra harmoninio atsako demoduliacijos koeficientas ir fazės poslinkis sužadavimo atžvilgiu. Demoduliacijos koeficientas ir fazės poslinkis yra susieti su PL gesimo dėsniu (1.7) ir (1.8) sąryšiais.

Dabar įsivaizduokime (1.13) pavidalo PL signalą sumaišytą (susumuotą) su foniniu signalu  $B(\omega)$ , kuris moduliacijos gyliu ir faze sutampa su sužadavimo signalu. Tada fotodetektoriaus detektuojamas signalas bus tokio pavidalo:

$$S(\omega) = F(\omega) + B(\omega) = F_0 \{1 + m\mu(\omega)\sin[\omega t + \varphi(\omega)]\} + B_0 [1 + m\sin \omega t], \quad (1.14)$$

kur  $B_0$  yra foninio signalo vidutinis (laike integruotas) intensyvumas. Šis signalas gali būti išreikštas matuojamais dydžiais, vidutiniu intensyvumu  $S_0$ , demoduliacijos faktoriumi  $M(\omega)$  ir faze  $\Phi(\omega)$ , tokiu būdu:

$$S(\omega) = S_0 \{1 + mM(\omega)\sin[\omega t + \Phi(\omega)]\}. \quad (1.15)$$

Palygindami išraiškas (1.14 ir 1.15) su (1.7 ir 1.8) gauname, kad

$$\tan \Phi(\omega) = \frac{F_0 N_\omega}{F_0 D_\omega + B_0} \quad \text{ir} \quad M(\omega) = \frac{\sqrt{(F_0 D_\omega + B_0)^2 + (F_0 N_\omega)^2}}{F_0 + B_0}. \quad (1.16)$$

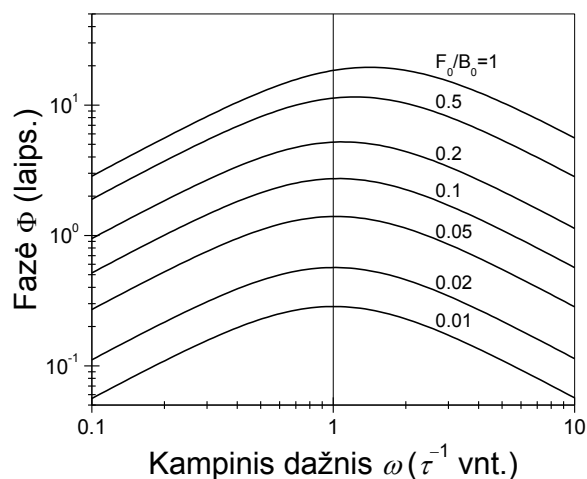
Esant ribiniam fono dominavimo atvejui ( $B_0 \gg F_0$ ), (1.16) išraiška gali būti supaprastintai užrašyta taip:

$$\Phi(\omega) \approx \frac{F_0}{B_0} N_\omega \quad \text{ir} \quad M(\omega) \approx 1. \quad (1.17)$$

Matome, kad dabar fazinis atsakas yra tiesiogiai proporcingas  $N_\omega$  nariui – sudėtinei daugiakomponentei funkcijai (žiūr. 1.9 sąryšį), kurios komponentės turi smailes ties  $\omega_{0i}$  dažniais, atitinkančiais atvirkštines gesimo trukmes  $\tau_i^{-1}$ . Tokios smailės pusplotis yra apibrėžtas  $2\sqrt{3}\omega_{0i}$ , o aukštis proporcingas santykiniam intensyvumui  $\alpha_i\tau_i$ . Jeigu fazinės kreivės yra atvaizduojamos naudojant logaritminę abscisių skalę, tai smailės yra simetriškos, o puspločiai lygūs 1,14 dešimtainės eilės. Toks požiūris reiškia, kad nesistengdami eliminuoti sinfazinio fono arba net specialiai jį pridėdami gauname PL signalo fazinės kreivės transformaciją į vizualiai lengvai interpretuojamą „fluorescencijos gesimo trukmių spektrą“ su smailėmis, kurių padėtys atitinka atvirkštines gesimo trukmes, o amplitudės yra proporcingos santykiniams indėliams. Panašios gesimo trukmių smailės yra stebimos matuojant lėtai gėstančias PL komponentes kartu su greitai gėstančiomis komponentėmis [26] ir tiriant puslaidininkinių šviestukų tiesioginės įtampos fazines priklausomybes dėl šiluminės relaksacijos komponentių (žiūr. 4.2 skyrių ir [P9]).

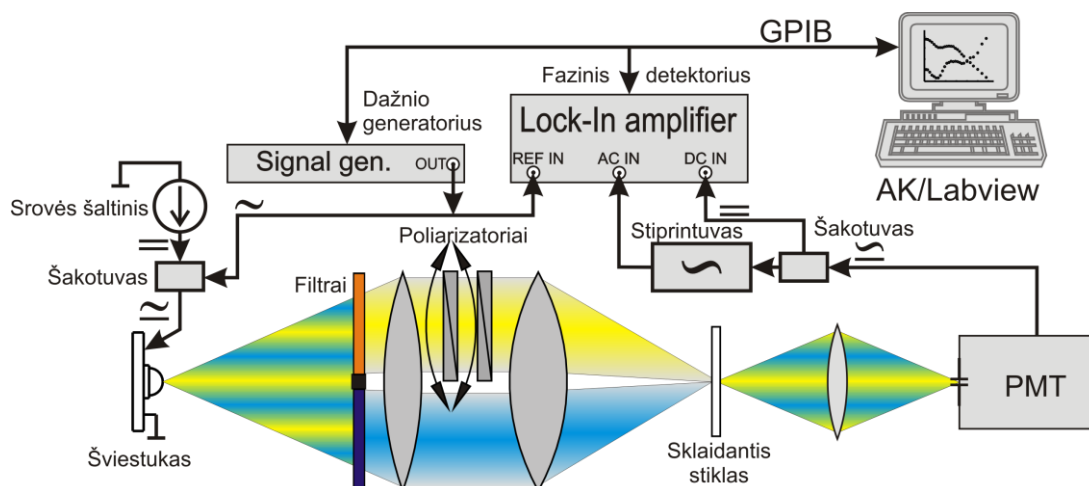
1.4 paveiksle yra pavaizduotos (1.16) sąryšio fazinės kreivės esant vienaeksponentiniam gesimui ir skirtingam fluorescencijos – fono signalų santykiui ( $F_0/B_0$ ). Matome, kad mažėjant  $F_0/B_0$  santykiui smailės padėtis artėja prie ribinės  $\tau^{-1}$  vertės. Vidutinis nuokrypis nuo šios vertės yra lygus maždaug pusei  $F_0/B_0$  santykio vertės. Pavyzdžiui, esant 0,02 fluorescencijos – fono signalų santykiui, smailės padėtis yra maždaug 1% dažnio vertės pasislinkusi į didesnių dažnių pusę. Iš kitos pusės reikia nepamiršti, kad toks nesudėtingas fazinių kreivių interpretavimas yra gaunamas aukojant sistemos jautrumą, nes fono panaudojimas žymiai sumažina signalo – triukšmo santykį palyginti su eliminuoto fono atveju. Pavyzdžiui Puasono tipo triukšmui anksčiau minėtas  $F_0/B_0 = 0,02$  atvejis reikštų, kad galutinis signalo – triukšmo santykis sumažėja 8 kartus. Taigi reikia pabrėžti, kad toliau aprašomas metodas yra labiau orientuotas į stiprių signalų registravimą, nei itin silpnų signalų išskyrimą iš triukšmo lygio.

Norint pademonstruoti fluorescencijos gesimo trukmės matavimą vyraujant sinfaziniam fonui, buvo pasirinkti baltos šviesos didelės galios puslaidininkiniai šviestukai, kaip stipraus sužadavimo ir neorganinių fosforų fluorescencijos šaltiniai. Tyrimui buvo panaudoti vieną fosforą ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ) turintis „šaltai



**1.4 pav.** Matematiškai apskaičiuotos suminio PL ir fono signalo fazinės priklausomybės (1.16), esant skirtingam  $F_0/B_0$  santykiui [P12].

baltos“ šviesos ir fosforų mišinį ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/CaS:Eu^{2+}$ ) turintis „šiltai baltos“ šviesos rinkoje esantys šviestukai, atitinkamai Luxeon™ LXHL\_MW1D ir LXHL\_MWGC. Harmoniškai moduluojant tokių šviestukų maitinimo srovę yra gaunamas harmoniškai moduluotas sužadimas, generuojamas InGaN puslaidininkinio lusto, o jį dengiantys fosforai perspinduliuoja PL, kuri taip pat yra harmoniškai moduluota, bet pasižymi fazės poslinkiu ir moduliacijos gylio sumažėjimu sužadavimo atžvilgiu dėl baigtinės fosforų PL gesimo trukmės. Detaliau įprastiniai baltų šviestukų fosforų PL gesimo trukmių matavimai yra aprašyti 4.1 skyriuje ir [P4] nuorodoje. 1.5 paveiksle yra pavaizduota eksperimento schema, kuri buvo sukurta remiantis 1.2 pav. pavaizduota ir 1.2 skyrelyje aprašyta eksperimento schema, ją šiek tiek modifikuojant. Kadangi tiek sužadavimo, tiek liuminescencijos signalo šaltiniai buvo vienoje vietoje, tai optinė eksperimento dalis turėjo vieną optinę ašį su tiriamu šviestuku viename gale ir fotodaugintuvu kitame jos gale.

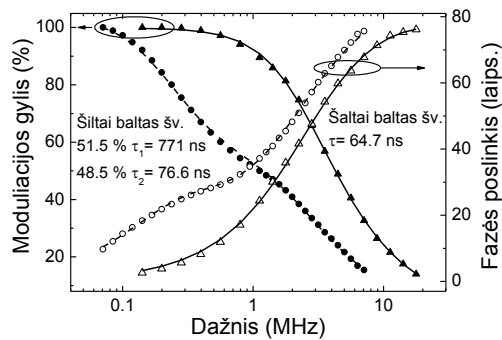


**1.5 pav.** PL gesimo trukmės matavimo schema, kurioje realizuojamas kontroliuojamas PL signalo ir sinfazinio fono santykis. Adaptuota iš [P12].

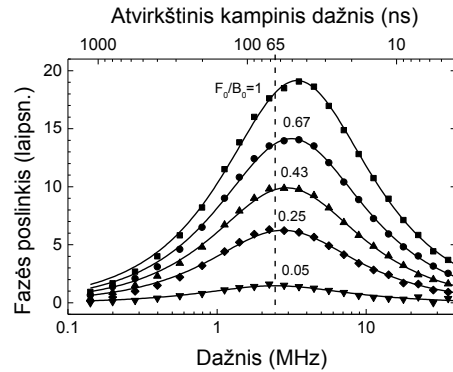
Puslaidininkinio šviestuko emisija optiniais filtrais buvo padalinama į dvi atšakas (liuminescencijos ir sužadavimo). Liuminescencijos atšaka buvo spektriškai apribota filtrais OG 550 ir RG 630 (Schott), atitinkamai „šaltai“ ir „šiltai“ baltų šviestukų emisijos atvejais, o žadinimo – filtru BG 3. Liuminescencijos atšakoje buvo pastatyti du poliarizatoriai, iš kurių vienas buvo valdomo kampo. Tokiu būdu buvo realizuojamas tolydinis fluorescencijos signalo slopinimas, reikalingas nustatyti norimą  $F_0/B_0$  santykį. Toliau abi spektrinės atšakos buvo fokusuojamos į sklaidantį stiklą, o sklaidyta šviesa fokusuojama į fotodaugintuvą. Elektrinė eksperimento dalis buvo identiška 1.2 skyriuje aprašytajai.

Taškai 1.6 pav. žymi fosforų PL fazės poslinkio ir moduliacijos gylio eksperimentinius taškus tiek šaltai (trikampiukai), tiek šiltai (apskritimai) baltuose šviestukuose. Šie rezultatai yra gauti eliminuojant sinfazinį foną, t.y. fluorescencijos signalo matavimo metu visiškai uždengiant žadinimo šaką. Linijos 1.6 pav. žymi teorines kreives (1.7 ir 1.8 sąryšiai), parinktas mažiausių kvadratinų nuokrypių metodu, siekiant nustatyti gesimo trukmių vertes. Matome, kad panašiai kaip ir 4.1 skyriuje, „šaltai balto“ šviestuko fosforas demonstruoja vienaeksponentinį gesimą (~65 ns), o „šiltai balto“ šviestuko fosforų mišinys gęsta dvieksponentiškai su ~770 ir ~77 ns gesimo trukmėmis.

1.7 paveiksle taškai vaizduoja registruojamo signalo fazines kreives esant skirtingam fluorescencijos signalo–fono santykiui, kuris buvo palaipsniui keičiamas nuo 0,05 iki 1. Linijos yra teorinės eksperimentinių rezultatų kreivės pagal (1.16) sąryšį. Matome, kad mažinant  $F_0/B_0$  santykį, fazinės kreivės smailė slenkasi žemesnių dažnių link ir artėja prie atvirkštinio dažnio 65 ns vertės, kuri atitinka YAG:Ce fosforo gesimo trukmę, nustatytą įprastiniu



**1.6 pav.** Šaltai (trikampiukai) ir šiltai (apskritimai) baltų šviestukų fosforų fazės (tuščiaviduriai taškai) ir moduliacijos gylio (pilnaviduriai taškai) priklausomybės nuo dažnio. Linijos žymi teorines vienaekspontinio ir dviekspontinio gesimo kreives pagal (1.7) ir (1.8) sąryšius [P12].

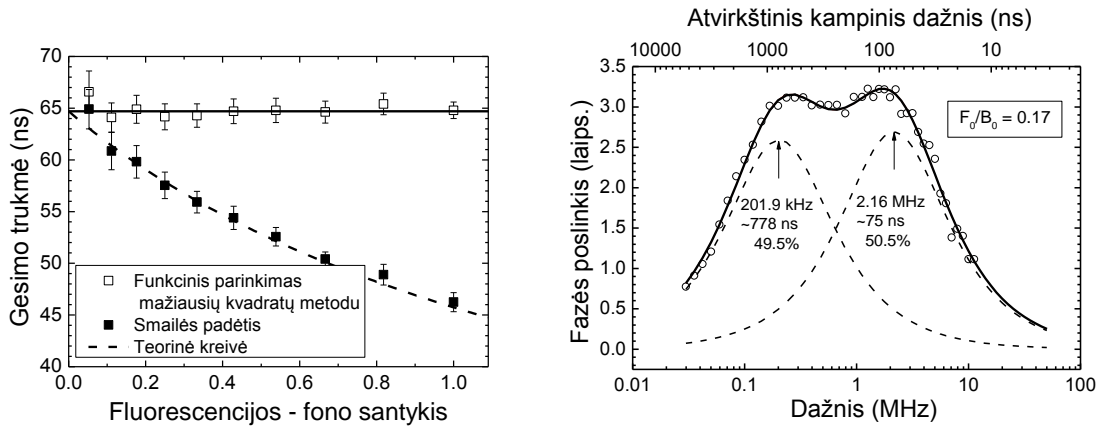


**1.7 pav.** Šaltai balto šviestuko fosforo fazinės kreivės esant skirtingam sinfazinio fono intensyvumui. Taškai – eksperimentas, linijos – teorinės kreivės pagal (1.16). Brūkšninė linija žymi 65 ns atvirkštinio kampinio dažnio vertę [P12].

metodu (žiūr. 1.6 pav.). Turėdami suminio signalo fazinę kreivę, PL gesimo trukmę galime nustatyti dviem būdais, kurių rezultatai, kaip funkcijos nuo  $F_0/B_0$  santykio, yra palyginti 1.8 pav. Atliekant teorinės kreivės parinkimą mažiausių kvadratinų nuokrypių metodu, yra nustatyti tuščiaviduriai taškai, o fazinės smailės padėties atvirkštinio kampinio dažnio vertės yra pavaizduotos pilnaviduriais taškais. Ištinė linija žymi tikrąją gesimo trukmę (65 ns), o punktyrinė linija vaizduoja teorinę fazinės smailės priklausomybę nuo  $F_0/B_0$  santykio, esant 65 ns gesimo trukmei. Matome, kad didėjant santykiniam sinfazinio fono indėliui, gesimo trukmės nustatymo pagal fazinės kreivės smailę paklaida mažėja ir pasiekia eksperimento sistemine paklaidą ( $\pm 2$  ns, t.y.  $\sim 3\%$ , kai  $F_0/B_0 = 0.05$ ).

1.9 paveiksle yra pavaizduota fosforų mišinio PL ir sinfazinio fono ( $F_0/B_0 = 0,17$ ) suminio signalo fazinė kreivė (taškai), kuri demonstruoja dvi

persiklojančias smailes dėl skirtingų gesimo trukmių. Punktyrinės linijos žymi atskiras sinuso transformacijos  $N_\omega$  komponentes pagal (1.9) sąryšį, o ištisinė linija yra šių komponentių suma. Iš sudedamųjų smailių nustatytos 778 ir 75 ns gesimo trukmės paklaidų ribose atitinka įprastiniu būdu išmatuotas fosforų mišinio gesimo trukmes (atitinkamai 771 ir 76,6 ns, žiūr. 1.6 pav.)



**1.8 pav.** Skirtingais metodais nustatytos šaltai balto šviestuko fosforo PL gesimo trukmės priklausomybė nuo  $F_0/B_0$ . Tuščiaviduriai taškai gauti atliekant tikslų funkcinių parinkimą eksperimento taškams, o pilnaviduriai taškai – smailės padėtis atvirkštinio ciklinio dažnio vertė. Punktyrinė linija – teorinė smailės padėtis priklausomybė, o ištisinė linija – tikroji gesimo trukmė [P12].

**1.9 pav.** Šiltai balto šviestuko fosforų mišinio fazės priklausomybė nuo dažnio vyraujant sinfaziniam fonui (taškai). Punktyrinės linijos – apskaičiuotos sinuso transformacijos  $N_\omega$  komponentės, o ištisinė linija – jų suma [P12].

Apibendrinant reikia pažymėti, kad sinfazinio fono pridėjimas dažninės skyros matavimuose fazinio atsako funkcijas paverčia daugiasmailėmis funkcijomis, kurių smailių skaičius atitinka skirtingų gesimo trukmių skaičių, o smailių padėtys, išreikštos atvirkštiniu cikliniu dažniu, atitinka gesimo trukmių vertes. Nors tokia matavimo metodika nepasižymi dideliu jautriu dėl sumažėjusio signalo ir triukšmo santykio, tačiau iš esmės ji supaprastina dažninės skyros rezultato interpretavimą, suvedama jį į smailių skaičiavimą ir smailių padėtis nustatymą. Šis metodas buvo pademonstruotas patikimam vienos ir dviejų eksponentinių gesimo trukmių nustatymui puslaidininkinių šviestukų šviesos bangos ilgio keitikliuose, pagamintuose neorganinių fosforų pagrindu.



Šis metodas gali būti taikomas įvairiose srityse, kur PL signalo stiprumas nėra ribojantis veiksnys ir ten, kur matavimo jautris gali būti aukojamas vardan duomenų interpretacijos paprastumo, nesistengiant eliminuoti arba specialiai pridėdant sinfazinio fono signalą. Visų pirma sinfazinio fono pridėjimas supaprastina gesimo komponentių atvaizdavimą (įskaitant ir realaus laiko matavimus) ir gali būti panaudotas gesimo trukmės sensoriams, nenaudojantiems optinių filtrų. Antra mūsų siūlomo metodo pritaikymo sritis yra dažninės skyros PL matavimai, kur yra sunku atlikti optinį filtravimą, norint atskirti liuminescencijos ir žadinimo signalus. Tokie sunkumai dažniausiai kyla dėl plataus spektro sužadinimo šaltinio (pvz. puslaidininkinio šviestuko) naudojimo ir mažo Stokso poslinkio tiriamoje medžiagoje. Dažniausiai mažas Stokso poslinkis yra stebimas amino rūgštyse (tyrozine ir phenylanine) [1, P18] bei rezonansinės fluorescencijos atveju, pavyzdžiui, atominių dujų.

#### 1.4 Pirmojo skyriaus išvados

- Fotoluminescencijos gesimo tyrimo laikinės ir dažninės skyros metodikos yra lygiavertės naudojant šiuolaikinius signalų valdymo ir duomenų apdorojimo įrenginius, tačiau sužadanimui naudojant ribotos galios šaltinius, kaip puslaidinikiniai šviestukai, dažninės skyros metodas įgyja pranašumą dėl santykinai didesnės vidutinės sužadavimo energijos per integravimo laiką. Galimybės palaikyti norimo lygio kvazitolydinį puslaidininkiniu šviestuku kuriamą sužadimą ir santykinai didesnis registruojamų fotonų srautas paskatina dažninių matavimų panaudojimą, kaip santykinai paprastesnę ir pigesnę alternatyvą laikinės skyros matavimams.
- PL signalo registravimas kartu su sinfaziniu fonu, stipraus signalo atveju, leidžia dažninės skyros kreives paversti gesimo trukmių spektrais, kur smailių padėtys rodo atitinkamos gesimo trukmės vertę, o amplitudės – gesimo komponentės santykinius indėlius. Šis metodas pademonstruotas puslaidininkinių šviestukų šviesos bangos ilgio keitiklių, sudarytų iš vieno arba dviejų neorganinių fosforų, emisijos gesimo trukmės(ių) matavimams. Nustatytos 65 ns ir 778 ns kartu su 75 ns gesimo trukmės, atitinkamai, vieno ir dviejų fosforų mišinio šviestukams, sisteminių paklaidų ribose atitiko tikrąsias vertes, nustatytas įprastiniu dažninės skyros matavimo metodu filtrais eliminuojant sinfazinį foną.

