

Licht na aanslag : luminescentie van de vaste stof

Citation for published version (APA):

Hintzen, H. T. J. M., & Bruijn, de, I. (1986). Licht na aanslag : luminescentie van de vaste stof. *Natuur en Techniek*, 54(12), 940-953.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1986

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

LICHT NA AANSLAG

Luminescentie van de vaste stof

In vroeger tijden maakte de mens licht door het *verhitten* van stoffen met een verbrandingsproces. Gloeilampen berusten ook op het principe van verhitting: elektrische stroom verhit een gloeidraad. Dit proces heeft als nadeel dat de energie slechts voor een zeer klein gedeelte in zichtbaar licht wordt omgezet: de onzichtbare warmtestraling overheerst.

Met de komst van *gasontladingslampen*, zoals de kwiklamp en natriumlamp, werd een beter rendement mogelijk. De gasontlading komt tot stand door snelle elektronen. Emissie vindt nu plaats doordat aangeslagen gasdeeltjes onder lichtuitzending terugvallen naar hun grondtoestand. Dit is een vorm van luminescentie. Bij de bekende TL-buis vinden we weer een nieuw

principe. In eerste instantie wordt in een gasontlading straling opgewekt, die voor een groot deel in het ultraviolet (UV) ligt. Aan de binnenwand van de TL-buis wordt de UV-straling door een poedervormige stof omgezet in zichtbare straling. Dit verschijnsel is ook een vorm van *luminescentie*. Hiermee is men in staat lampen met een hoog rendement te maken.

Een ander voorbeeld van luminescentie treedt op bij het scherm van een televisietoestel. Hier hebben we een vaste stof, die getroffen wordt door snelle elektronen en als gevolg daarvan licht uitzendt.

Dit artikel gaat over luminescentie in vaste stoffen: het uitzenden van licht als gevolg van het terugvallen van aangeslagen toestanden naar hun grondtoestand.

H.T. Hintzen

Philips Natuurkundig Laboratorium
Eindhoven

I. de Bruijn

Universiteit Twente
Enschede

Een aantal fosforën, bestraald met op de foto onzichtbaar ultraviolet-licht, stralen hun specifieke kleuren uit. De stoffen zitten hier nog in de schuitjes waarin ze in de oven, bij hoge temperatuur, gemaakt zijn.



Onder luminescentie verstaat men het verschijnsel, dat bepaalde stoffen licht uitzenden bij energietoever ('aanslag') in een vorm, anders dan het verhitten van de stof. Luminescentie kan optreden bij gassen, vloeistoffen en vaste stoffen. Een luminescerende vaste stof wordt een *fosfor* genoemd. Dit woord komt uit het Grieks: *phosphorus* betekent lichtgevend. Over het voorkomen van het element fosfor zegt dit dus niets. Men kan verschillende soorten van luminescentie onderscheiden, naar de vorm waarin de aanslagenergie wordt toegevoerd (zie tabel 1).

De toegevoerde energie brengt ionen in het luminescerende materiaal in een aangeslagen toestand. Vervolgens treedt een overgang op,

TABEL 1. Verschillende vormen van luminescentie ingedeeld naar de wijze van aanslag.	
Naam	Vorm aanslagenergie
Fotoluminescentie	Ultraviolette, zichtbare of infrarode straling
Elektroluminescentie	Elektrische stroomdoorgang
Chemiluminescentie	Chemische reactiewarmte
Triboluminescentie	Mechanische verstoring
Kathodeluminescentie	Versnelde elektronen
Röntgenluminescentie	Röntgenstraling

van de aangeslagen toestand naar de grondtoestand, onder uitzending van licht. Het energieverval tussen aangeslagen toestand en de grondtoestand bepaalt de *kleur* van het lichtgevend materiaal. In Intermezzo I wordt nader uiteengezet hoe de kleur afhangt van de ligging van energieniveaus.

In het geval van een korte terugvaltijd, na het stoppen van de energietoever, spreken we ook van *fluorescentie*. Bij grotere terugvaltijden (> 1 seconde) wordt de term *fosforescentie* gebruikt. Het verschil kan meestal verklaard worden met het al of niet 'verboden' zijn van de overgang tussen aangeslagen toestand en

INTERMEZZO I

Energieniveaus bij fosforen

De mogelijke energiewaarden E , die elektronen kunnen hebben, zijn in afzonderlijke atomen scherp gedefinieerd. Bekend is in dit verband het atoommodel van Bohr voor het waterstofatoom. Overgangen tussen scherpe niveaus leveren emissie op bij een zeer bepaalde frequentie f :

$$\Delta E = h \cdot f$$

en dus ook een zeer bepaalde golflengte λ :

$$\Delta E = h \cdot c / \lambda$$

waarin h de constante van Planck is en c de lichtsnelheid. Worden atomen gebonden tot een vaste stof, dan ondergaan vooral de buitenste elektronenschillen veranderingen. Deze elektronen nemen deel aan de chemische binding en hun energie 'smeert uit' over een reeks van energiewaarden. Dit wordt een *energieband* genoemd. De valentie- en geleidingsband, bekend uit modellen voor halfgeleiders, zijn voorbeelden hiervan.

Als luminescentie plaatsvindt in een vaste stof, dan treden de volgende processen op:

- een ion komt in een toestand van hogere energie, doordat een lichtquant wordt geabsorbeerd of doordat energie van een versneld elektron wordt overgenomen;
- het energierijke ion staat enige energie af, door wisselwerking met het rooster (warmte), hierbij wordt meestal geen straling uitgezonden (de straling zou in het infrarood liggen);

grondtoestand. Wij zullen in dit artikel verder uitsluitend de algemenere term luminescentie gebruiken