## 2. PUSLAIDININKINIŲ OPTOELEKTRONIKOS MEDŽIAGŲ TYRIMAS

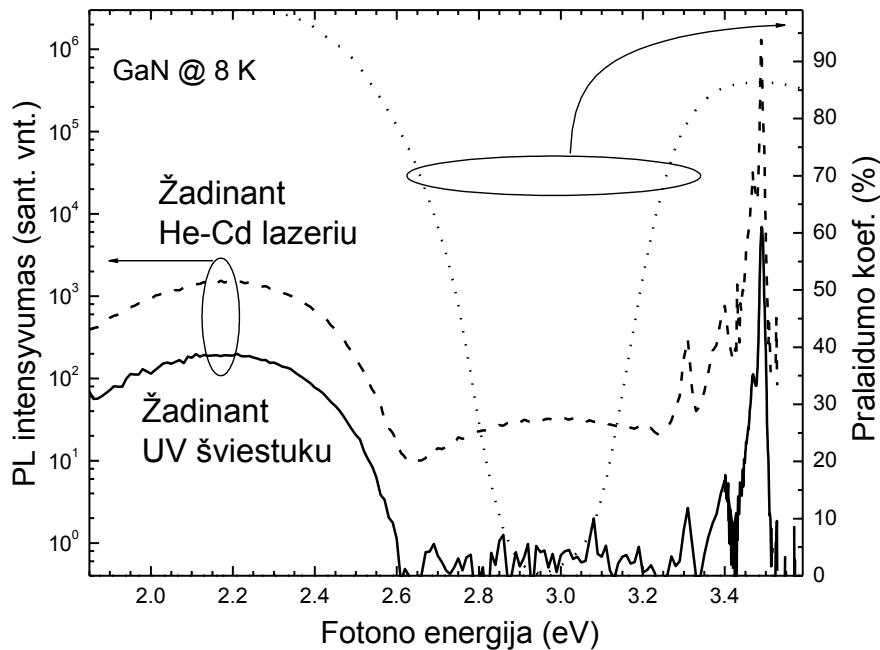
### 2.1 GaN epitaksinių sluoksnių tyrimas

Pastaruosiu metu GaN ir giminingų jam epitaksinių sluoksnių technologijų ir tyrimų svarba išaugo dėl itin sėkmingo šių darinių panaudojimo žalių, mėlynų, artimos UV srities, baltų [27, 16] ir net oranžinių [28] puslaidininkinių šviestukų gamyboje. Nepaisant žymaus šių medžiagų kokybės proveržio per pastaruosius 30 metų, vis vien GaN šeimos epitaksiniuose sluoksniuose išlieka santykinai didelis taškinių ir išplėstinių defektų tankis, mažinantis prietaisų našumą ir ilgaamžiškumą. Charakteringas požymis yra geltonoji GaN liuminescencija (smailė dažniausiai ties 2,2 eV), aptinkama net nelegiruotuose GaN sluoksniuose, užaugintuose bet koku metodu [29].

Geltonoji GaN liuminescencija yra studijuojama jau daugelį metų [29] ir dažniausiai siejama su savaisiais medžiagos defektais ir jų sankaupomis [30, 31] arba anglies atomų priemaišomis anglimi legiruotuose sluoksniuose [32, 33]. Geltonosios liuminescencijos rekombinacijos kanalas konkuruoja su kitais rekombinacijos kanalais, todėl nepusiausvirųjų krūvininkų dinamika turi būti tirama norint išsiaiškinti geltonosios liuminescencijos poveikį bendram krūvininkų tankiui puslaidininkyje. Laikinės skyros photoluminescencijos tyrimai suteikia naudingos informacijos apie nepusiausvirųjų krūvininkų rekombinacijos mechanizmus (įskaitant ir geltonąją liuminescenciją) [34–42] ir gali būti naudojami nustatyti epitaksinio sluoksnio kokybę. Kita vertus, išmatuotos geltonosios liuminescencijos gesimo trukmės kontraversiškai skiriasi ir yra skelbiamos nuo pikosekundžių [34, 35] ir mikrosekundžių [36, 37] net iki milisekundžių [29, 38] trukmės. Tokie skirtumai gali būti dėl skirtingų bandinių savybių ir skirtingų optinio sužadavimo intensyvumų, naudotų tyrimo metu.

Šiame skyrelyje yra pristatomi dažninės skyros fotoluminescencijos dinamikos tyrimai žadinimui panaudojant puslaidininkinius gilios UV srities šviestukus ir tokiu būdu pasiekiant itin žemus kvazitolydinius sužadavimo

intensyvumus. Tokiu būdu buvo tiriama tiek tarpjuostinė (artimos draustiniam tarpui kvanto energijos), tiek geltonoji GaN epitaksinių sluoksnių liuminescencija (2.1 pav.).



**2.1 pav.** GaN fotoliuminescencijos spektrai (ištinė ir brūkšninė linijos) ir BPF filtrų pralaidumo koeficientai (taškinės linijos) [P2].

GaN epitaksinis sluoksnis buvo užaugintas ant aukštos kokybės AlN buferinio sluoksnio, užauginto ant safyro padėklo, naudojant padidintos migracijos metalo–organikos cheminio nusodinimo iš garų fazės metodą (MEMOCVD<sup>TM</sup>) [43]. 10  $\mu\text{m}$  storio GaN sluoksnis buvo užaugintas įprastiniu žemo slėgio MOCVD būdu ir natūraliai legiruotas n–tipo priemaišomis ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Bandinys buvo pagamintas kompanijoje (SENSOR ELECTRONIC TECHNOLOGY INC., JAV), o optinis charakterizavimas atliktas Renselerio politechnikos institute bei VU Taikomųjų mokslų institute (TMI). Šiame skyrelyje publikuojami dažninės skyros eksperimentiniai rezultatai buvo gauti VU TMI.

GaN sluoksnių dažninės skyros PL tyrimams buvo naudojama eksperimento schema, aprašyta 1.2 skyrelyje, sužadimui naudojant 280 nm smailės UVTOP<sup>TM</sup> (SENSOR ELECTRONIC TECHNOLOGY INC., JAV) puslaidinikinį šviestuką (1.3b pav. ištinė linija), sukuriantį maždaug

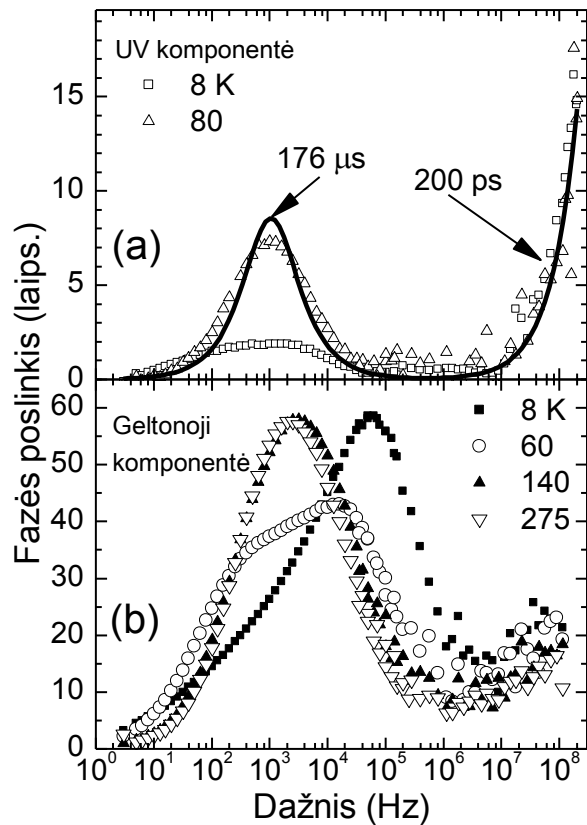
2,5 mW/cm<sup>2</sup> sužadavimo galios tankį. Optinėje eksperimento schemoje (1.2 pav.) monochromatorius nebuvo naudojamas, o geltonosios ir tarpjuostinės liuminescencijos smailės buvo išskiriamos skirtingais BPF optiniais filtrais, kurių pralaidumo spektrai atitinkamai pavaizduoti 1.3a ir 1.3b bei 2.1 paveiksluose punktyrinėmis linijomis. Naudoto dichroinio veidrodžio modelis buvo toks pats kaip ir 1.3b pav. (taškų – brūkšnelių kreivė). Puslaidininkinis šviestukas buvo moduluojamas 5 Hz – 200 Mhz dažnių intervale, todėl buvo naudotos tiek žemo, tiek aukšto dažnio eksperimento schemas (žiūr. 1.2 skyrelį). Tiriamoji puslaidininkinė plokštelė buvo įtvirtinta uždaro ciklo helio kriostate (CRYO INDUSTRIES, JAV).

Tirtos GaN plokštelės 8 K temperatūroje fotoluminescencijos intensyvumo spektriniai skirstiniai (žadinant UV šviestuku ir He–Cd lazeriu) bei naudotų optinių filtrų pralaidumo spektrai yra pavaizduoti 2.1 pav. Matome, kad žadinant He–Cd lazeriu (0.1 W/cm<sup>2</sup>) buvo stebėtas ne tik stipresnis fotoluminescencijos signalas, bet ir buvo galima įžiūrėti mėlynąją spektro komponentę. Puslaidininkinio UV šviestuko sužadavimo atveju (2,5 mW/cm<sup>2</sup> ties ~4,43 eV) buvo stebimos tik rausvai geltonoji (<2,6 eV) ir artima GaN draustiniui tarpui UV (~3,3–3,5 eV) spektrinės komponentės. Šių komponentių fazės poslinkio kreivių žadinimo signalo atžvilgiu priklausomybės nuo dažnio yra pavaizduotos atitinkamai 2.2b ir 2.2a paveiksluose.

Artimos GaN draustiniui tarpui UV fotoluminescencijos komponentė yra sudaryta iš tarpjuostinės ir eksitonų (tiek laisvų, tiek surišų) spindulinės rekombinacijos. Šios komponentės fazės poslinkio kreivė demonstruoja du charakteringus požymius visų temperatūrų intervale (8–300 K). Dėl lėtos gesimo komponentės fazės poslinkis didėja dažniui artėjant prie 1 kHz, o paskui sumažėja iki nulio dėl greitos gesimo komponentės dominavimo. Ši greitoji gesimo komponentė sukelia fazės poslinkį aukštų dažnių srityje nuo 10 MHz iki pat naudojamos įrangos aukštutinės dažnių ribos. 2.2a paveiksle yra pavaizduotos charakteringos UV srities fotoluminescencijos signalo fazės

kreivės esant 8 ir 80 K temperatūrai, bei mažiausių kvadratų metodu parinktas geriausias funkcinis sąryšis (1.7), atitinkantis dvieksoponentinį (lėtos ir greitos komponentių) gesimą (ištininė linija). Iš funkcinio parinkimo nustatytos atitinkamai 176  $\mu$ s ir  $\sim$ 200 ps gesimo trukmės. Greitoji gesimo komponentė yra stebima visame temperatūrų intervale, tačiau lėtosios komponentės sukeliama fazės poslinkis didėja keliant temperatūrą nuo 8 K iki maždaug 100 K, o paskui mažėja ir išnyksta triukšmo lygyje ties 140 K. Reikia pažymėti, kad temperatūrai didėjant nuo 8 K iki 140 K bendras laike integruotas UV komponentės intensyvumas sumažėja daugiau nei dvejomis eilėmis [P2].

Geltonosios liuminescencijos komponentė demonstruoja sudėtingas fazines kreives plačiame temperatūrų intervale. Nepaisant sudėtingumo, galima išskirti tris gesimo komponentes, išryškėjančias skirtinguose dažniuose ir skirtingai besielgiančias keičiant temperatūrą (2.2b pav.) Žemoje temperatūroje (8–40 K) stebimas fazės poslinkis prasidedantis net nuo 5 Hz dažnio byloja apie ypač lėtą gesimą, bet dėl itin nuožulnios savo formos negali būti tapatinamas eksponentiniu gesimo dėsnio (žiūr. 2.3a pav.).



**2.2 pav.** Fotoluminescencijos UV (a) ir geltonosios (b) fazės poslinkio kreivės esant skirtingoms temperatūroms. Taškai – eksperimentiniai duomenys, linija – teorinė kreivė pagal (1.7) [P5].

Daroma prielaida, kad čia stebime rekombinacijos per donorų – akceptorių poras (DAP) atvejį, kuris yra pakankamai tikėtinas žemos temperatūros GaN

medžiagose. Donorų – akceptorių rekombinacijos sparta  $W$  priklauso nuo atstumo  $R$  tarp donorų ir akceptorių [44]:

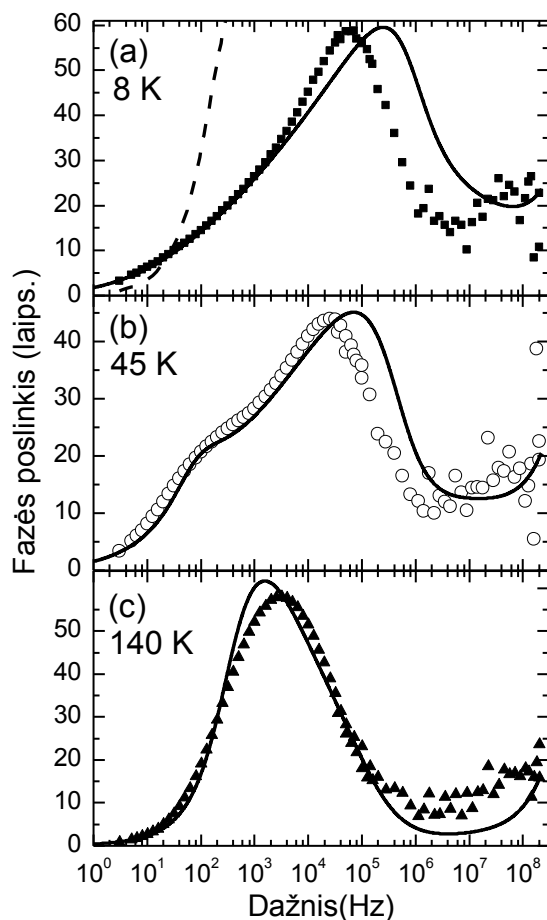
$$W(R) = W_{MAX} \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right). \quad (2.1)$$

Čia  $W_{MAX}$  yra didžiausia šuolio tikimybė  $R$  artėjimo į nulį riboje, o  $a_D$  – silpniau lokalizuotos priemaišos Boro radiusas. Tokiu atveju, esant atsitiktinai pasiskirsčiusiems akceptoriams ir donorams, laikinė fotoluminescencijos intensyvumo funkcija gali būti išreikšta taip [44]:

$$I(t) \propto N \exp\left\{4\pi N \int_0^\infty [e^{-W(R)t} - 1] R^2 dR\right\} \times \int_0^\infty W(r) e^{-W(R)t} R^2 dR. \quad (2.2)$$

Čia  $N$  yra dominuojančių DAP sudedamųjų centrų (donorų arba akceptorių) koncentracija. Šios išraiškos Furjė transformacija buvo panaudota eksperimentiniams rezultatams interpretuoti (2.3 pav). Kadangi (2.2) išraiška neturi analizinės Furjė transformacijos išraiškos, funkcinis atitikmens parinkimas buvo atliekamas rankiniu būdu parenkant koeficientus ir atliekant diskretinę Furjė transformaciją. Teorinėje DAP išraiškoje buvo naudoti šie parametrai:  $N = 2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (artimas pusiausvirųjų krūvininkų tankiui GaN sluoksniuose),  $a_D = 24 \text{ \AA}$  (atitinka seklaus 30 meV jonizacijos energijos donoro radiusą, naudojant efektinės masės artinį [45, 46]) ir  $W_{MAX} = 4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  (panašiai kaip kad naudota literatūroje [45, 46]). Norint pasiekti fazės poslinkio sumažėjimą aukštesniuose dažniuose (2.3 pav.), prie DAP gesimo buvo pridėtas greitas eksponentinis gesimas panašiai kaip ir UV spektrinės srities analizėje. Kadangi trumpoji gesimo trukmė pranoksta mūsų naudotos įrangos laikinę skyrą, nulemtą aukščiausio moduliacijos dažnio (200 MHz), tai nėra galimybių nustatyti šios trukmės vertės, bet galima konstatuoti, kad ji yra ne ilgesne nei 200 ps (naudota UV komponentės analizėje).

Aukštesnėje temperatūroje (40–100 K) yra pastebima trečioji itin lėta eksponentinė gesimo komponentė (2.3b pav.), kuri išryškėja maždaug 100 Hz dažnio ruože. Jos vertė, išplaukianti iš funkcinio sąryšio parinkimo, mažėja nuo  $\sim 10$  ms (40 K temperatūroje) iki  $\sim 500$   $\mu$ s (100 K). Temperatūrai kylant virš 100 K šios komponentės gesimo trukmė mažai besikeičia, ir ji (500  $\mu$ s) nukonkuruoja DAP rekombinacijos dedamąją (2.3c pav.). Reikia pažymėti, kad geriausio funkcinio sąryšio parinkimas, pavaizduotas 2.3 pav., buvo atliekamas siekiant ne kuo tiksliau sutapatinti konkrečią eksperimentinę kreivę su norima matematine išraiška,



**2.3 pav.** Geltonosios liuminescencijos signalo fazės poslinkio kreivės esant 8 K (a), 45 K (b) ir 140 K (c) temperatūroms. Taškai – eksperimentiniai rezultatai, o linijos – teorinės kreivės pagal (1.7) ir (2.2) sąryšius. Vardan vaizdumo, punktyrinė linija žymi 1 ms eksponentinio gesimo fazinę kreivę [P5].

bet siekiant atskleisti charakteringus GaN fotoluminescencijos bruožus panaudojant kuo mažiau nepriklausomų parametrų. Tuo tikslu yra pabandyta sukurti GaN energijos lygmenų schemą, paaiškinančią sudėtingų itin silpno optinio sužadavimo lygio eksperimente gautų parametrų fizikinę reikšmę.

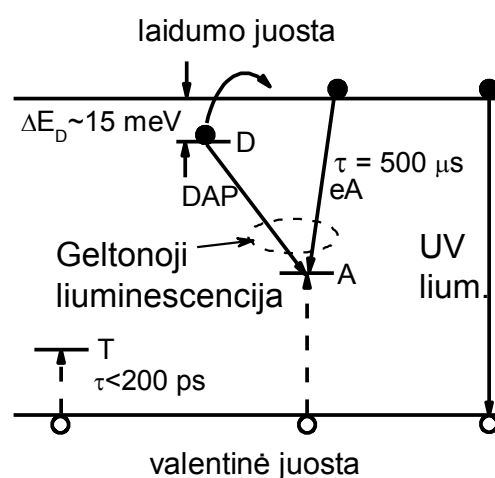
2.4 paveiksle yra pateikta siūloma GaN energijos juostų diagrama, vaizduojanti tarpjuostinę (įskaitant eksitonus) ir priemaišinę rekombinacijas. Galima įtarti, kad sparti rekombinacijos komponentė stebima tiek geltonojoje, tiek UV liuminescencijose yra sietina su surištaisiais eksitonais (žemoje temperatūroje) ir giliais prilipimo lygmenimis, kurių tankis yra baigtinis ir



kurie gali būti įsotinti didesnių sužadinių atveju. Žemoje temperatūroje geltonąją liuminescenciją lemia rekombinacija per donorų – akceptorių poras. Iš temperatūrinės intensyvumo priklausomybės nustatyta, kad čia dalyvaujančių donorų aktyvacijos energija yra  $\sim 15$  meV, todėl aukštesnėse temperatūrose jie yra jonizuojami ir vyrauja rekombinacija iš laidumo juostos į akceptorių (e–A). Nežymus kvanto energijos pokytis dėl donorų aktyvacijos yra nepastebimas spektriniuose matavimuose, tačiau rekombinacijos mechanizmo pokytis išryškėja kinetikos matavimuose (DAP komponentė).

UV srities rekombinacijoje žemose temperatūrose vyrauja surištieji eksitonai, kurių rekombinacijos sparta greičiausiai panaši kaip nespindulinių kanalų, įskaitant prilipimo lygmenis ( $\sim 200$  ps). Šiek tiek pakėlus temperatūrą eksitonai yra išlaisvinami, todėl padidėja laisvų krūvininkų (ypač skylių) tankis juostose. Dabar tarpusavyje

konkuruoja panašių spartų geltonoji e–A liuminescencija (10 ms – 500  $\mu$ s) ir UV srities tarpjuostinė bei laisvų eksitonų rekombinacija. Dar labiau didinant temperatūrą, lėtoji UV srities rekombinacija išnyksta matomai dėl laisvų skylių trūkumo valentinėje juostoje. Tikėtina, kad skyles sugaudo gilūs prilipimo lygmenys. Didesnių sužadinių atveju šie lygmenys yra įsotinami, todėl stebimos ilgesnės gesimo trukmės.



**2.4 pav.** Schematinė GaN energijos lygmenų diagrama. Ištininės rodyklės žymi spindulinius, o punktyrinės nespindulinius šuolius. Adaptuota iš [P5].

## 2.2 OLED medžiagų tyrimas

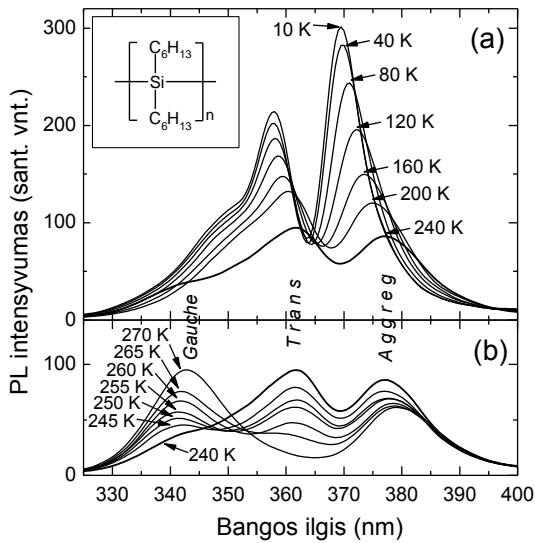
Pirmosios žemavoltės (<10 V) organinių junginių elektroliuminescencijos pademonstravimas 1987 m. Kodak laboratorijoje [47] sukėlė didelį mokslinį ir pramoninį susidomėjimą organinių šviesos šaltinių kūrimu, ko pasekoje buvo išpublikuota daugybė mokslinių publikacijų, patentų ir sukurti prototipai. Nuo pat pirmojo organinio šviestuko modelio, kuris buvo sukurtas kombinuojant skylių transporto aromatinio diamino ir žaliai fluorescuojančio Alq<sub>3</sub> junginius, tyrimai buvo vykdomi trijų pagrindinių spalvų (raudonos, žalios ir mėlynos) medžiagų paieškos kryptimi. Nuo to laiko daugybė naujų junginių buvo sukurta, susintezuota ir išbandyta galimai OLED sistemų gamybai. Elektroliuminescencijos aptikimas konjuguotuose polimeruose [48] buvo svarbus atradimas, davęs pradžią tirpalų technologijos polimerinių šviestukų kryptį, kartais dar trumpinamai PLED. Šios krypties tolimesnis vystymas leido kurti santykinai geros kokybės organinius sluoksnius išcentrinio padengimo (ang. *spin-coating*) būdu, kuris yra žymiai paprastesnis ir pigesnis nei vakuuminis garinimas. Tuo pačiu lygiagrečiai su monochromatinių spalvų medžiagų tyrimais vyko ir baltų (WOLED) organinių šviestukų tyrimai bei taikymai, dažniausiai nukreipti į skystų kristalų ekranų pašvietimą. Nepaisant organinių šviestukų pasiekimų vaizdavimo srityse, reikia nepamiršti, kad plačiausia WOLED'ų pritaikymo rinka yra bendrasis apšvietimas. Pirmųjų organinių šviestukų šviesinis našumas nesiekė ir 1 lm/W, bet per pastaruosius metus yra pasiektas daugiau nei 50 lm/W šviesinis našumas [49]. Yra tikima, kad dėl galimybės tolygiai ir nebrangiai padengti didelius plotus, organiniai šviesos šaltiniai sėkmingai konkuruos su fluorescencinėmis lempomis ir neorganiniais šviestukais bendrajame apšvietime. Organinių šviesos šaltinių gamintojai numato šviečiančių lubų ir sienų (tolygiai padengtų organiniais šviestukais) koncepciją, kaip ateities apšvietimo alternatyvą tradiciniams apšvietimo būdams [50].

Šiame skyriuje yra pristatomi keletos organinių medžiagų (galimai pritaikomų OLED gamyboje) fotoluminescencijos tyrimai dažninės skyros metodu.

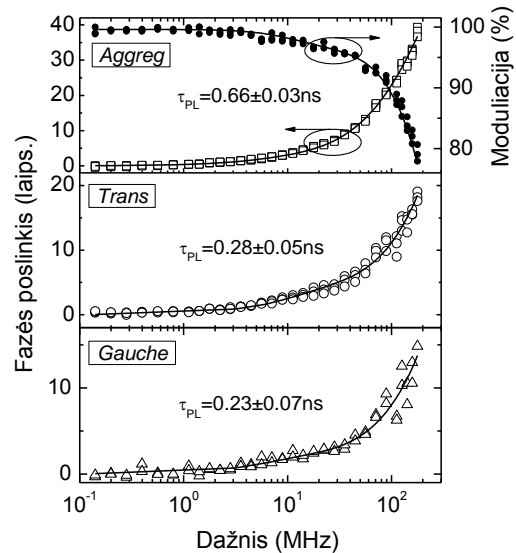
### *2.2.1 Poli(di-n-heksilsilano), įterpto į porėtą silicio oksidą, eksitonų rekombinacijos tyrimai*

Dėl išskirtinių savo savybių polisilanai yra laikomi perspektyviais polimerais modernių optoelektronikos prietaisų gamyboje [51, 52]. Santykinai dideli liuminescencijos kvantinis našumas UV srityje [53] ir skylių judris, siekiantis net  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$  kambario temperatūroje, patvirtina galimybes polisilanus panaudoti tiek kaip šviesą emituojančius [54], tiek kaip krūvio pernašos [55] sluoksnius organiniuose šviestukuose. Kita vertus nepakankamas polisilanų ilgaamžiškumas šiuo metu dar užkerta kelią gamybiniam jų panaudojimui organinėje optoelektronikoje. Dėl šios priežasties dauguma polisilanų mokslinių tyrimų yra nukreipti į priemonių, didinančių jų patikimumą, paieškas.

Šio darbo apimtyje buvo tyrinėtos įvairių formų poli(di-n-heksilsilano) (PDHS), įterpto į 10 nm diametro silicio oksido (kvarco) poras, fotoluminescencijos spektro ir gesimo trukmės priklausomybės nuo temperatūros (10–300 K). Bandinių gamyba ir laike integruotos fotoluminescencijos spektriniai tyrimai 10–300 K temperatūrų intervale buvo atlikti P7 publikacijos bendraautorių Fizikos institute. Kvantinės išėigos ir PL dažninės skyros matavimai buvo atlikti Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų institute (TMI). Porėto kvarco matricos gamybos bei polisilano įterpimo procedūros yra detaliau aprašytos [56] ir [P7] nuorodose.



**2.5 pav.** Į porėtą kvarcą įterptų polisilano PL spektrų priklausomybės nuo temperatūros. Skirtingos smailės atitinka skirtingas polisilano konformacijas. Struktūrinė polisilano formulė pavaizduota intarpe [P7].

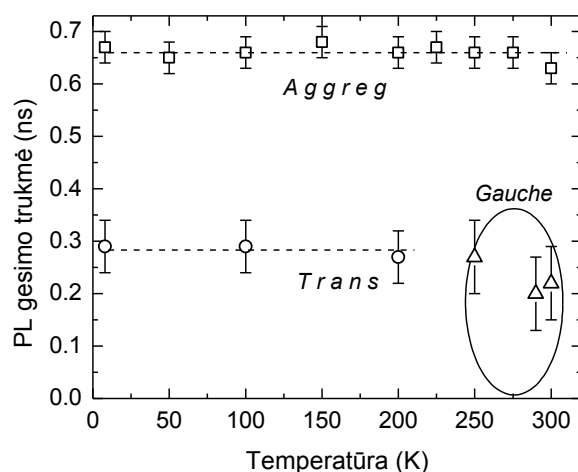


**2.6 pav.** Skirtingų konformacijų polisilano, įterpto į porėtą kvarcą, PL signalo dažninės kreivės. Taškai – eksperimentas, linijos – teorinės kreivės pagal (1.7) ir (1.8) sąryšius. Atitinkamos gesimo trukmės  $\tau$  vertės pažymėtos [P7].

Į porėtą silicio oksidą įterptų polisilano polimerų liuminescencijos gesimo trukmė buvo matuojama dažninės skyros metodu, naudojant eksperimento schemą, aprašytą 1.2 skyriuje. Sužadinimui buvo naudojamas 280 nm UV (SET UVTOP<sup>(TM)</sup> serijos) šviestukas. Kaip matome 2.5 pav., polisilano PL spektruose galima išskirti tris spektrines linijas, atitinkančias skirtingas konformacijos būsenas (*Gauche*, *Trans* ir *Agreguotą*). Kiekvienos iš šių smailių gesimo trukmė buvo matuojama detektoriaus jautrį apribojant atitinkamų spektrinių filtrų rinkiniu. Bandinio temperatūra PL dažninės skyros tyrimų metu buvo kontroliuojama uždaro ciklo helio kriostatu (CRYO INDUSTRIES, JAV). PL gesimo trukmės buvo nustatomos liuminescencijos signalo fazės poslinkio ir moduliacijos kreivėms (2.6 pav.) parenkant dviekspontinio gesimo funkcinį sąryšį (1.7 ir 1.8; žiūr. 1.2 skyrių) mažiausių kvadratinų nuokrypių metodu. Kadangi fotoluminescencijos intensyvumas buvo santykinai mažas ir nepastovus, tai gesimo trukmė dažniausiai buvo nustatoma pagal fazės poslinkio kreivę, kaip daug tikslesnį parametą nei moduliacijos gylis (signalo intensyvumas). Tikslumo dėlei reikia pažymėti, kad stebėtos silpnos liuminescencijos regimos šviesos bangų ruože (400 – 600 nm),

gesimo trukmė taip pat buvo išmatuota (nanosekundžių eilės), tačiau rezultatai neparodyti. Remiantis ankstesniais polisilano tyrimais, galima numanyti, kad regimos srities liuminescencija vyksta dėl polimero defektų [57]. 2.6 paveiksle yra pavaizduota *agreguotos* (a), *Trans* (b) ir *Gauche* (c) konformacijos būsenų liuminescencijos fazinės kreivės esant 10 K (a ir b) ir 270 K (c) temperatūroms. *Gauche* tipo konformacijos rezultatai pateikiami 270 K temperatūroje, nes tik aukštesnėje nei 240 K temperatūroje yra stebima charakteringa šios būsenos smailė trumpų bangų srityje (2.5 pav.). Visų trijų konformacijų PL buvo būdingas dviekspontinis gesimas su vyraujančia subnanosekundžių eilės komponente (pažymėtos 2.6 pav.) ir maždaug dvejomis eilėmis silpnesne, 8 – 30 ns gesimo trukmės komponente, kurią būtų galima susieti su anksčiau paminėta polimero defektų liuminescencija.

*Agreguotos* konformacijos polimero PL kvantinė išeiga buvo išmatuota integruojančios sferos metodu [58] kambario temperatūroje. Pasinaudojant PL gesimo trukmės rezultatais buvo nustatytos *agreguotos* konformacijos polisilano spindulinės ir nespindulinės rekombinacijos spartos (relaksacijos trukmės) atitinkamai 3,67 ns ir 0,80 ns.



**2.7 pav.** Skirtingų konformacijų polisilano, įterpto į porėtą silicio oksidą, PL gesimo trukmių priklausomybės nuo temperatūros [P7].

Siekiant įvertinti šių trukmių pokyčius plačiame temperatūrų ruože, buvo atlikti gesimo trukmės matavimai 10–300 K intervale (integruojančios sferos metodas negali būti taikomas kitose, nei kambario temperatūrose). *Agreguotos*, *Trans* ir *Gauche* konformacijų PL gesimo trukmių priklausomybės nuo temperatūros pavaizduotos 2.7 pav. Matome, kad gesimo trukmė tiek *agreguotai*, tiek *Trans* būsenoms yra pastovi, atitinkamai 5% ir 18% paklaidų

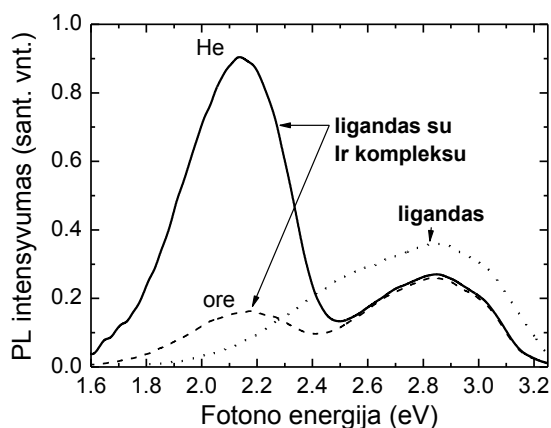
ribose, o tai reiškia, kad kvantinė išeiga bei nespindulinė gesimo trukmė taip pat yra pastovios 10–300 K ir 10–200 K temperatūrų intervaluose. Šie rezultatai parodo, kad skirtingai nei plėvelių ar tirpalų atveju [59, 60], polisilano polimerą įterpus į porėtą kvarcą yra pristabdomas nespindulinės rekombinacijos augimas didinant temperatūrą.

### 2.2.2 Fosforescuojančių TQL su iridžio kompleksais tyrimas

Svarbus proveržis organinių šviestukų srityje įvyko sukūrus fosforescuojančius organinius šviestukus (PHOLED). PHOLED medžiagos dažniausiai yra kuriamos sunkių metalų kompleksų pagrindu [61] ir iridis (Ir) yra labai patrauklus, nes jo kompleksų emisija gali būti tolygiai varijuojama nuo mėlynos iki raudonos spektro srities tiesiog keičiant aplinkinius ligandus arba jų funkcinis darinius [63]. Taip pat, naudojant iridžio kompleksus galima valdyti sužadintų būsenų gyvavimo trukmę derinant metalas–ligandas sužadavimo perdavimo (MLCT) lygmenį su žemiau esančiu ligando tripletų lygmeniu. Priešingai nei tik liuminescuojantys organiniai šviestukai, kurių našumą riboja nespinduliniai tripletiniai lygmenys, PHOLED'ai teoriškai gali pasiekti 100% kvantinį našumą. Stipri sunkių metalų spin-orbitinė sąveika leidžia mišrius šuolius tarp tripletinių ir singletinių būsenų (paprastai tokie šuoliai yra draustini) ir paskatina sužadavimo vidinės konversijos pernašą į tripletinius lygmenis [64].

Šiame skyriuje yra pristatomi fosforescuojančių bis-ciklometalizuotų iridžio kompleksų, kombinuotų su triazolo-chinino ligandais (TQL), emisijos optiniai tyrimai nuostoviam ir dažninės skyros režimuose. Šie organiniai dariniai buvo susintezuoti partnerių Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, o optiniai tyrimai atlikti Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų institute.

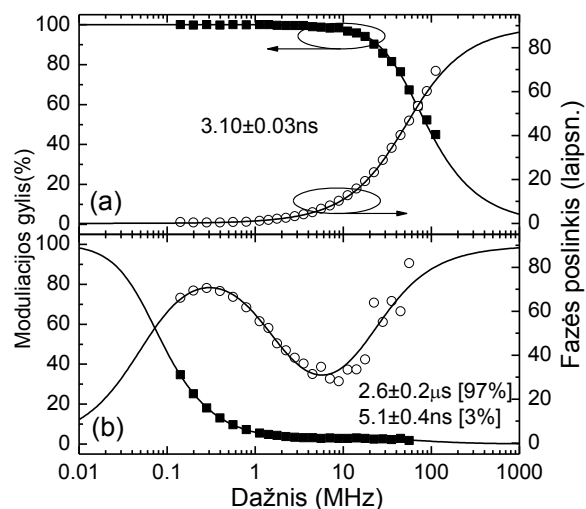
Tirtų gryną ligandų ir ligandų su iridžio kompleksais tirpalų dimetil-sulfoksido (DMSO) fotoluminescencijos spektrai pavaizduoti 2.8 pav. Žinant, kad atominis deguonis stipriai gesina tripletinių būsenų fosforescenciją, bandinių tirpalai matavimų metu buvo ventiliuojami (burbuliuojami) švariu heliu, siekiant „išstumti“ deguonį ir neprileisti naujų deguonies atomų iš aplinkos.



**2.8 pav.** TQ ligando (taškinė linija) ir TQ ligando su iridžio kompleksais (ištisinė ir punktyrinė linijos) PL spektrai. Ištisinė linija žymi He ventiliuotą bandinį, o punktyrinė – dujomis neapdorotą bandinį. [P8]

DMSO taip pat buvo pasirinktas kaip labai aukštą virimo temperatūrą turintis tirpiklis tam, kad jis kambario temperatūroje mažai garuotų (atliekant ventiliavimą He) ir bandinio koncentracija būtų pastovi matavimų metu. Gryno TQL emisijos spektras demonstruoja vieną plačią smailę ties  $\sim 2,85$  eV kvanto energija (2.8 pav. taškinė linija). Ši emisija yra išmatuotos  $39 \pm 2$  % kvantinės išeigos fluorescencija iš ligando singletinio lygmens. TQL su įterptais iridžio kompleksais emisija taip pat demonstruoja singletinio lygmens fluorescenciją, bet stebima ir fosforescencija žemesnių energijų srityje ( $\sim 2,13$  eV) iš MLCT lygmenų (2.8 pav. ištisinė ir punktyrinės linijos). Akivaizdus skirtumas (maždaug šešių kartų) tarp ištisinės ir punktyrinės linijomis pavaizduotų fosforescencijos spektrų įrodo būtinumą atlikti tirpalo ventiliavimą heliu (ar kitomis inertinėmis dujomis), kad būtų pašalintas deguonis. Išmatuota heliu ventiliuoto TQL su iridžio kompleksais emisijos (tiek fosforescencijos, tiek fluorescencijos) kvantinė išeiga buvo  $78 \pm 3\%$  ir ji buvo keturis kartus didesnė nei anksčiau literatūroje skelbta kvantinė išeiga esant tokio paties tipo iridžio kompleksams, bet kito tipo ligandams [65].

Fotoluminescencijos gesimo trukmės matavimai dažninės skyros metodu buvo atliekami taip, kaip aprašyta 1.2 skyriuje. Žadinimui buvo naudojamas 365 nm šviestukas (NICHIA NSHU590–B), o registravimo spektrinė skyra užtikrinama filtrų rinkiniais. Filtrai buvo parenkami taip, kad būtų registruojama didesnių energijų fluorescencija arba žemesnių energijų fosforescencija (žiūr. 2.8 pav). PL



**2.9 pav.** TQ ligando su Ir kompleksais luminescencijos (a) ir fosforescencijos (b) signalų dažninės kreivės. Taškai – eksperimento duomenys, linijos – teorinės kreivės pagal (1.7 ir 1.8) sąryšius. Gesimo trukmių vertės ir santykiniai indėliai pažymėti [P8].

signalų fazės (apskritimai) ir moduliacijos (kvadratukai) kreivės pavaizduotos 2.9 pav. Teorinės vienakponentinio (2.9a pav.) ir dviekponentinio (2.9b pav.) gesimo kreivės pagal (1.7) ir (1.8) sąryšius yra parinktos mažiausių kvadratinių nuokrypių metodu. Atitinkamos gesimo trukmių vertės ir santykiniai jų indėliai taip pat pažymėti 2.9 pav. Matome, kad fluorescencijos gesimo trukmė yra maždaug 3,1 ns, kai tuo tarpu fosforescencijos spektrinėje dalyje dominuoja ~2,6 μs gesimo trukmė su labai silpna (3%) ir greita (~5 ns) komponente, kuri greičiausiai yra susijusi su TQ ligando fluorescencija. Šie gesimo trukmių matavimo rezultatai patvirtina, kad žemesnių energijų emisija yra fosforescencija iš MLCT iridžio kompleksų lygmenų ir atitinka literatūroje minimas panašių kompleksų PL gesimo trukmes (1–14 μs) [62].



### 2.3 Antrojo skyriaus išvados

- Realizuoti puslaidininkiniu šviestuku žadinamos GaN fotoluminescencijos gesimo tyrimai dažninės skyros metodu itin žemų kvazitolydinių sužadinių režimu. Pagal išmatuotą gesimo dėsnį nustatyta, kad 8 – 40 K temperatūroje dalis geltonosios luminescencijos vyksta krūvininkams rekombinuojant per donorų – akceptorių poras. Nustatyti būdingi DAP rekombinacijos parametrai ir pasiūlyta GaN energijos juostų diagrama.
- Poli(di-n-heksilsilano), įterpto į porėtą kvarcą, dažninės skyros PL dinamikos tyrimai kartu su kvantinės išeigos matavimais parodė, kad įterpimas į kvarcą sumažina eksitonų judrumą ir tikimybę patekti į nespindulinį rekombinacijos centrą, todėl visų konformacijų polisilano gesimo trukmės (t.y. ir kvantinės išeigos) paklaidų ribose išlieka nepakitusios tirtame temperatūrų (8 – 270 K) intervale.
- Dažninės skyros PL dinamikos tyrimo metodika buvo pritaikyta iridžio kompleksų ligandų fluorescencijos ir fosforencijos gesimo trukmių matavimui vienu metu. Išmatuotos emisijos gesimo trukmės (2,6  $\mu$ s ir  $\sim$ 5 ns) ir rekordinė 78 % išorinė kvantinė išeiga patvirtino fosforencijos iš MLCT lygmenų egzistavimą heliu ventiliuotuose bandiniuose.

### 3. NEORGANINIŲ FOSFORŲ, NAUDOJAMŲ BALTŲ ŠVIESTUKŲ GAMYBOJE, TYRIMAS

#### 3.1 YAG:Ce fosforų tyrimas

Itrio aliuminio granatas ( $Y_3Al_5O_{12}$ , YAG) legiruotas pereinamaisiais metalais arba lantanidais yra svarbi medžiaga, naudojama kaip aktyvioji terpė kietakūniams lazeriams ir ryšių sistemoms. Retosiomis žemėmis legiruoti YAG oksidai yra plačiai naudojami kaip fosforai katodiniams kineskopams, lauko emisijos, vakuuminės fluorescencijos ir elektroliuminescencijos vaizduokliams bei kaip scintiliatoriai rentgeno ir pozitronų emisijos tomografams [65, 66]. Dažniausiai  $Ce^{3+}$  aktyvuoti fosforai spinduliuoja UV arba mėlynos srities šviesą, tačiau įterpus į YAG matricą, kristalinis laukas paslenka cerio emisiją į geltoną spektro ruožą. Iš kitos pusės, ne mažiau svarbu, kad YAG matricoje esančio Ce atomo sugerties juosta paslenkama į maždaug  $\sim 460$  nm sritį, kurioje našiai veikia InGaN pagrindu gaminami puslaidininkiniai šviestukai. Dėl šių priežasčių nuo XX a. devinto dešimtmečio šis fosforas sulaukia daug dėmesio kaip „geltonasis“ puslaidininkinių šviestukų fosforas, dalį mėlynos InGaN lusto emisijos verčiantis geltona, ir taip kuriantis baltos šviesos pojūtį [27, 67]. Tokiu būdu kuriama balta šviesa, keičiant emisijos santykį tarp mėlynos ir geltonos komponentų, gali būti 4000–8000 K spalvinės temperatūros ir gana geros spalvų atgavos ( $R_a \sim 70-80$ ), kurią užtikrina spektriškai plati dvigubos žemutinės būsenos cerio emisija (plačiausia iš visų retųjų žemių) [68]. Šiuo metu YAG:Ce fosforas yra populiariausias fosforas puslaidininkinių šviestukų pramonėje ir naudojamas tiek šaltai, tiek šiltai (kartu su raudonuoju fosforu) baltų šviestukų gamyboje.

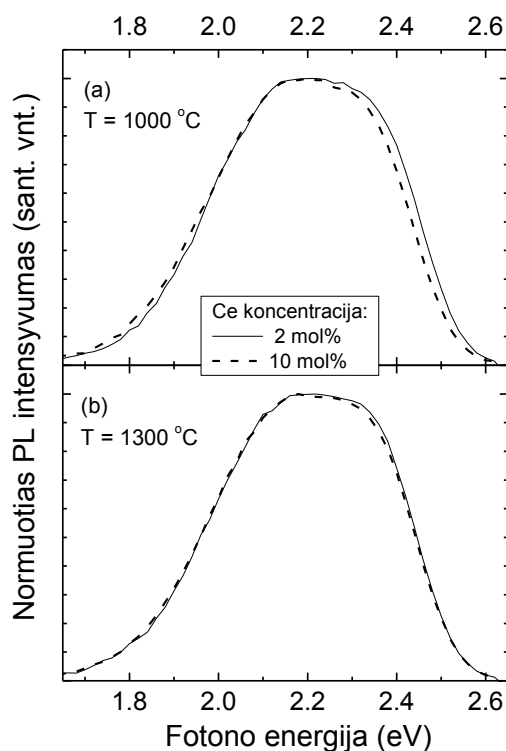
Dažniausiai YAG:Ce fosforas yra gaminamas klasikiniu oksidų lydimo metodu [69], tačiau pastaruoju metu vis daugiau dėmesio sulaukia santykinai pigesni žemesnės temperatūros gamybos metodai [70].

Šiame skyrelyje yra pristatomi skirtingos cerio koncentracijos ( $Ce \sim 1-10$  mol%)  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  bandinių, sintezuotų  $1000^\circ C$  ir  $1300^\circ C$

temperatūrose, serijų fotoluminescencijos tyrimai nuostoviam ir dažninės skyros režimuose. Baninių sintezė vandeniniu zolių–gelių metodu (detaliai aprašytu [70]) ir rentgeno spindulių difrakcijos stochiometrinė analizė buvo atlikta Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos katedroje. YAG:Ce fotoluminescencijos spektrinius ir dažninės skyros tyrimus autorius atliko Vilniaus universiteto Taikomųjų mokslų institute.

Fosforų PL žadinimui buvo naudojamas 440 nm puslaidininkinis šviestukas. Tirtų bandinių serijų keletos atstovų (2 mol% ir 10 mol% Ce), iškaitintų (paskutinis sintezės etapas) 1000° C (3.1a) ir 1300° C (3.1b) temperatūrose PL spektrai yra pavaizduoti 3.1 pav. Matome, kad spektrų profiliai tik nežymiai skiriasi keičiant Ce koncentraciją, todėl likusių (3 – 9 mol%) koncentracijų PL spektrai nepavaizduoti. Visų YAG:Ce fosforų emisijos spektrai yra sudaryti iš dviejų persiklojančių smailių ties 2,162 ir 2,364 eV kvanto energijomis (neparodyta 3.1 pav.). Šios dvi PL smailės susidaro

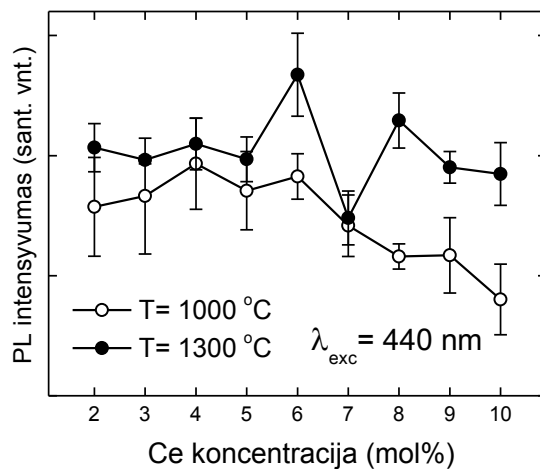
rekombinuojant elektronams iš žemiausio 5d lygmens į du žemutinius  $^2F_{5/2}$  ir  $^2F_{7/2}$   $Ce^{3+}$  4f konfigūracijos lygmenis [65]. YAG matricoje pasireiškia stiprus kristalinis laukas dėl didelės simetrijos kubinės  $Y_3Al_5O_{12}$  gardelės, todėl  $Ce^{3+}$  emisija yra pastumiama į geltonai–žalsvą regimos šviesos sritį. Yra žinoma, kad šių dviejų PL komponentų padėtis ir santykinis intensyvumas priklauso tiek nuo gamybos metodo [71], tiek nuo gamybos temperatūros [72].



**3.1 pav.** 2% (ištinės linijos) ir 10% (brūkšninės linijos) cerio koncentracijos YAG:Ce fosforų normuoti PL spektrai. Bandiniai buvo iškaitinti 1000°C (a) ir 1300°C (b) temperatūrose [P3].

3.1 paveiksle pavaizduotos YAG:Ce PL spektrinių kreivių padėtys atitinka literatūroje pateikiamą informaciją [65].

Iš esmės 3.1 pav. matomi nedideli PL spektro skirtumai Ce koncentracijai pakitus nuo 2 mol% iki 10 mol% nėra žymūs, tačiau nenormuotų spektrų integralinio intensyvumo rezultatai rodo netolydinį PL intensyvumo kitimą kintant cerio koncentracijai (3.2 pav.). Taškai 3.2 pav. žymi fotoluminescencijos smailės vidutinį integralinį intensyvumą, išmatuotą trijose supresuotos

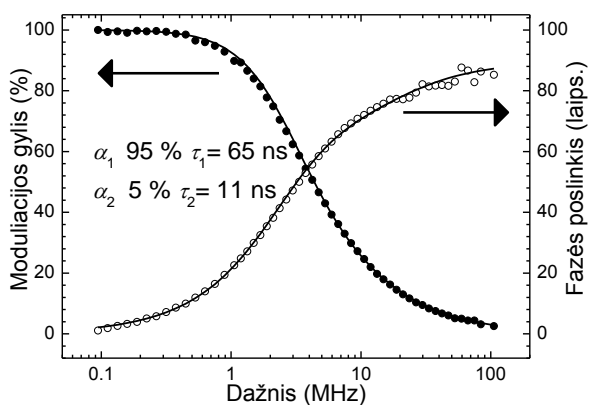


**3.2 pav.** 1000°C (tušti apskritimai) ir 1300°C (pilni skrituliukai) temperatūrose iškaitintų YAG:Ce fosforų PL integrinių intensyvumų priklausomybė nuo Ce koncentracijos [P3].

fosforų tabletės žadinimo vietose, žadinimui naudojant 440 nm šviestuką. Pavaizduoti paklaidų intervalai iš tikrųjų žymi ne matavimo paklaidas (kurios yra nykstamai mažos), o žymi matavimų (trijų) vidutinį standartinį nuokrypį nuo vidurkio, kaip bandinių netolygumo parametą. Bandinių, iškaitintų 1000 °C temperatūroje, serijoje (tušti apskritimai 3.2 pav.) stebimas nežymus liuminescencijos augimas cerio koncentraciją didinant iki 4 mol%, bet po to seka signalo sumažėjimas maždaug 1,5 karto koncentracijai pasiekus 10 mol%. 1300 °C bandinių (pilni skrituliukai 3.2 pav.) elgesys jau kitoks, čia stebime beveik pastovų liuminescencijos intensyvumą iki 5 mol% koncentracijos, bet toliau didinant koncentraciją prasideda neprognozuojamas intensyvumo šokinėjimas, susijęs su kristalinės CeO<sub>2</sub> fazės susidarymu. Kristalinės CeO<sub>2</sub> fazės susidarymas yra nustatytas iš rentgeno spindulių difrakcijos stochiometrijos tyrimų (nepavaizduota, žiūr. [P3]).

Liuminescencijos gesimo trukmė buvo matuojama dažninės skyros metodu naudojant eksperimento schemą, aprašytą 1.2 skyrelyje. Sužadinimui buvo naudojamas 440 nm šviestukas (NICHIA NSPB510S). Fosforų emisijos

smailė registravimo atšakoje buvo išskiriama detektoriaus jautrį apribojant atitinkamų spektrinių filtrų rinkiniu. PL signalo dažninės kreivės yra pavaizduotos 3.3 pav. Eksperimento taškams mažiausių kvadratinų nuokrypių metodu buvo parenkamos dviekspontinio gesimo teorinės kreivės (1.7 ir 1.8). Visų bandinių atveju buvo stebima vyraujanti ~60–70 ns gesimo trukmės komponentė kartu su trumpesnės gesimo trukmės (~10 ns) komponente. Ilgesnės 60 – 90 ns komponentės dominavimas YAG:Ce yra aptinkamas ir literatūroje [65, 73]. Reikia pastebėti, kad šiame skyrelyje naudojami  $\alpha_i$  koeficientai yra dviekspontinio gesimo priešeksponentiniai daugikliai (1.2) sąryšyje, o norėdami įvertinti kiekvienos komponentės santykinę indėlį į laike integruotą PL intensyvumą turėtume apskaičiuoti santykinio intensyvumo koeficientus  $k_i$  (1.3). Tokiu atveju gauname, kad trumpesnioji komponentė sudaro tik ~0,7% PL signalo.

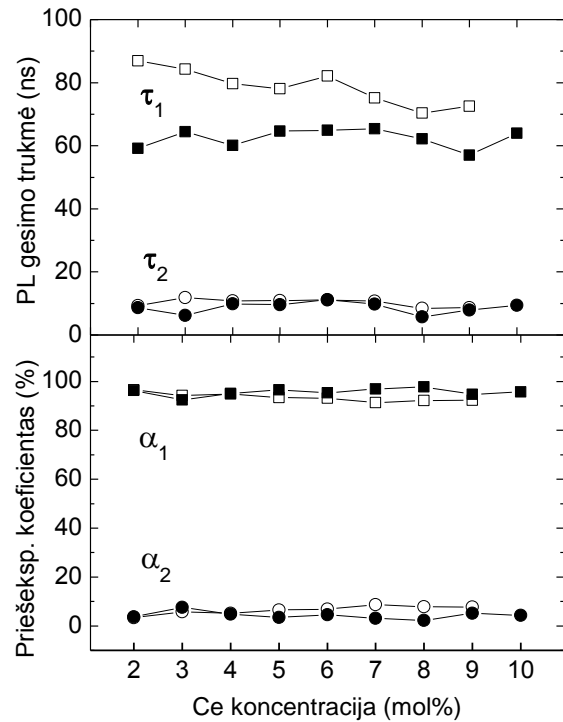


**3.3 pav.**  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (6 mol% Ce) fosforų PL moduliacijos gylis (pilni skrituliukai) ir fazės poslinkio (tušti apskritimai) žadinimo atžvilgiu dažninės kreivės. Linijos teorinės kreivės pagal (1.7) ir (1.8) sąryšius su nurodytomis gesimo trukmėmis. [P3].

Dažninės skyros metodu išmatuotų PL gesimo rezultatų apibendrinimas pateiktas 3.4 pav. Matome, kad trumpesnės gesimo trukmės komponentės tiek santykinis indėlis (prieš eksponentinis narys), tiek pati trukmė išlieka nepakitusi nepriklausomai nuo bandinių iškaitinimo temperatūros ir cerio molinės koncentracijos. Iš kitos pusės, ilgesnioji gesimo trukmė ir jos kitimas didinant cerio koncentraciją priklauso nuo sintezavimo temperatūros. 1300 °C temperatūros bandinių gesimo trukmė praktiškai nepriklauso nuo cerio molinės dalies ir išlieka apie ~60 ns. 1000 °C temperatūroje iškaitintų bandinių gesimo trukmės yra šiek tiek ilgesnės, tačiau pastebimai trumpėja nuo ~90 ns iki ~70 ns cerio koncentraciją padidinant nuo 2 mol% iki 10 mol%. Reikia pažymėti, kad šios gesimo trukmės yra gerokai ilgesnės nei literatūroje

publikuotos zolių-gelių metodu sintezuotų mikrokristalų (~30 ns) [74] ir savo verte yra artimesnės pavienių kristalų ir keramikos tipo YAG:Ce gesimo trukmėms (60–90 ns) [73].

Anksčiau aprašyti eksperimentiniai rezultatai parodo, kad keičiant gamybos parametrus, tokius kaip iškaitinimo temperatūra ir cerio koncentracija, galima valdyti zolių-gelių metodu gaminamų YAG:Ce fosforų PL parametrus. Vienas iš bruožų, būdingų visiems bandiniams, yra stabili fotoluminescencijos spektrinė smailė regimoje srityje. Toks PL spektrinis stabilumas įrodo, kad zolių-gelių sintezės metu, nepriklausomai nuo naudotų parametrų (temperatūros ir Ce koncentracijos) patikimai formuojasi trivalenčiai  $Ce^{3+}$  aktyvacijos centrai YAG matricioje.



**3.4 pav.** Dviejų PL gesimo trukmių ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) ir atitinkamų jų santykinių indėlių ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ) priklausomybės nuo Ce koncentracijos bandiniuose, iškaitintuose 1000° C (tušti apskritimai) ir 1300° C (pilni skrituliukai) temperatūroje. [P3]

Kitas svarbus visų bandinių bruožas yra trumpesnės (10 ns) gesimo trukmės komponentės santykinio intensyvumo ir gesimo trukmės pastovumas keičiant gamybos parametrus (3.4 pav.). Kadangi panašios trukmės (20 ns) buvo stebėtos YAG:Ce keramikoje, bet ne kristaliniame būvyje [73], tai galime įtarti, kad zolių-gelių gamybos atveju ši greita komponentė yra susijusi su mikrokristalų paviršinėmis Ce būsenomis. Iš kitos pusės, kadangi ši komponentė laike integruotoje emisijoje sudaro mažiau nei 1%, tai jos poveikis optinėms YAG:Ce mikrokristalų savybėms gali būti atmestas.

Praktiniu požiūriu svarbiausias fosforų parametras yra kvantinė išeiga (EQE) ir mūsų atveju PL integrinio intensyvumo matavimai kokybiškai reprezentuoja EQE. Eksperimentiniai rezultatai byloja, kad fotoluminescencijos intensyvumas yra jautrus zolių–gelių metodo gamybos parametrams. 1000 °C temperatūros bandinių serijai yra būdingas PL intensyvumo mažėjimas Ce koncentracijai didėjant virš 4 mol% (tušti apskritimai 3.2 pav.). Nepamirškime, kad stebimas PL intensyvumo mažėjimas žymiai staigesnis, nei gesimo trukmės mažėjimas dažninės skyros matavimuose (tušti kvadratai 3.4 pav.). Iš esmės gali būti įvairių fizikinių priežasčių, lemiančių PL (taip pat ir EQE) mažėjimą didinant retųjų žemių koncentraciją [75]. Pirma priežastis ateinanti į galvą yra fotonų reabsorbicija Ce jonuose, nes emisijos ir sugerties linijos šiek tiek persikloja [76, 77] ir reabsorbicijos poveikis didėja didinant aktyvių centrų tankį. Kadangi reabsorbicija gali pasibaigti ir nespinduline rekombinacija, tai toks procesas iš principo mažina kvantinę išeigą. Iš kitos pusės, Ce jonų koncentracijos didėjimas gali paskatinti cerio konglomeracijų susidarymą ir/arba vidinę krūvio pernašą eksitonams šokuojant tarp gretimų Ce atomų [78]. Kaip bebūtų, bet visi šie išvardinti fizikiniai reiškiniai turėtų atsispindėti ir gesimo trukmės vertėse, tačiau taip nėra.

Įvertinus anksčiau minėtus argumentus, galime teigti, kad stebėtas PL intensyvumo mažėjimas yra dėl optinių nuostolių, susijusių su YAG gardelės netobulumu. Jau anksčiau buvo stebėti rentgeno difrakcijos linijų išplitimai sietini su žemoje temperatūroje sintezuotos YAG gardelės netobulumais [79]. Optiniai nuostoliai gali atsirasti dėl sužadinimo ir liuminescencijos spinduliuotės sugerties uodeginėse YAG gardelės būsenose, kurios gali būti nutįsusios gana toli nuo teorinio kristalinės gardelės sugerties krašto, kas yra stebėta tiesioginės sugerties tyrimo metodais [80]. Mūsų atveju sugerties matavimai miltelių pavidalo bandiniuose yra sunkiai įgyvendinami, tačiau visai tikėtina, kad formuojasi YAG gardelės defektai dėl nuosavų atomų ir ypač dėl sunkaus Ce atomo sulėtėjusios migracijos žemoje sintezavimo temperatūroje.

Suprantama, kad uodeginių būsenų sugertį turėtų labiau veikti aukštesnės energijos sužadinimo emisiją nei PL, o tai patvirtina rezultatai, gauti bandinius žadinant trumpesnio bangos ilgio He–Cd lazeriu (neparodyta, žiūr. [P3]).

Nors fotoluminescencijos sugertis yra nykstamai maža, jos įrodymų galima aptikti nežymiam PL spektro formos pokytyje cerio koncentracijai pakintant nuo 2 mol% iki 10 mol% (3.1a pav.). YAG gardelės nuosavųjų atomų defektai gali būti atsakingi už pradinį PL intensyvumo didėjimą iki 4 mol%. Pradžioje gauname, kad optinius nuostolius kompensuoja didėjantis aktyvių centrų tankis, tačiau tai mažina sužadinimo prasiskverbimo gylį (žadinimas ir PL vyksta tik arti paviršiaus) ir tolimesnis Ce koncentracijos didinimas nebekompensuoja sugerties.

Dar vienas įdomus 1000 °C temperatūroje sintetintų bandinių bruožas yra tas, kad gesimo trukmė yra gerokai ilgesnė nei dažniausiai skelbiama YAG:Ce<sup>3+</sup> PL gesimo trukmė kambario temperatūroje (~60 ns), ir ji mažėja didinant cerio koncentraciją. Galima daryti prielaidą, kad gesimo trukmė pailgėja dėl tam tikrų Ce atomų aplinkos pokyčių nevisiškai tvarkingoje YAG gardelėje. Tuo tarpu gesimo trukmės trumpėjimas, didėjant Ce molinei daliai, gali būti susijęs su rezonansiniu sužadinimo perdavimu į nespindulinius centrus arba kitus Ce atomus. Nepamirškime, kad šis gesimo trukmės trumpėjimas turi mažą poveikį PL intensyvumo mažėjimui, kurį susiejome su gardelės uodeginių būsenų sugertimi.

Nagrinėdami 1300 °C temperatūroje sintetintus bandinius turime praktiškai atmesti gardelės uodeginių būsenų sugerties, PL reabsorbcijos ir nespindulinės energijos pernašos reiškinius, stebėtus žemesnėje temperatūroje sintetintuose bandiniuose. Šiek tiek didesnis ir praktiškai stabilus PL intensyvumas (skrituliukai 3.2 pav.), jokio spektrinės linijos pokyčio 3.1a pav. ir stabili gesimo trukmės vertė (pilni kvadratai 3.4 pav.) keičiant Ce koncentraciją įrodo sumažėjusį YAG gardelės uodeginių būsenų tankį. Toks šių būsenų tankio sumažėjimas sietinas su geresnės kokybės YAG gardele dėl



padidėjusios nuosavųjų atomų ir Ce jonų migracijos aukštesnėje temperatūroje. Pažymėsime, kad pastovi gesimo trukmės vertė byloja apie nykstamai mažas fotonų reabsorbiciją ir nespindulinę krūvio pernašą tarp aktyvacijos centrų.

Skirtingai nei žemesnės temperatūros bandiniuose, 1300 °C sintezės bandiniuose stebime neprognozuojamą PL intensyvumo šokinėjimą Ce koncentracijai viršijus 5 mol%. Pasikartosiu primindamas, kad pastovi gesimo trukmė atmeta bet kokias įmanomas spindulinės – nespindulinės rekombinacijos variacijas, krūvio pernašą bei reabsorbiciją gretimuose Ce atomuose. Vienintelė galima tokio elgesio priežastis yra susidarymas CeO<sub>2</sub> oksido fazės, kurios egzistavimą pagrindžia rentgeno spindulių difrakcijos tyrimai, nors šio darbo tyrimų apimtyje trūksta įrodymų apie konkretų CeO<sub>2</sub> poveikį PL intensyvumui. Galima tik spėti, kad CeO<sub>2</sub> sritys yra atsakingos už optinį poveikį sužadavimo ir/arba fotoluminescencijos emisijoms, be tiesioginio poveikio Ce sužadavimo būsenoms. Tikėtina, kad susidaro mažesnio draustinio tarpo nei paprastai (3,2 eV [81]) CeO<sub>2</sub> junginiai, sugeriantys dalį žadinimo, arba galbūt vyksta lūžio rodiklio moduliacija, apsunkinanti PL ištrūką iš mikrokristalų.

### **3.2 YMASG:Ce fosforų tyrimas**

Pastaruojų metu sparčiai tobulėjantys didelės galios ir ganėtinais patikimi mėlynos spalvos, InGaN medžiagų pagrindu pagaminti, puslaidininkiniai šviestukai, kombinuojami su neorganiniais fosforais, yra jau patys našiausi baltos šviesos šaltiniai, viršijantys 200 lm/W išorinį šviesinį našumą [82–84]. Kaip jau minėta 3.1 skyrelyje, dažniausiai šviestukuose naudojamas fosforas yra ceriu legiruotas itrio aliuminio granatas (YAG:Ce). Šis fosforas pasižymi didele šviesos konversijos išeiga (>90%), šiluminiu stabilumu, plačia emisijos linija geltonai žalsvoje srityje ir efektyvia sugertimi ties 450–460 nm, kas yra svarbu naudojant jį kartu su InGaN šviestukais. Iš kitos pusės pagrindinis šio fosforo trūkumas yra raudonos emisijos trūkumas, kuris lemia, kad YAG:Ce pagrindu kuriami šviestukai gali būti tik aukštos spalvinės temperatūros (>5000 K), o spalvų atgava ribota dėl rausvų atspalvių iškraipymo [P30].

Kuriant šiltai baltus puslaidininkinius šviestukus, YAG:Ce fosforas turi būti keičiamas arba papildomas kitais rausvos emisijos fosforais, iš kurių dažniausiai pasitaiko halkogenidai  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  [85, 86] ir  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Se}:\text{Eu}^{2+}$  [87] bei nitridai  $(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  [88,89],  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{3+}$  [90],  $\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$  [91, 92], SCESN [93] ir kiti. Kai kurie iš šių fosforų turi nepakankamą našumą, halkogenidai yra toksiški ir nestabilūs o nitridų sintezei būtinos labai aukštos temperatūros. Taigi, pastangos  $\text{Ce}^{3+}$  aktyvatoriaus emisiją pastumti dar labiau į raudonąją spektro pusę sulaukia daug dėmesio.

Ceriu legiruoti fosforai dažniausiai liuminescuoja ultravioletinėje spektro srityje, tačiau yra žinoma, kad kristalinis laukas gali paslinkti šią emisiją į regimos šviesos ruožą [94]. Yra žinomi bandymai dar labiau paslinkti cerio emisijos spektrą YAG pagrindiniame kristale  $\text{Y}^{3+}$  dalinai pakeičiant  $\text{Gd}^{3+}$  [95–96] arba  $\text{Tb}^{3+}$  (TAG:Ce) [97, 98], tačiau kol kas šie fosforai dar nenaudojami šviestukų gamyboje dėl nepakankamo konversijos našumo ir šiluminio stabilumo. Ankstesni bandymai  $\text{Al}^{3+}$  joną  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  gardelėje iš dalies pakeisti  $\text{Mg}^{2+}$ – $\text{Si}^{4+}$  junginiu ir taip paslinkti  $\text{Ce}^{3+}$  emisiją į raudoną pusę patyrė nesėkmę dėl technologinių kliūčių – susidarančios  $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (retųjų žemių) fazės, kurioje susitelkia didžioji dalis Ce jonų [99].

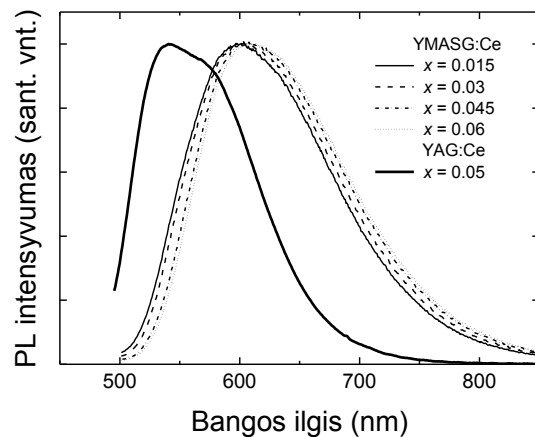
Šiame skyrelyje yra pristatomi  $\text{Y}_{3-x}\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}_x^{3+}$  (YMASG:Ce) fosforų emisijos spektriniai, kvantinės išeigos ir dažninės skyros tyrimai, atlikti VU Taikomųjų mokslų institute. Bandiniai zolių–gelių sintezės būdu buvo pagaminti Taikomųjų mokslų universiteto Cheminės inžinerijos fakultete (Vokietijoje, Miunsteryje). Skenuojančio elektronų mikroskopo bei rentgeno spindulių difrakcijos stochiometriniai tyrimai (neparodyti) taip pat buvo atlikti partnerių laboratorijoje Vokietijoje [žiūr. P11].

$\text{Y}_{3-x}\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}_x^{3+}$  (YMASG:Ce) bandiniai buvo pagaminti keturių cheminių sudėčių ( $x = 0,015, 0,03, 0,045$  ir  $0,06$ ) ir susintetinti (iškaitinti)

keturiose skirtingose temperatūrose (1400, 1450, 1500 ir 1550° C). Detaliau cheminės sintezės procedūra yra aprašyta [P11] ir [100].

Siekiant sumažinti PL reabsorbciją, tiriamų fosforų milteliai buvo tvirtinami tarp dviejų organinio stiklo plokštelių, suformuojant kontroliuojamo storio (~200 μm) miltelių sluoksnį. Fosforų PL žadinimui, kaip ir 3.1 skyrelyje, buvo naudojamas mėlynos spalvos šviestukas NICHIA NSPB510S, kurio emisijos smailė po SPF filtro buvo ties 440 nm bangos ilgiu. Spektriniams ir kvantinės išeigos matavimams buvo naudojamas kalibruotas spektrometras HAMAMATSU C7473 kartu su CCD kamera. Kvantinė išeiga buvo matuojama integruojančios sferos metodu. Dažninės skyros PL gesimo trukmės buvo matuojamos 1.2 skyrelyje aprašytu metodu, o tyrimai atlikti kambario temperatūroje.

3.5 paveiksle yra pavaizduoti skirtingos cerio koncentracijos  $Y_{3-x}Ce_xMg_2AlSi_2O_{12}$  fosforų, iškaitintų 1500 °C temperatūroje (žemesnėse temperatūrose iškaitintų bandinių spektrinės kreivės forma tokia pati, tik šiek tiek varijuoja integrinis intensyvumas), normuoti fotoluminescencijos spektrai. Taip pat palyginimui yra pateiktas vandeniniu zolių–gelių būdu sintezuoto YAG:Ce (5% Ce) [P3]

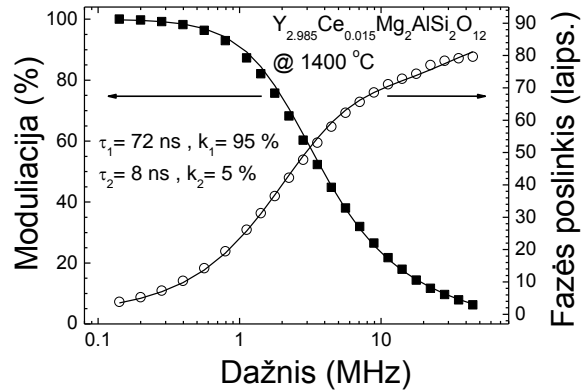


**3.5 pav.**  $Y_{3-x}Ce_xMg_2AlSi_2O_{12}$  skirtingo Cerio kiekio (pažymėta) fosforų bandinių, iškaitintų 1500 °C temperatūroje normuoti PL spektrai. YAG:Ce su 5% Ce PL spektras pavaizduotas palyginimui [P11].

fosforo spektras. Matome, kad YMASG:Ce fosforų spektras yra vienos plačios smailės formos, kuri iš tikrųjų greičiausiai susideda iš dviejų stipriai persiklojančių smailių vykstant elektronų rekombinacijai iš žemiausio  $Ce^{3+}$  jonų sužadinto (5d) lygmens į dėl spin–orbitinės sąveikos išplitusius 4f lygmenis  $^2F_{5/2}$  ir  $^2F_{7/2}$  [65]. Pastebimas visų YMASG:Ce bandinių bruožas yra cerio emisijos poslinkis (~50 nm) į raudonąją spektro pusę palyginti su

YAG:Ce fosforu, nors dar nėra visiškai aišku, ar šis poslinkis yra dėl pasikeitusio gardelės kovalentiškumo ar dėl padidėjusio Stokso poslinkio pačiame aktyvatoriuje (ceryje). Ryškus visų bandinių spektro poslinkis bei papildomas ~6 nm spektro smailės slinkimasis didinant cerio koncentraciją byloja apie santykinai švarią fosforo stochiometrinę sandarą, priešingai, nei buvo pasiekta ankstesniais bandymais [99].

Siekiant geriau pažinti rekombinacijos procesus buvo atliekami PL gesimo trukmės matavimai dažninės skyros metodu. 3.6 paveiksle yra pavaizduota YMASG:Ce (0,015 Ce) fosforo fotoluminescencijos dažninės kreivės. Iš geriausio funkcinio sąryšio (1.7) ir (1.8) parinkimo, mažiausių kvadratinių nuokrypių metodu, nustatytos

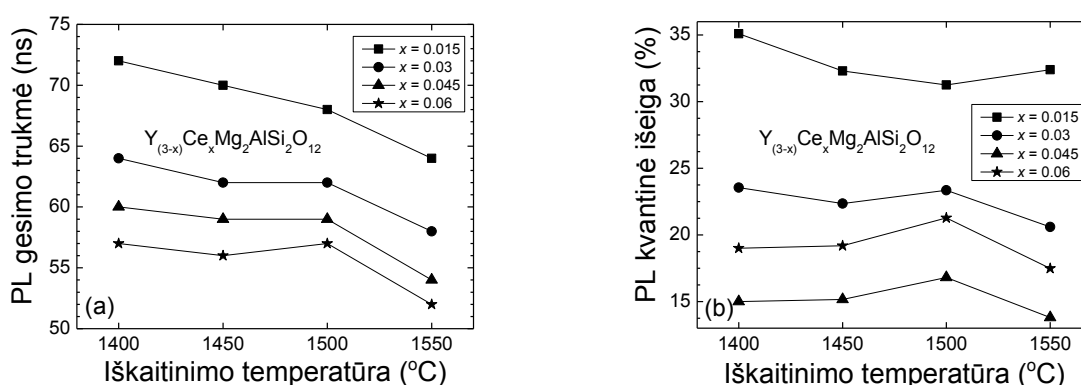


**3.6 pav.**  $Y_{2.985}Ce_{0.015}Mg_2AlSi_2O_{12}$  fosforo, iškaitinto 1400 °C temperatūroje, PL fazės poslinkio (apskritimai) ir moduliacijos gylio (kvadratai) dažninės priklausomybės. Ištininės linijos žymi dvieksponentinio gesimo teorinius dėsnius pagal (1.7) ir (1.8) sąryšius [P11].

gesimo trukmės ir jų santykiniai indėliai yra pažymėti. Vyraujanti 72 ns gesimo trukmės komponentė, kuri greičiausiai yra susijusi su leistiniais 5d–4f elektronų šuoliais, yra palyginama su tipiškomis kristalinės, keramikos ir mikrokristalinės būsenų YAG:Ce gesimo trukmėmis [65, 101, 102].

3.7 paveiksle yra pavaizduota YMASG:Ce bandinių ilgesniosios gesimo trukmės komponentės (a) ir kvantinės išėigos (b) priklausomybės nuo iškaitinimo temperatūros bei cerio koncentracijos. Matome, kad tiek kvantinė išėiga, tiek gesimo trukmė mažėja didinant cerio koncentraciją, o temperatūrų skalėje išsiskiria 1550 °C vertė, kuri, kaip jau minėta anksčiau, yra artima gardelės lydymosi temperatūrai ir gali būti kristalinės sandaros netobulumų priežastimi. Didinant cerio koncentraciją mažėja kvantinė išėiga (ir gesimo trukmė) greičiausiai dėl, taip vaidinamo, koncentracinio gesinimo, kurio prigimtis yra susijusi su krūvio pernaša ir pasiskirstymu tarp aktyvatoriaus (Ce)

jonų. Didžiausia kvantinė išeiga yra stebima 0,015 cerio koncentracijos bandinyje, tačiau PL integrinio intensyvumo didžiausia vertė yra gaunama 0,03 koncentracijos bandinyje [100]. Panašu, kad fotoluminescencijos signalo intensyvumas priklauso ne tik nuo kvantinės išeigos bet ir nuo mikrokristalų dydžio bei formos, lemiančios tiek žadinimo, tiek emisijos spinduliuočių sklaidą, t.y. prasiskverbimo gylį į bandinį. Kitaip sakant žadinančios spinduliuotės prasiskverbimo gylis į miltukų pavidalo bandinį yra lemiamas ne tik sugerties koeficiento (proporcingo cerio koncentracijai), bet ir nuo mikrokristalų makroskopinių matmenų (grūdėtumo). Šią mintį pagrindžia ir nedidelis 0,03 ir 0,045 bandinių kvantinės išeigos augimas iškaitinimo temperatūrą padidinant iki 1500 °C, kai tuo tarpu gesimo trukmė šiek tiek mažėja. Skenuojančio elektronų pluoštelio mikroskopo nuotraukos [100] taip pat vaizduoja mikrokristalų didėjimo tendenciją didinant temperatūrą.



**3.7 pav.** YMASG:Ce fosforų emisijos ilgesniosios gesimo trukmės (a) ir išorinės kvantinės išeigos (b) priklausomybės nuo iškaitinimo temperatūros bei cerio koncentracijos (pažymėta [P11]).

### 3.3 Trečiojo skyriaus išvados

- Ištyrus YAG:Ce fosforų, sintezuotų vandeniniu zolių–gelių metodu, PL kinetiką, nustatyta, kad aktyvatoriaus ( $\text{Ce}^{3+}$ ) rekombinacijos sparta mažai priklauso nuo cerio koncentracijos 1 – 10%, o PL signalo pokyčiai yra įtakoti YAG gardelės sugerties ir  $\text{CeO}_2$  sričių susidarymo. Bandiniuose, iškaitintuose 1000 °C temperatūroje, YAG kristalinės gardelės uodeginių būsenų sugertis mažino PL integralinį intensyvumą. Kita vertus, bandiniuose, iškaitintuose 1300 °C temperatūroje, nebuvo stebimi gardelės netobulumai, tačiau cerio koncentraciją padidinus virš 5% buvo nustatytas  $\text{CeO}_2$  sričių susidarymas, įtakojęs integralinio PL signalo vertę.
- Ištirtoje YMASG:Ce fosforų bandinių serijoje buvo nustatytas kvantinės išėigos mažėjimas ir PL gesimo trukmės trumpėjimas didinant cerio koncentraciją dėl koncentracinio gesinimo. Pastebėta, kad PL integraliniam intensyvumui, priešingai nei išorinei kvantinei išėigai, turi įtakos susidarančių mikrokristalitų dydis, priklausantis nuo iškaitinimo temperatūros.

## 4. INKAPSULIUOTŲ ŠVIESTUKŲ ŠILUMINIAI TYRIMAI

### 4.1 Fosforinių spinduliuotės keitiklių termometrija

Fosforų konversijos pagrindu pagaminti balti šviestukai jau sėkmingai naudojami nišinėse apšvietimo sferose, tokiose, kaip dekoracinis, architektūrinis, automobilių, medicininis apšvietimas [16, 104]. Tolimesnė šviestukų skvarba į bendrąjį apšvietimą siejama tik su didelės galios šviestukais, kurių panaudojimas stipriai priklauso nuo aušinimo efektyvumo. Temperatūra yra vienas iš pagrindinių parametru, nulemiančių didelės galios šviestukų našumą ir ilgaamžiškumą. Dėl šios priežasties vis daugiau dėmesio sulaukia tyrimo metodai, leidžiantys nustatyti jau pagamintų šviestukų sudedamųjų dalių temperatūrą.

Vienspalvių šviestukų, kurie yra sudaryti iš puslaidininkinio lusto, pritvirtinto ant metalinio pado ir iš viršaus uždengto optiškai skaidria inkapsuliuojančia medžiaga (plastiku arba silikonu), temperatūros matavimas iš esmės reiškia puslaidininkinio lusto  $p$ - $n$  sandūros (kurioje vyksta šviesos emisija) temperatūros matavimą. Puslaidininkinio lusto temperatūra gali būti matuojama daugeliu būdų: pagal elektroluminescencijos smailės padėtį arba EL trumpabangio spektro šlauto polinkį, fononų Ramano sklaidą, tiesioginės įtampos matavimą ar naudojant termoviziją [104–106 ir P18].

Baltų šviestukų, pagrįstų daline mėlynos arba visiška artimos UV spinduliuotės konversija fosforų sluoksnyje, sandara yra gerokai sudėtingesnė. Mikrometrų dydžio fosforų mikrokristalai gali būti tiesiogiai padengti ant puslaidininkinio lusto, disperguoti inkapsuliuojančioje medžiagoje arba sudarantys fosforų „filtrą“, gerokai atitrauktą nuo puslaidininkinio lusto. Veikiant šviestukui fosforai dirba savame temperatūriniame režime, kuris priklauso nuo fosforų matricos šiluminio kontakto su puslaidininkiniu lustu, taip pat nuo išsiskiriančios šilumos dėl kvanto energijos likučio konvertuojant spinduliuotę (Stokso poslinkio) bei nuo konkrečios šviestuko geometrinės konstrukcijos, lemiančios fosforų aušinimą [103, 107 ir 108]. Fosforų

temperatūros padidėjimas gali sukelti konvertuotos spinduliuotės srauto mažėjimą ir iš to išplaukiančius spalvio koordinacių ir spalvų atgavos pokyčius. Keletos skirtingų šiluminių savybių fosforų panaudojimas šviestuko gamyboje (pvz. šiltai baltos spalvos šviestukuose) dar labiau apsunkina spalvinių savybių kontrolę ir prognozavimą keičiantis temperatūrai. Tam tikrais atvejais netgi inkapsuliuojančios medžiagos (plastiko arba silikono) degradacija yra siejama su fosforais ir jų terminiu režimu [109]. Fosforų keitiklio temperatūros matavimai suteikia informacijos ne tik apie pačių fosforų šiluminį darbo režimą, bet ir apie temperatūros gradientus, susidarančius šviestuko viduje. Iki šiol nebuvo pademonstruota fosforų temperatūros matavimo pagamintame šviestuke metodikų ir buvo tik paskelbti matematinio temperatūros modeliavimo rezultatai [107].

Fosforų fotoluminescencijos gesimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros jau seniai yra naudojama nekontaktiniams ir nuotoliniams temperatūros matavimams [110]. Baltuose šviestukuose naudojamų fosforų aktyviaisiais dažniausiai būna  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  ir  $Mn^{2+}$  [111], kurių gesimo trukmės yra atitinkamai  $10^{-8} - 10^{-7}$  s,  $10^{-6} - 10^{-5}$  s ir  $10^{-3} - 10^{-2}$  s [65]. Šie fosforai demonstruoja PL intensyvumo mažėjimą [110, 112] ir gesimo trukmės trumpėjimą didinant temperatūrą, todėl atlikus tinkamą kalibravimą gali būti naudojami temperatūros matavimams.

Tiesioginis *in situ* fosforų gesimo trukmės matavimas inkapsuliuotame šviestuke gali būti realizuotas fosforą žadinant impulsiniu arba harmoniškai moduluotu puslaidininkinio lusto elektroluminescencijos signalu. Šiam tikslui reikia norimu būdu moduluoti šviestuko srovę ir stebėti fosforo emisijos gesimą atitinkamai laikinės skyros arba dažninės skyros metodu (žiūr. 1.1 skyrelį) [113]. Dažninės skyros metodas atrodo patrauklesnis, nes tokiu atveju šviestukas dirba kvazinuostoviam režime, kuris yra artimas įprastiniam jo veikimo režimui, ir nustatyta maitinimo srovė tiesiogiai lemia lusto bei fosforo temperatūrą.

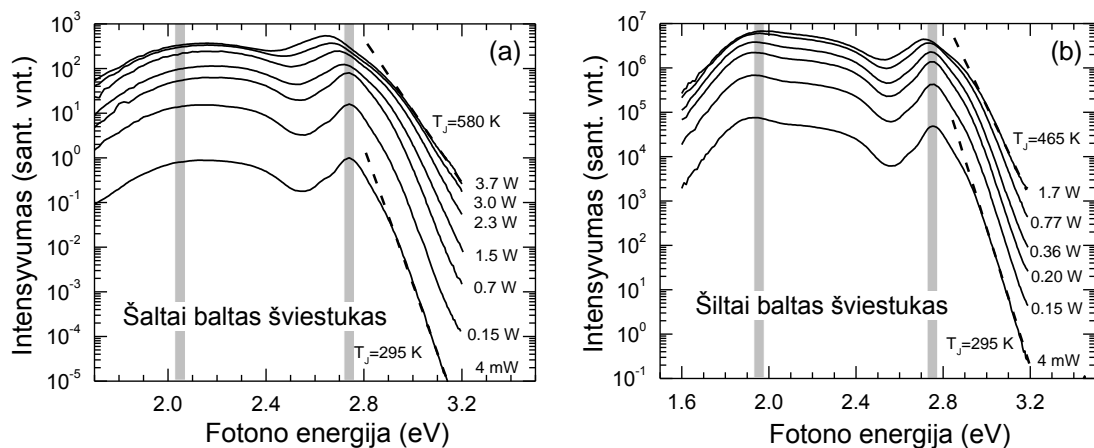


Šiame skyrelyje yra pristatoma *in situ* fosforų temperatūros matavimo metodika, paremta fosforų PL gesimo trukmės matavimu. Fosforų gesimo trukmė buvo matuojama dažninės skyros metodu puslaidininkinio šviestuko maitinimo srovę moduluojant harmoniniu signalu. Metodika buvo pademonstruota didelės galios rinkoje esančių šviestukų (Luxeon™ LXX2–PW14 ir LXHL–BW03) atveju, bet potencialiai gali būti naudojama ir kitų modelių baltos spalvos šviestukų termometrijai.

Šiame darbe buvo tiriami du didelės galios puslaidininkiniai šviestukai (PHILIPS LUMILEDS LIGHTING, JAV). Aukštos veikimo temperatūros šaltai baltos šviesos šviestukas LXX2–PW14, turintis tik YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforą, buvo tiriamas plačiame metalinio pagrindo temperatūrų intervale (iki ~480 K). Siekiant pademonstruoti fosforų mišinio temperatūros matavimus buvo tiriamas (iki ~420 K) šiltai baltos spalvos šviestukas LXHL–BW03, turintis YAG:Ce<sup>3+</sup> ir tiksliai nežinomo „raudonojo“ fosforo mišinį. Norint pasiekti skirtingą veikimo temperatūrą, šviestukai buvo maitinami nuo 5 iki atitinkamai 870 ir 475 mA srove. Moduliacijos dažnis buvo nuo 50 kHz iki 20 MHz, o eksperimentas atliekamas panašiai kaip ir įprasto PL gesimo trukmės matavimo atveju (1.2 skyrius). Šiuo atveju skirtumas tik tas, kad tiek sužadavimo šaltinis (puslaidininkinis lustas), tiek bandinys (fosforai) yra viename korpuse (baltame šviestuke). Įprastą PL gesimo trukmės matavimo schemą (1.2 pav.) mintyse galime modifikuoti tiriamą baltą šviestuką su maitinimo grandine pastatydami vietoje bandinio ir pašalindami dichroinį veidrodį. Tokiu atveju 8 nm skyros monochromatoriumi (JY HD10) galime išskirti pasirinktinai fosforų PL signalą arba lusto elektroliuminescenciją (sistemos matavimas). Visos kitos duomenų apdorojimo procedūros yra analogiškos PL gesimo trukmių matavimams (žiūr. 1.2 skyrių). Šviestuko metalinio pagrindo temperatūra ( $T_M$ ) buvo matuojama termopora ~1 K tikslumu, o puslaidininkinio lusto temperatūra ( $T_J$ ) buvo nustatoma pagal elektroliuminescencijos spektro didesnių energijų šlaito polinkio kampą. Elektroliuminescencijos spektrinės galios pasiskirstymas dideliame

dinaminiam diapazone buvo matuojamas dvigubu monochromatoriumi JY HRD1 ir fotodaugintuvu HAMAMATSU R1463P, dirbančiu fotonų skaičiavimo režimu. Aplinkos temperatūra  $T_A$  buvo palaikoma apie 295 K.

Fosforų temperatūros kalibravimo tikslais šviestukai buvo išardyti ir nuimtas fosforų keitiklis pritvirtintas ant valdomos galios lituoklio varinio piršto, prispaudžiant varine plokšte su nedidele skylute, atliekančia diafragmos vaidmenį. Varinio piršto temperatūra buvo matuojama termopora. Didelės galios mėlynos šviesos šviestukas (Luxeon™ LXHL-LR5C) buvo panaudotas nuimtų fosforų PL žadinimui. PL gesimo trukmės matavimai, esant skirtingai temperatūrai, buvo atliekami aukščiau ir 1.2 skyrelyje aprašytu dažninės skyros metodu.



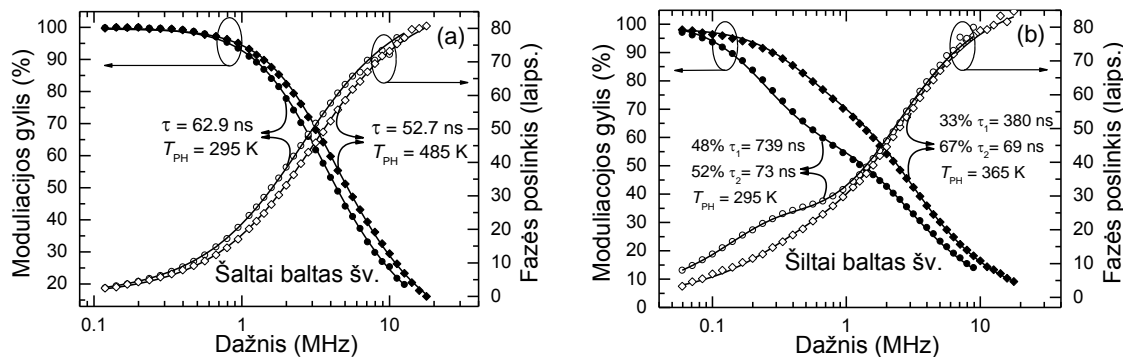
**4.1 pav.** Šaltai balto (a) ir šiltai balto (b) šviestukų spektriniai galios skirstiniai, esant skirtingai maitinimo galiai (nurodyta). Punktūrinės linijos vaizduoja spektro šlaito aproksimaciją (4.1) sąryšiu, kuris buvo naudojamas sandūros temperatūros nustatymui. Pilkos juostos žymi spektrinius intervalus, naudotus fosforų PL emisijos gesimo trukmių matavimui dažninės skyros metodu [P4].

4.1 pav. yra pavaizduoti tirtų baltų šviestukų spektriniai galios skirstiniai, esant skirtingai maitinimo galiai. Šaltai baltos spalvos šviestuko spektre dominuoja dvi spektrinės smailės ties 2,75 ir 2,15 eV fotonų energijomis (450 ir 577 nm bangos ilgiais) dėl, atitinkamai, InGaN lusto elektroliuminescencijos ir YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforo fotoluminescencijos (4.1a pav.). Šiltai baltos spalvos šviestuko spektre stebima papildoma smailė ties 1,92 eV kvanto energija (645 nm) dėl pridėto „raudonojo“ fosforo (4.1b pav.). Abiem atvejais trumpabangio (didesnių energijų) spektro šlaito polinkis yra priklausomas nuo

maitinimo galios, t.y. nuo puslaidininkinio lusto  $p$ - $n$  sandūros temperatūros  $T_J$ . Norėdami nustatyti sandūros temperatūros vertę spektro šlaitą aproksimavome Boltzmann'o tipo kreive (tiese pusiaulogaritminiame mastelyje)

$$I_{EL}(h\nu) \sim \exp\{h\nu/[k_B(T_J + T^*)]\}. \quad (4.1)$$

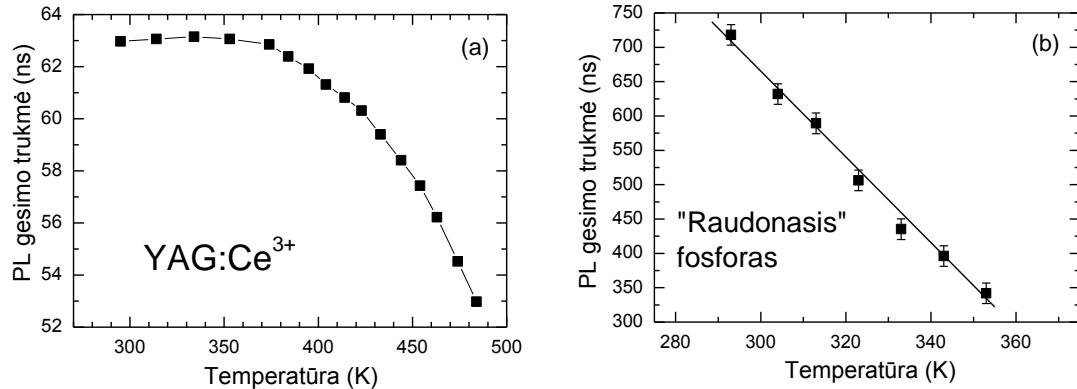
Čia  $h\nu$  fotono energija, o  $T^*$  korekcijos konstanta, įvertinanti spektro iškreipimus dėl netolygaus spektrinės linijos išplitimo, susijusio su nevienalyčiu indžio pasiskirstymu ir kvantinių duobių storio fluktuacijomis aktyviajame InGaN sluoksnyje, reabsorbicija fosfore, fonine apvalkalinių sluoksnių ir fosforų emisija ir t.t. Laikome, kad anksčiau minėtos spektro formą veikiančios priežastys mažai priklausė nuo temperatūros naudotame temperatūrų intervale. Esant santykinai mažai korekcijos konstantai (t.y.  $T^* \ll T_J$ ), tokios prielaidos paklaida yra lygi  $T^*(T_J - T_A)/T_A$ . Eksperimente ši korekcijos konstanta buvo nustatyta iš nulinės srovės kraštinės sąlygos, kai  $T_J = T_A$ , ir dažniausiai buvo 10 K eilės, t.y. daug mažiau nei  $T_A$ .



**4.2 pav.** Šaltai (a) ir šiltai (b) baltų šviestukų fosforų PL fazės poslinkio (tušti taškai) ir moduliacijos gylio (pilni taškai) dažninės kreivės skirtingose temperatūrose (pažymėta). Ištininės linijos žymi vienaekspontinio (a) ir dviekspontinio (b) gesimo teorines kreives. (gesimo trukmės nurodytos) [P4].

4.2 pav. yra pavaizduotos šaltai balto (4.2a pav.) ir šiltai balto (4.2b pav.) šviestukų fosforų fluorescencijos dažninės kreivės, esant skirtingoms temperatūroms. Šie rezultatai yra gauti kalibravimo metu, t.y. matuojant nuimtų fosforų PL gesimo priklausomybes nuo temperatūros. Matuojant fluorescencijos gesimo trukmę spektriniai langai buvo ties 600 ir 635 nm, atitinkamai šaltai ir šiltai baltų šviestukų fosforams (žiūr. 4.1 pav.). Šaltai balto

šviestuko atveju dažninėms fazės poslinkio ir moduliacijos gylio kreivėms parinkome vienaekspONENTINIO gesimo teorinį modelį (1.11), o šiltai balto šviestuko atveju – dviekspONENTINĮ (1.7 ir 1.8 sąryšiai).

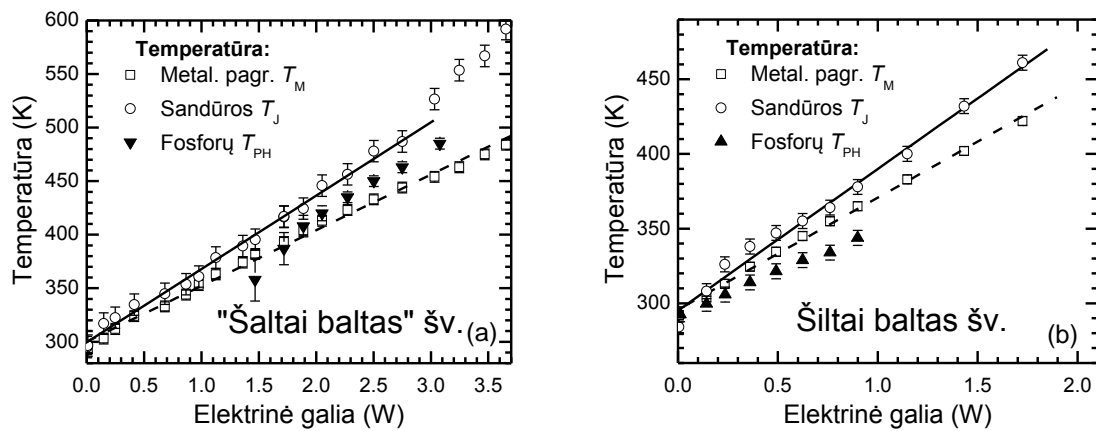


**4.3 pav.** PL gesimo trukmių priklausomybės nuo temperatūros kalibravimo kreivės šaltai balto (a) ir šiltai balto (b) šviestuko fosforams. Paklaidos, atsirandančios dėl mažiausių kvadratinų nuokrypių funkcinio parinkimo (4.2 pav.), atitinka taško dydį (a) arba yra pažymėtos (b) [P4].

Fosforų gesimo trukmių kalibravimo rezultatai yra pateikiami 4.3 pav. Šaltai balto šviestuko fosforo PL gesimo trukmė buvo matuojama dideliu tikslumu (0,4%) ir buvo lygi ~63 ns temperatūrų intervale nuo kambario temperatūros iki 380 K, toliau sumažėjo iki ~53 ns pasiekus 485 K temperatūrą (4.3a pav.). Gauta gesimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros yra įprasta YAG:Ce<sup>3+</sup> fosforams [112]. Ši kalibravimo kreivė buvo naudojama temperatūros nustatymui nuo 380 K su maždaug 5 K paklaida.

Šiltai balto šviestuko fosforų mišinys demonstravo dvi gesimo trukmes, kurių viena (nepavaizduota) buvo artima YAG:Ce<sup>3+</sup> gesimo trukmei, stebėtai šaltai baltame šviestuke, o atroji gerokai ilgesnė, susijusi su „raudonuoju“ fosforu. Pastarosios PL komponentės gesimo trukmė praktiškai tiesiškai mažėjo šildant fosforą virš kambario temperatūros vertės (4.3b pav.). Esant 293 K „raudonojo“ fosforo gesimo trukmė buvo 720 ns, o pašildžius jį iki 352 K sutrumpėjo iki 350 ns. Nepaisant didesnių paklaidų ( $\pm 4\% - 8\%$ ), susijusių su dviekspONENTINIO gesimo dėsnio taikymu, šiltai balto šviestuko fosforų mišinio temperatūrą 290 – 350 K intervale galima nustatyti tuo pačiu 5 K tikslumu, nes gesimo trukmės kalibracinė kreivė yra statesnė.

4.3 paveiksle pavaizduotos fosforų gesimo trukmių kalibravimo kreivės buvo naudojamos veikiančių šviestukų fosforų temperatūros matavimui esant skirtingoms maitinimo srovėms. Puslaidininkiniai šviestukai buvo maitinami skirtingo stiprio nuolatine srove, dalinai moduluota aukšto dažnio harmoniniu signalu. Šviestuke esančių ir ant puslaidininkinio lusto sumontuotų fosforų gesimo trukmė buvo nustatoma pagal fazės poslinkio ir moduliacijos gylio mažėjimo dažnines kreives mėlynos InGaN lusto emisijos atžvilgiu. Fosforų temperatūra buvo nustatoma išmatuotą gesimo trukmę susiejant su temperatūra pagal 4.3 pav. pavaizduotas kalibracines kreives.



**4.4 pav.** Metalinio pagrindo (kvadratai),  $p$ - $n$  sandūros (apskritimai) ir fosforų (trikampiukai) priklausomybės nuo maitinimo galios šaltai baltame (a) ir šiltai baltame didelės galios šviestukuose. Tiesių prasmė tik vizualinė [P4].

4.4 pav. yra pavaizduoti apibendrinti rezultatai, kaip veikiančių šviestukų metalinio pagrindo  $T_M$ , puslaidininkinio lusto  $T_J$  ir fosforų matricos  $T_{PH}$  temperatūros priklauso nuo maitinimo srovės. Teisybės dėlei reikia pažymėti, kad tirtų šviestukų metalinis pagrindas nebuvo pritvirtintas prie metalinio radiatoriaus (kaip rekomenduoja gamintojai), todėl šiame darbe publikuojamos šviestukų darbo temperatūros negali būti siejamos su taisyklingai aušinamų analogiško modelio šviestukų darbinėmis temperatūromis. Čia tirti šviestukai specialiai buvo laikomi riboto aušinimo sąlygomis, kad būtų pasiektas įmanomai platesnis temperatūrų intervalas nenaudojant išorinio kaitinimo. 4.4 paveiksle matome, kad lusto temperatūra, net įvertinus matavimo paklaidas, yra aukštesnė ne daugiau kaip 20 K (per elektrinės galios W) už metalinio pagrindo temperatūrą ir tai sutampa su gamintojų pateikiamomis tirtų

šviestukų šiluminėmis varžomis [114]. Abejuose šviestukuose fosforų temperatūra yra žemesnė nei puslaidininkinio lusto, o šiltai balto šviestuko atveju net žemesnė už metalinio pagrindo. Pastarasis rezultatas rodo, kad šiltai baltame šviestuke fosforų keitiklis turi prastesnį šiluminį kontaktą su puslaidininkiniu lustu ir patiria aušinimą per plastikinį šviestuko dangtelį (optiką). Galime daryti išvadą, kad tirtuose šviestukuose aukščiausia temperatūra yra puslaidininkinio lusto aktyviojoje srityje ( $p-n$  sandūroje), o ne fosforų matricoje, kaip teigia ankstesni matematinio modeliavimo rezultatai [107]. Pastebėsime, kad siekis palaikyti kuo žemesnę fosforų temperatūrą leidžia išvengti fosforų emisijos našumo mažėjimo ir užtikrinti pastovias šviestuko emisijos spalvines savybes (spalvinę temperatūrą bei atgavą) esant įvairiai maitinimo srovei bei aušinimo ypatumams.

Apibendrinami galime teigti, kad pirmą kartą atlikome rinkoje esančių šviestukų fosforų temperatūros *in situ* matavimus pasinaudodami fosforų PL gesimo trukmės savybe trumpėti didėjant temperatūrai. Aukštu dažniu moduliuojant didelės galios šviestukų maitinimo srovę, fosforų temperatūra buvo matuojama 5 K tikslumu tiek vieno fosforo, tiek fosforų mišinio atveju. Parodyta, kad fosforų temperatūra yra žemesnė nei puslaidininkinio lusto  $p-n$  sandūros temperatūra ir kad egzistuoja dvipusis temperatūros gradientas šviestuko viduje.

## 4.2 Puslaidininkinių šviestukų šiluminės dinamikos tyrimas dažninės skyros metodu

Pastaruoju metu niekam nebekelia abejonių teiginys, kad puslaidininkinio apšvietimo ateitis priklausys nuo didelės galios puslaidininkinių šviestukų pagrindinių savybių – našumo ir ilgaamžiškumo. Abejoms iš jų šiluminiai reiškiniai, vykstantys šviestuke, yra itin svarbūs ir todėl yra sukurtos tyrimo metodikos ir *p-n* sandūros [115, 116 ir P27], ir lustą dengiančių fosforų [P4] temperatūroms matuoti. Taip pat yra naudojamos ir pereinamųjų (dinaminių) šiluminių reiškinų tyrimo metodikos [117–118]. Tokie parametrai, kaip šiluminės relaksacijos konstantos, atskleidžia savaiminio šilimo ir šilumos sklaidos šviestuko viduje dinamiką, kuri yra svarbi gamintojams projektuojant šviestuko vidinę sandarą, įvertinant jau pagamintus šviestukus ir juos naudojant moduliaciniuose aukštų dažnių [119] ar impulsų [120, 121] taikymuose.

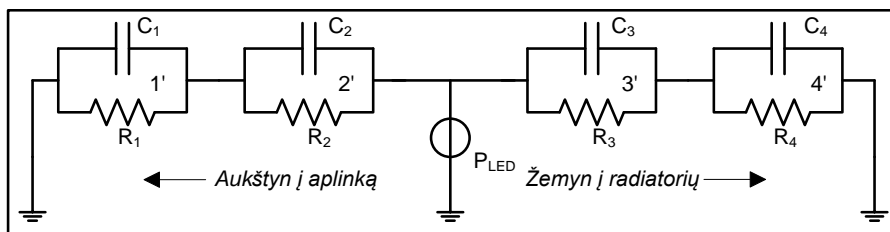
Įprastai laikinės skyros šviestukų tyrimai reiškia sužadimą trumpu srovės impulsu ir stebėjimą, kaip laike keičiasi koks nors temperatūrai jautrus fizikinis parametras [117, 118]. Toks metodas sukelia prietaiso šilumos sklaidos intensyvumo kitimą labai plačiame intervale, kas reiškia prietaiso parametru nepastovumą matavimo metu [122]. Alternatyvus metodas yra susijęs su temperatūrai jautraus parametro dažninio atsako matavimu dažninės skyros metodu. Šiam metodui nebūdingi anksčiau minėti laikinės skyros metodo trūkumai, ir jis suteikia informaciją apie temperatūros dinamiką esant vardinėms (arba kitoms norimoms) maitinimo ir temperatūros sąlygoms. Šiuo atveju keisdami harmoninės moduliacijos dažnį stebime temperatūrai jautraus parametro fazės ir moduliacijos gylio variacijas, susijusias su baigtine šilumos relaksacijos trukme. Izoliuotos užtūros metalo oksido – puslaidininkio lauko tranzistoriaus [123] ir daugiasluoksnio bipolinio tranzistoriaus [122] šiluminės dinamikos tyrimai dažninės skyros metodu yra pademonstruoti matuojant atitinkamai išėjimo talpą bei srovės stiprinimo koeficientą.

Šiame skyrelyje yra pristatomas puslaidininkinio šviestuko šilumos relaksacijos konstantų dažninės skyros matavimo metodas. Šiame metode šviestuko tiesioginė įtampa yra panaudota kaip temperatūrai jautrus parametras.

Įsivaizduokime puslaidinikinį šviestuką, maitinamą  $\omega$  dažniu harmoniškai moduluota srove su moduliacijos gyliu  $m$  ir laike integruota vidutine srove  $I_0$ . Jeigu naudojami dažniai yra žymiai žemesni nei šviestuko ribinis dažnis, tai tiesioginė šviestuko įtampa bus sudaryta iš trijų narių:

$$V(t) = V_0 + mI_0R_D \sin(\omega t) + m \frac{\partial V}{\partial T} (\Delta T)_0 \mu(\omega) \sin[\omega t - \phi(\omega)]. \quad (4.2)$$

Pirmas narys yra vidutinė laike integruota tiesioginė įtampa. Antras narys atitinka tiesioginės įtampos priklausomybę nuo srovės, o trečias narys išreiškia tiesioginės įtampos priklausomybę nuo temperatūros, kuri harmoniškai kinta laike pagal srovę. Čia  $R_D$  yra dinaminė šviestuko varža,  $\partial V/\partial T$  yra tiesioginės įtampos temperatūrinis koeficientas, o  $(\Delta T)_0$  vidutinis temperatūros pokytis dėl  $I_0$  poveikio. Kadangi šilumos sklaida vyksta per baigtinę laiko trukmę, tai tiesioginės įtampos moduliacija mažėja koeficientu  $\mu(\omega)$ , o fazė pasislenka dydžiu  $\phi(\omega)$  srovės moduliacijos atžvilgiu.



**4.5 pav.** Šilumos sklaidos puslaidininkiniame šviestuke ekvivalentinė schema. PLED išsiskirianti šiluma  $p$ - $n$  sandūroje dėl tekančios elektros srovės. Šilumos sklaidimo kryptys per šiluminę varžą ir talpa charakterizuojamus komponentus yra pavaizduotos („žemyn“ ir „aukštyn“). Komponentų skaičius ir parametrai priklauso nuo šviestuko modelio [P10].

Siekdami vaizdžiau paaiškinti šviestuko tiesioginės įtampos dažnines savybes, susijusias su šilumos relaksacija, įvedame daugiakomponenčio šviestuko šilumos sklaidos ekvivalentinę schemą (4.5 pav.). Laikoma, kad šiluma yra generuojama tik aktyviojoje puslaidininkinio kristalo srityje ir sklinda dvejomis lygiagrečiai sujungtomis kryptimis – žemyn ir aukštyn.



Kiekviena kryptimi šiluma sklinda per keletą šviestuko komponentų, kurie yra apibūdinami šilumine varža  $R_i$ , šilumine talpa  $C_i$  ir šilumos relaksacijos konstanta  $\tau_i = R_i C_i$ . Šių komponentų skaičius, kilmė ir parametrai priklauso nuo konkretaus šviestuko modelio. 4.5 paveiksle kaip pavyzdys yra pavaizduota po du komponentus šilumos sklidimo kelyje tiek žemyn, tiek aukštyn. Kryptyje aukštyn du komponentai (1' ir 2') vaizduoja atitinkamai plastikinių inkapsuliavimo dangtelį ir puslaidininkinio lusto viršutinį langinį sluoksnį. Kryptyje žemyn kiti du komponentai (3' ir 4') atitinka apatinį langinį kristalo sluoksnį ir metalinį pagrindą, toliau sujungtą su radiatoriumi. Dažniausiai plastikinis dangtelis turi didžiausią šiluminę laiko pastoviąją ( $\tau_1 \gg \tau_{2,3,4}$ ), todėl aukštesnių dažnių riboje yra nagrinėjama tik viena žemyn nukreipta atšaka. Iš kitos pusės, nagrinėjant žemų dažnių sritį galima apsiriboti tik viršun nukreipta atšaka ir tai parodo, kad dažninis atsakas plačiame dažnių intervale yra gana sudėtingos formos. Kita vertus, kadangi praktiškai visada  $\tau_2 \ll \tau_{1,3,4}$ , tai ekvivalentinė schema gali būti aproksimuota iki antro, trečio ir ketvirto komponentų sujungtų nuosekliai. Tokios supaprastintos ekvivalentinės schemos atveju gauname, kad temperatūros atsakas į trumpą impulsą yra daugiaekspozentinė funkcija [124, 125]:

$$\Delta T(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t/\tau_i), \quad (4.3)$$

kur  $\alpha_i$  ir  $\tau_i$  yra atitinkamai kiekvieno iš šilumos kelio komponentų santykiniai indėliai ir šiluminės relaksacijos konstantos. Iš analogijos su fluorescencijos gesimu (žiūr. 1.1 ir 1.3 skyrelius) gauname, kad šiluminis demoduliacijos faktorius  $\mu(\omega)$  ir fazės poslinkis  $\phi(\omega)$  gali būti skaičiuojami pagal (1.7 – 1.10) sąryšius.

Matuojamą tiesioginę įtampą galime išreikšti nuolatinės įtampos  $V_0$ , moduliacijos amplitudės  $U(\omega)$  ir fazės poslinkio  $\Phi(\omega)$  dydžiais:

$$V(t) = V_0 + U(\omega) \sin[\omega t - \Phi(\omega)]. \quad (4.4)$$

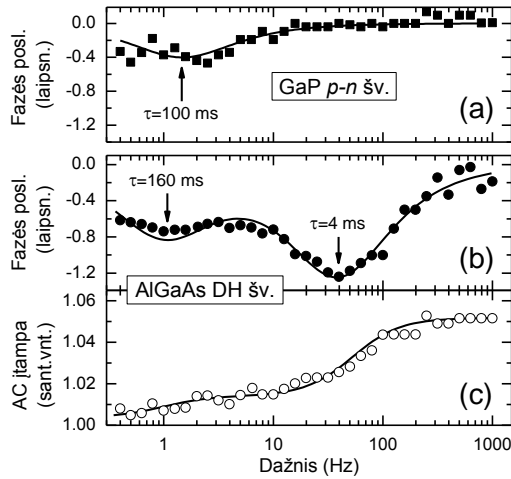
Palyginę (4.2) ir (4.4) išraiškas ir laikydamiesi sąlygos  $|\partial V/\partial T_j|\Delta T \ll I_0 R_0$  matuojamus dydžius  $U(\omega)$  ir  $\Phi(\omega)$  galime užrašyti taip:

$$U(\omega) = m \left( I_0 R_D + \frac{\partial V}{\partial T_j} \Delta T_j D_\omega \right) \text{ ir } \Phi(\omega) = m \frac{\partial V}{\partial T_j} \Delta T_j N_\omega. \quad (4.5)$$

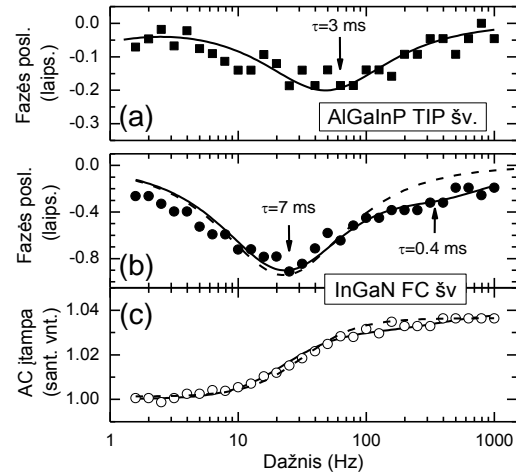
Fazės išraiškos dešinėje pusėje esantis sinusinės transformacijos narys  $N_\omega$  turi smailes ties kampiniais dažniais  $\omega = \tau_i^{-1}$  (žiūr. (1.9) ir 1.3 skyrelį). Taigi turėdami omenyje, kad įtampos temperatūrinis koeficientas yra neigiamas [126], gauname, kad fazinės kreivės turės įdubimus ties dažnio vertėmis, atitinkančiomis atvirkštinės šiluminės relaksacijos laiko pastoviąsias. Žemų dažnių riboje fazės poslinkis bus lygus nuliui, nes temperatūra tiksliai seks srovės moduliacijos formą, o aukštų dažnių srityje temperatūra bus nebemoduliuota ir tai vėl reikš nulinį fazės poslinkį.

Tyrimo metodas buvo pritaikytas keletui rinkoje esančių puslaidininkinių šviestukų modelių. Buvo tiriami mažos galios T1 korpuso  $p$ - $n$  sandūros GaP ir dvigubos heterosandūros (DH) AlGaAs bei didelės galios apverstos nupjautinės piramidės formos (TIP, angl. *Truncated Inverted Pyramid*) kristalo AlGaInP (Luxeon™ LXHL-MR1D) [127] ir apversto kristalo (FC, angl. *Flip Chip*) InGaN (Luxeon™ LXHL-MRRD) [126] šviestukai. Puslaidininkiniai šviestukai buvo maitinami preciziniu srovės šaltiniu, sukurtu greito operacinio stiprintuvo ir matavimo rezistoriaus, prijungto nuosekliai šviestukui, pagrindu. Vidutinė (laike integruota) maitinimo srovė buvo palaikoma pastovi, atitinkamai 20 mA mažos galios ir 350 mA didelės galios šviestukams, tačiau buvo dalinai ( $m \sim 10\%$ ) harmoniškai moduluota keičiamu dažniu. Fazinis detektorius (SIGNAL RECOVERY 7265) buvo naudojamas įtampos ir srovės dažniniams matavimams bei šviestuko moduliavimui vidinio dažnių generatoriaus signalu.

4.6 paveiksle yra pavaizduoti mažos galios T1 korpuso šviestukų eksperimentiniai fazės poslinkio ir moduliacijos gylio rezultatai (taškai) bei



**4.6 pav.** Mažos galios T1 korpuso *p-n* tipo GaP (a) ir DH AlGaAs (b, c) šviestukų tiesioginės įtampos fazės poslinkio (a, b) ir moduliacijos gylio (c) (srovės atžvilgiu) dažninės kreivės. Taškai – eksperimentas, linijos – teorinės kreivės vienos (a) ir dviejų (b, c) relaksavimo trukmių atveju su nurodytomis šiluminės relaksacijos konstantomis [P9].



**4.7 pav.** Didelės galios TIP AlGaInP (a) ir FC InGaN (b, c) šviestukų tiesioginės įtampos fazės poslinkio (a, b) ir moduliacijos gylio (c) priklausomybės nuo dažnio. Taškai – eksperimentas, linijos – teorinės kreivės vienos (a) ir dviejų (b, c) relaksavimo trukmių atveju su nurodytomis laiko konstantomis. Punktūrinės linijos žymi vienos relaksacijos trukmės modelį InGaN šviestukui [P9].

teorinės kreivės pagal (4.5) sąryšius (linijos). Pavikslo (a) ir (b) skiltyse yra vaizduojami įtampos fazės poslinkiai srovės atžvilgiu atitinkamai *p-n* sandūros GaP ir dvigubos heterosandūros AlGaAs šviestukams. Abu šviestukai demonstruoja fazės įdubimą žemuose dažniuose 100 ms ruože ir ši savybė gali būti siejama su šilumos relaksavimu į metalinę kojelę (4<sup>o</sup> komponentas 4.5 pav.), kuri atlieka radiatoriaus funkciją. Dvigubos heterosandūros šviestuko fazės spektre matomas ryškus įdubimas ties ~30 Hz, kas atitinka ~4 ms relaksaciją. Tikėtina, kad čia stebime šilumos relaksaciją iš plonos aktyviosios srities, kurioje generuojama daugiausiai šilumos dėl nespindulinės rekombinacijos [118], žemyn į likusią kristalo dalį (GaAs padėklą), ir tai būtų priskiriama komponentui 3<sup>o</sup> ekvivalentinėje šilumos sklaidos schemoje. Pirmojo tipo šviestuke ši savybė nestebima greičiausiai dėl to, kad *p-n* tipo šviestukuose aktyvus sluoksnis yra santykinai storas ir mažesnis injekcijos našumas, t.y. visas kristalas šyla dėl Džaulio šilumos ir nesusidaro pastebimas temperatūros gradientas kristale. Moduliacijos gylio dažninės kreivės demonstravo laiptelio formos kitimą ties dažniu, atitinkančiu fazės įdubimą (4.6c pav.).

Mažos galios šviestukams nebuvo stebima šilumos sklaida kryptimi aukštyn dėl dviejų priežasčių. Visų pirma, kaip jau buvo minėta anksčiau, plastikinio dangtelio šiluminė laiko konstanta (komponentas 1' 4.5 pav.) yra žymiai ilgesnė ir turėtų būti stebima nebent žemesniuose dažniuose. Antra priežastis yra tai, kad viršutinis langinis sluoksnis DH šviesukuose yra labai plonas ir pastebimas gradientas kristale virš aktyvaus sluoksnio nesusidaro (2' komponento nėra).

4.7 paveiksle yra pavaizduotos didelės galios šviestukų dažninės kreivės. Apverstos nupjautinės piramidės formos AlGaInP kristalo šviestuko fazė demonstruoja seklų įdubimą ties 50Hz, kas atitinka ~3 ms šiluminės relaksacijos konstantą. Apversto InGaN lusto šviestuko tiesioginės įtampos fazės dažninis spektras pasižymi įdubimu ties 23 Hz (7 ms) ir nežymiu vingiu ties 400 Hz (0.4 ms). 4.7 paveiksle punktyrinė linija vaizduoja vienos, o ištisinė linija – dviejų relaksavimo trukmių teorines kreives. Seklūs fazės įdubimai (4 ms TIP ir 0,4 ms FC šviestukams) gali būti siejami su viršun iš aktyvios srities nukreipta šilumos sklaida (2' komponentas 4.5 pav.). Kaip žinome, abu šie šviestukai turi gana masyvius viršutinius langinius sluoksnius: atitinkamai 200 μm GaP piramidės pagrindą [127] ir 80 μm storio safyro padėklą [128]. Kadangi viršun nukreipta šilumos sklaida yra praktiškai termiškai izoliuota plastikinio langelio (1' 4.5 pav.), tai šilumos srautas šia kryptimi yra silpnas ir faziniai įdubimai seklūs. Dėl šios priežasties InGaN šviestuko atveju (4.7b ir c pav.) santykinai gilus fazės slėnis (~7 ns) yra sietinas su šilumos skvarba į silicio plokštelę, kuri skiria InGaN lustą nuo metalinio pagrindo [128] (3' komponento atitikmuo 4.5 pav.). Pažymėsime, kad didelės galios šviestukuose apatinių langinių sluoksnių įtaka šiluminiams procesams nestebima, nes šie sluoksniai yra labai ploni ir dėl to šilumos relaksacijos konstantos yra labai trumpos. Reikia pastebėti, kad 4.7 pav. itin žemų dažnių srityje stebimas fazės mažėjimas greičiausiai yra susijęs su šilumos relaksacija į masyvų metalinį pagrindą, tačiau tyrimai žemesniame nei 1 Hz dažnyje atliekami nebuvo.

Pateiktų matavimų patikimumas buvo įvertintas teoriškai apskaičiuojant galimas šviestukų komponentų šiluminės relaksacijos konstantas. Plono, šilumai laidaus sluoksnio šiluminės relaksacijos konstantos skaičiavimą galima suvesti į vienmačio uždavinio sprendimą  $\tau = c\rho L^2/\kappa$ , kur  $c$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$  ir  $L$  yra atitinkamai medžiagos specifinė šilumos talpa, tankis, šiluminis laidumas ir sluoksnio storis. Pavyzdžiui DH AlGaAs šviestuko 250  $\mu\text{m}$  storio GaAs padėklo šilumos relaksacijos konstanta, apskaičiuota remiantis 4.1 lentelėje pateiktais duomenimis, yra 2 ms ir kokybiškai sutampa su išmatuotąja 4 ms trukme. Apskaičiuota apverstos piramidės 200  $\mu\text{m}$  storio GaP padėklo šiluminė konstanta yra 1 ms (įskaičius 1.5 pataisą dėl padėklo platėjimo tolystant nuo  $p$ - $n$  sandūros). Neatitikimas su išmatuotąja verte (3 ms) gali būti paaiškintas fononų atspindžiu nuo GaP padėklo dėl mechaninės kilmės sudūrimo su aktyviaja sritimi [129]. 250  $\mu\text{m}$  storio silicio plokštelės apskaičiuota šiluminė laiko konstanta yra 1,6 ms (įskaitant  $\times 2$  pataisą dėl geometrinės formos). Išmatuota konstanta (7 ms) yra gerokai ilgesnė greičiausiai dėl lusto kontakto su Si plokštele. Mūsų vertinimais lydmetaliu taškai, jungiantys InGa kristalą su Si plokštele, užima tik apie 20% ploto. Galiausiai 80  $\mu\text{m}$  safyro padėklas gali būti apibūdintas 0,56 ms šilumine laiko konstanta, kuri kokybiškai atitinka išmatuotąją (0,4 ms).

Taigi buvo pademonstruotas puslaidininkinių šviestukų šiluminės dinamikos tyrimas, panaudojant tiesioginės įtampos fazės poslinkio ir moduliacijos gylio pokyčio maitinimo srovės atžvilgiu matavimus dažninės skyros metodu. Šiluminės relaksacijos konstantos buvo nustatytos kaip atvirkštiniai kampiniai dažniai, ties fazinių kreivių įdubimais. Toks metodas gali būti taikomas šviestukų dinaminiam šilimo ir aušinimo procesams tirti.

**Lentelė 4.1** Kai kurių puslaidininkinių medžiagų fizikiniai parametrai [130]

Medžiaga	$c$ , J/g·K	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\kappa$ , W/cm·K
GaAs	0,33	5,32	0,55
GaP	0,43	4,14	1,1
Si	0,7	2,33	1,3
Safyras [131]	0,77	3,98	0,35

### 4.3 Ketvirtojo skyriaus išvados

- Sukurta metodika, skirta nustatyti pagamintų šviestukų fosforinių spinduliuotės keitiklių temperatūrą matuojant fosforų emisijos gesimo trukmę dažninės skyros metodu ir žadinimui naudojant to paties šviestuko puslaidininkinio lusto, maitinamo harmoniškai moduluota srove, spinduliuotę. Tirtiems didelės galios prekiniams šviestukams buvo nustatyta, kad fosforų temperatūra yra visada žemesnė nei aktyviosios srities ir gali būti palyginama su metalinio pagrindo temperatūra priklausomai nuo šviestuko modelio ir panaudotų aušinimo sprendimų.
- Tiek teoriškai, tiek eksperimentiškai pademonstruota, kad harmoniškai moduluota srove maitinimo šviestuko tiesioginės įtampos fazės ir moduliacijos gylio dažninių kreivių matavimas maitinimo srovės atžvilgiu gali būti panaudotas šviestuko vidinių konstrukcinių elementų šilumos relaksacijos konstantų nustatymui. Parodyta, kad šilumos relaksacija tarp plonų puslaidininkinio lusto sluoksnių vyksta per trumpesnę nei 1 ms trukmę, tuo tarpu šilumos perdavimas į storą mechaniškai pritvirtintą langinį sluoksnį (AlGaInP TIP šviestuke) arba į silicio plokštelę (InGaN FC šviestuke) užtrunka iki 10 ms. Mažos galios šviestukams būdingas šilumos perdavimas į metalinį išvadą vyksta per 100–160 ms.

## IŠVADOS

1. PL signalo registravimas kartu su sinfaziniu fonu, stipraus signalo atvejais, leidžia dažninės skyros kreives paversti gesimo trukmių spektrais, kur smailių padėtys rodo gesimo trukmės vertę, o amplitudė – gesimo komponentės santykinį indėlį. Šis metodas pademonstruotas puslaidininkinių šviestukų šviesos bangos ilgio keitiklių, sudarytų iš vieno arba dviejų neorganinių fosforų, emisijos gesimo trukmės(ių) matavimui. Nustatytos 65 ns ir 778 ns kartu su 75 ns gesimo trukmės, atitinkamai vieno ir dviejų fosforų mišinio šviestukams, sisteminių paklaidų ribose atitiko tikrąsias vertes, nustatytas įprastiniu dažninės skyros matavimo metodu, filtrais eliminuojant sinfazinį foną.
2. Realizuoti puslaidininkiniu šviestuku žadinamos GaN fotoluminescencijos gesimo tyrimai dažninės skyros metodu itin žemų kvazitolydinių sužadinių režimu. Pagal išmatuotą gesimo dėsnį nustatyta, kad 8 – 40 K temperatūroje dalis geltonosios liuminescencijos vyksta krūvininkam rekombinuojant per donorų – akceptorių poras. Nustatyti būdingi tokios rekombinacijos parametrai ir pasiūlyta GaN energijos juostų diagrama.
3. Poli(di-n-heksilsilano), įterpto į porėtą kvarcą, dažninės skyros PL dinamikos tyrimai kartu su kvantinės išeigos matavimais parodė, kad įterpimas į silicį sumažina eksitonų judrumą ir tikimybę patekti į nespindulinį rekombinacijos centrą, todėl visų konformacijų polisilano gesimo trukmės (t.y. ir kvantinės išeigos) paklaidų ribose išlieka nepakitusios visame tirtame temperatūrų intervale (8 – 270 K).
4. Dažninės skyros PL dinamikos tyrimo metodika, pritaikyta iridžio kompleksų ligandų fluorescencijos ir fosforencijos gesimo trukmių matavimui vienu metu. Nustatytos 2,6  $\mu$ s kartu su  $\sim$ 5 ns emisijos gesimo trukmės ir rekordinė 78 % išorinė kvantinė išeiga patvirtino

fosforescencijos iš MLCT lygmenų egzistavimą heliu ventiliuotuose bandiniuose.

5. Ištyrus YAG:Ce fosforų, sintezuotų vandeniniu zolių–gelių metodu, PL kinetiką nustatyta, kad aktyvatoriaus ( $\text{Ce}^{3+}$ ) rekombinacijos sparta mažai priklauso nuo cerio koncentracijos 1 – 10% intervale (praktiškai pastovi gesimo trukmė), o PL signalo pokyčiai yra įtakoti YAG gardelės sugerties ir  $\text{CeO}_2$  sričių susidarymo. Bandiniuose, iškaitintuose 1000 °C temperatūroje, YAG kristalinės gardelės uodeginių krūvininkų būsenų sugertis mažino PL integralinį intensyvumą. Kita vertus, bandiniuose, iškaitintuose 1300 °C temperatūroje, nebuvo stebimi gardelės netobulumai, tačiau cerio koncentraciją padidinus virš 5% buvo nustatytas  $\text{CeO}_2$  sričių susidarymas, įtakojęs integralinio PL signalo vertę.
6. Ištirtoje YMASG:Ce fosforų bandinių serijoje buvo nustatytas kvantinės išėigos mažėjimas ir PL gesimo trukmės trumpėjimas didinant cerio koncentraciją dėl koncentracinio gesinimo. Pastebėta, kad PL integraliniam intensyvumui, priešingai nei išorinei kvantinei išėigai, turi įtakos susidarančių mikrokristalitų dydis, priklausantis nuo iškaitinimo temperatūros.
7. Sukurta metodika nustatyti pagamintų šviestukų fosforinių spinduliuotės keitiklių temperatūrą matuojant fosforų emisijos gesimo trukmę dažninės skyros metodu ir žadinimui naudojant to paties šviestuko puslaidininkinio lusto, maitinamo harmoniškai moduluota srove, spinduliuotę. Tirtiems didelės galios prekiniais šviestukams buvo nustatyta, kad fosforų temperatūra yra visada žemesnė nei aktyviosios srities ir gali būti palyginama su metalinio pagrindo temperatūra, priklausomai nuo šviestuko modelio ir aušinimo sprendimų.
8. Tiek teoriškai, tiek eksperimentiškai pademonstruota, kad harmoniškai moduluota srove maitinamo šviestuko tiesioginės įtampos fazės ir moduliacijos gylis dažninių kreivių matavimas srovės atžvilgiu, gali būti



panaudotas šviestuko vidinių konstrukcinių elementų šilumos relaksacijos konstantų nustatymui. Parodyta, kad šilumos relaksacija tarp plonų puslaidininkinio lusto sluoksnių vyksta per trumpesnę nei 1 ms trukmę, tuo tarpu šilumos perdavimas į storą mechaniškai pritvirtintą langinį sluoksnį (AlGaInP TIP šviestuke) arba į silicio plokštelę (InGaN FC šviestuke) užtrunka iki 10 ms. Mažos galios šviestukams būdingas šilumos perdavimas į metalinį išvadą vyksta per 100–160 ms.

## CITUOJAMOS LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, third ed. Springer, New York, 2006.
- [2] G. G. Stokes, (1852). "On the Change of Refrangibility of Light". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **142**, 463 (1852).
- [3] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [4] Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [5] H. Abraham, T. Lemoine, C. R. *Hebd. Seanas Acad. Sci.* **129**, 206 (1899).
- [6] Z. Gaviola, *Z. Phys.* **42**, 853 (1926).
- [7] W. Szymanowski, *Z. Phys.* **95**, 440 (1935).
- [8] A. Jablonski, *Z. Phys.* **94**, 38 (1935).
- [9] R. D. Spencer, G. Weber, *Ann. NY Acad. Sci.* **158**, 361 (1969).
- [10] E. Gratton, M. Limkeman, *Biophys. J.* **44**, 315 (1983).
- [11] J.R. Lakowicz, B. P. Maliwal, *Biophys. Chem.* **21**, 61, (1985).
- [12] <http://www.iss.com/> (paskutinį kartą žiūrėtas 2010 04 19)
- [13] P. Debye, F. W. Sears, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **18**, 409–414 (1932).
- [14] P. Harms, J. Sipior, N. Ram, G. M. Carter, and G. Rao, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1535 (1999).
- [15] L. Rosso, L. and V. C. Fericola, *Rev. Sci. Instrum* **77**, 034901 (2006).
- [16] S. Landgraf, *Spectrochim. Acta. A* **57**, 2029 (2001).
- [17] A. Žukauskas, M. S. Shur, and R. Gaska, *Introduction to Solid-State Lighting*, Wiley, New York, 2002.
- [18] A. T. Augousti, K. T. V. Grattan, and A. W. Palmer, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **37**, 470 (1988).
- [19] M. T. Murtagh, D. E. Ackley, and M. R. Shahriari, *Electron. Lett.* **32**, 477 (1996).

- [20] J. Sipior, L. Randers-Eichhorn, J. R. Lakowicz, G. M. Carter, and G. Rao, *Biotechnol. Progr.* **12**, 266 (1996).
- [21] Z. Murtaza, Q. Chang, G. Rao, H. Lin H, and J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* **247**, 216 (1997).
- [22] E. P. De Jong and C. A. Lucy, *Anal. Chim. Acta* **37**, 546 (2005).
- [23] G. D.Reinhart, P. Marzola, D. M. Jameson, and E. Gratton, *J. Fluorescence* **1**, 153 (1991).
- [24] P. Langer, R. Müller, S, Drost, and T. Werner, *Sens. Actuat. B* **82**, 1 (2002).
- [25] J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, and M. L. Johnson, *Anal. Biochem.* **74**, 277 (2000).
- [26] H. Szmackinski and J. R. Lakowicz, *Appl. Spectrosc.* **53**, 1490 (1999).
- [27] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*. Springer, Berlin, 1997.
- [28] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, O. B. Shchekin, P. J. Schmidt, H. Bechtel, C. H. Chen, O. Steigelmann, *Phys. Status Solidi RRL* **3**, 215 (2009).
- [29] M.A. Reshchikov, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **97**, 061301(2005).
- [30] M.A. Reshchikov, H. Morkoc, S.S. Park, K.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3041 (2001).
- [31] M.A. Reshchikov, H. Morkoc, S.S. Park, K.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4970 (2002).
- [32] R. Armitage, W. Hong, Q. Yang, H. Feick, J. Gebauer, E.R. Weber, S. Hautakangas, K. Saarinen, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3457(2003).
- [33] A. Armstrong, A.R. Arehart, D. Green, U.K. Mishra, J.S. Speck, S.A.Ringel, *J. Appl. Phys.* **98**, 053704 (2005).
- [34] M. Godlewski, V.Yu. Ivanov, A. Kaminska, H.Y. Zuo, E.M. Goldys, T.L.Tansley, A. Barski, U. Rossner, J.L. Rouvire, M. Arlery, I. Grzegory, T. Suski, S. Porowski, J.P. Bergman, B. Monemar, *Mater. Sci. Forum* **1149**, 258 (1997).
- [35] Y.-H. Kwon, S.K. Shee, G.H. Gainer, G.H. Park, S.J. Hwang, J.J. Song, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 840 (2000).

- [36] D.G. Chtchekine, L.P. Fu, G.D. Gilliland, Y. Chen, S.E. Ralph, K.K. Bajaj, Y. Bu, M.C. Lin, F.T. Bacalzo, S.R. Stock, *J. Appl. Phys.* **81** 2197 (1996).
- [37] M.A. Reshchikov, H. Morkoc, S.S. Park, K.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2882 (2001).
- [38] R. Seitz, C. Gaspar, T. Monteiro, E. Pereira, M. Leroux, B. Beamont, P. Gibart, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **2**, 36 (1997).
- [39] R.Y. Korotkov, M.A. Reshchikov, B.M. Wessels, *Physica B* **1**, 325 (2003).
- [40] C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, A. Cavallini, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2050 (2003).
- [41] S. Juršėnas, N. Kurilčik, G. Kurilčik, S. Miasojedovas, A. Žukauskas, T. Suski, P. Perlin, M. Leszczynski, P. Prystawko, I. Grzegory, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 952 (2004).
- [42] X.Y. Sun, R. Bommena, D. Burckel, A. Frauenglass, M.N. Fairchild, S.R.J. Brueck, G.A. Garrett, M. Wraback, S.D. Hersee, *J. Appl. Phys.* **95**, 1450 (2004).
- [43] R.S. Qhalid Fareed, R. Jain, R. Gaska, M.S. Shur, J.Wu, W. Walukiewicz, M. Asif Khan, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1892 (2004).
- [44] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak, *Phys. Rev.* **140** A202 (1965).
- [45] R.Y. Korotkov, M.A. Reshchikov, B.W. Wessels, *Physica B*, 273 (1999).
- [46] M.A. Reshchikov, M. Zafar Iqbal, H. Morkoc, S.S. Park, K.Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 266 (2003).
- [47] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [48] J. M. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, A. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [49] R. F. Service, *Science* **310**, 1762 (2005).
- [50] A. H. Tullo, *Chem. Eng. News* **86**, 20 (2008).
- [51] R.D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **89**, 1359 (1989).

- [52] S. Nespurek, G. Wang, K. Yoshino, J. Optoelectron. Adv. Mater. **7**, 223 (2005).
- [53] L.A. Harrah, J.M. Zeigler, Macromolecules **20**, 601 (1987).
- [54] A. Sharma, M. Katiyar, Deepak, S. Seki, S. Tagawa, Appl. Phys. Lett. **8**, 143511 (2006).
- [55] H. Suzuki, H. Meyer, S. Hoshino, D. Haarer, J. Appl. Phys. **78**, 2684 (1995).
- [56] A. Dementjev, V. Gulbinas, L. Valkunas, N. Ostapenko, S. Suto, A. Watanabe, J. Phys. Chem. C **111**, 4717 (2007).
- [57] Y. Kanemitsu, K. Suzuki, S. Kyushin, H. Matsumoto, Phys. Rev. B **51**, 13103 (1995).
- [58] N.C. Greenham et al., Chem. Phys. Lett. **89**, 241 (1995).
- [59] K. Ebihara, S. Matsushita, S. Koshihara, F. Minami, T. Miyazawa, K. Obata, M. Kira, J. Lumin. **43**, 72 (1997).
- [60] M. Shimizu, S. Suto, T. Goto, A. Watanabe, M. Matsuda, Phys. Rev. B **63**, 073403 (2001).
- [61] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nature **395**, 151 (1998).
- [62] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. **123**, 4304 (2001).
- [63] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Phys. Rev. B: Condens. Matter **60**, 14422 (1999).
- [64] J. Ding, J. Gao, Q. Fu, Y. Cheng, D. Ma, L. Wang, Synth. Met. **155**, 539 (2005).
- [65] *Phosphor Handbook*, Sh. Shionoya W. M. Yen (Eds.), CRC Press, Boca Raton, Boston, London, New York, Washington, DC, 1999.
- [66] C.W.E. Eijk, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **1**, 460 (2001).
- [67] P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider, Appl. Phys. Mater. Sci. Process. **64**, 417 (1997).
- [68] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, and M. G. Craford, J. Display Technol. **3**, 2 (2007).

- [69] G. Bogner, A. Debray, G. Heidel, K. Hoehn, U. Muller, P. Schlotter, Proc. SPIE **3621**, 143 (1999).
- [70] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, J. Mater. Chem. **9**, 3069 (1999).
- [71] Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang, H. Zhang, Mater. Lett. **56**, 628 (2002).
- [72] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, F. Han, Mater. Res. Bull. **39**, 1923 (2004).
- [73] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, H. Lingertat, J. Lumin. **75**, 193 (1997).
- [74] S. Zhou, Z. Fu, J. Zhang, S. Zhang, J. Lumin. **118**, 1979 (2006).
- [75] P.R. Ehrmann, J.H. Campbell, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 1061 (2002).
- [76] C.D. Marshall, S.A. Payne, L.K. Smith, H.T. Powel, W.F. Krupke, B.H. Chai, IEEE J. Sel. Top Quan. Electron. **1**, 67 (1995).
- [77] D.S. Sumida, T.Y. Fan, Opt. Lett. **17**, 1343 (1994).
- [78] J. Caird, A. Ramponi, P. Staver, J. Opt. Soc. Am. B **8**, 1391 (1991).
- [79] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, J. Xu, J. Crystal Growth **279**, 357 (2005).
- [80] D.J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C.N. Duckworth, J.L. Glasper, Phys. Rev. B **19**, 1254 (1979).
- [81] Z. Orel, B. Orel, Phys. Stat. Sol. B **186**, K33 (1994).
- [82] Y. Narukawa, M. Sano, M. Ichikawa, S. Minato, T. Sakamoto, T. Yamada, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L963 (2007).
- [83] A. Michiue, T. Miyoshi, T. Yanamoto, T. Kozaki, S. Nagahama, Y. Narukawa, M. Sano, T. Yamada, T. Mukai, Proc. SPIE **7216**, 1Z (2009).
- [84] [http://www.cree.com/press/press\\_detail.asp?i=1265232091259](http://www.cree.com/press/press_detail.asp?i=1265232091259)  
paskutinį kartą žiūrėtas 2010 05 31 d.
- [85] R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, Proc. SPIE **3938**, 30 (2000).
- [86] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, S. Zhang, Y. Fang, X. Huang, J. Lumin. **111**, 139 (2005).

- [87] X. Zhang, L. Liang, J. Zhang, Q. Su, *Mater. Lett.* **59**, 749 (2005).
- [88] H.A. Höpfe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 2001 (2000).
- [89] R. Mueller-Mach, G. Mueller, M.R. Krames, H.A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Juestel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **202**, 1727 (2005).
- [90] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, *Electrochem. Solid State Lett.* **9**, H22 (2006).
- [91] J.W.H. van Krevel, J.W.T. van Rutten, H. Mandal, H.T. Hintzen, R. Metselaar, *J. Solid State Chem.* **165**, 19 (2002).
- [92] R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5404 (2004).
- [93] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L20 (2003).
- [94] P. Dorenbos, *J. Lumin.* **99**, 283 (2002).
- [95] T.Y. Tien, E.F. Gibbons, R.G. DeLosh, P.J. Zacmanidis, D.E. Smith, H.L. Stadler, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 278 (1973).
- [96] Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, T. Moriguchi, US patent 5998,925 (1999).
- [97] F. Kummer, F. Zwaschka, A. Ellens, A. Debray, G. Waitl, E.P. patent 1,116,418 (2003).
- [98] A.A. Setlur, A.M. Srivastava, H.A. Comanzo, G. Chandran, H. Aiyer, M.V. Shankar, S.A. Weaver, *Proc. SPIE* **5187**, 142 (2004).
- [99] J.M. Robertson, M.W. van Tol, W.H. Smits, J.P.H. Heynen, *Philips J. Res.* **36**, 15 (1981).
- [100] A. Katelnikovas, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzanovas, T. Jüstel, A. Kareiva, *J. Lumin.* **129**, 1356 (2009).
- [101] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, H. Lingertat, *J. Lumin.* **75**, 193 (1997).
- [102] S. Zhou, Z. Fu, J. Zhang, S. Zhang, *J. Lumin.* **118** (2006) 1979.
- [103] D. A. Steigerwald, J. C. Bhat, D. Collins, R. M. Fletcher, M. O. Holcomb, M. J. Ludowise, P. S. Martin, and S. L. Rudaz, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* **8**, 310 (2002).

- [104] V. Schwegler, S. S. Schad, C. Kirchner, M. Seyboth, M. Kamp, K. J. Ebeling, V. E. Kudryashov, A. N. Turkin, A. E. Yunovich, U. Stempfle, A. Link, W. Limmer, and R. Sauer, *Phys. Stat. Sol. A* **176**, 783 (1999).
- [105] S. Chhajed, Y. Xi, Y. L. Li, T. Gessmann, and E. F. Schubert, *J. Appl. Phys.* **97**, 054506 (2005).
- [106] M. Arik and S. Weaver, *Opt. Eng.* **44**, 111305 (2005).
- [107] M. Arik, S. Weaver, C. Becker, M. Hsing, and A. Srivastava, in *Proc. ASME/IEEE Int. Electronic Packaging Technical Conf. and Exhibition (InterPACK'03)*, Maui, HI, Jul. 6–11, 2003.
- [108] J. K. Kim, H. Luo, E. F. Schubert, J. H. Cho, C. S. Sone, and Y. J. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L649 (2005).
- [109] N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssonier, H. Yu, and L. Deng, *J. Cryst. Growth* **268**, 449 (2004).
- [110] S. W. Allison and G. T. Gillies, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2615, 1997.
- [111] M. S. Shur and A. Žukauskas, *Proc. IEEE*, **93**, 1691 (2005).
- [112] S. W. Allison, D. L. Beshears, M. R. Cates, M. Paranthaman, and G. T. Gilles, *Proc. SPIE* **4448**, 28 (2001).
- [113] T. Miyata, Y. Imamoto, T. Iwata, and T. Araki, *Proc. SPIE* **4829**, 718 (2003).
- [114] <http://www.philipslumileds.com/pdfs/DS51.pdf>, paskutinį kartą žiūrėtas 2010 05 06.
- [115] A. Chitnis, J. Sun, V. Mandavilli, R. Pachipulusu, S. Wu, M. Gaevski, V. Adivarahan, J. P. Zhang, M. Asif Khan, A. Sarua, and M. Kuball, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3491 (2002).
- [116] Y. Xi and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2163 (2004).
- [117] G. Farkas, Q. van Voorst Vader, A. Poppe, and G. Bognár, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **28**, 45 (2005).
- [118] N. C. Chen, Y. K. Yang, Y. N. Wang, and Y. C. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181104 (2007).
- [119] N. J. Frigo, K. C. Reichmann, and P. P. Iannone, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **9**, 1164 (1997).
- [120] P. Manninen and P. Orreveläinen, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 181121 (2007).



- [121] J. C. Zhang, Y. H. Zhu, T. Egawa, S. Sumiya, M. Miyoshi, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 191917 (2008).
- [122] R. H. Tu, C. Wann, J. C. King, P. K. Ko, and C. Hu, *IEEE Electron Device Lett.* **16**, 67 (1995).
- [123] S. Bruce, A. Trasser, M. Birk, A. Rydberg, and H. Schumacher, *Electron. Lett.* **33**, 165 (1997).
- [124] P. R. Strickland, *IBM J. Res. Dev.* **3**, 35 (1959).
- [125] N. Rinaldi, *IEEE Trans. Electron Devices* **48**, 323 (2001).
- [126] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, Cambridge, England, (2006), sk. 6.
- [127] M. R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G. E. Höfler, C. Carter-Coman, E. I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, N. F. Gardner, H. C. Chui, J.-W. Huang, S. A. Stockman, F. A. Kish, M. G. Craford, T. S. Tan, C. P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, and D. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2365 (1999).
- [128] J. J. Wierer, D. A. Steigerwald, M. R. Krames, J. J. O'Shea, M. J. Ludowise, G. Christenson, Y.-C. Shen, C. Lowery, P. S. Martin, S. Subramanya, W. Götz, N. F. Gardner, R. S. Kern, and S. A. Stockman, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3379 (2001).
- [129] E. T. Swartz and R. O. Pohl, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 605 (1989).
- [130] *Handbook Series of Semiconductor Parameters*, ed. M. Levinshtein, S. Rumyantsev, and M. Shur, World Scientific, Singapore, 1996, Vol. 1.
- [131] M. Kuball, G. J. Riedel, J. W. Pomeroy, A. Sarua, M. J. Uren, T. Martin, K. P. Hilton, J. O. Maclean, and D. J. Wallis, *IEEE Electron Device Lett.* **28**, 86 (2007).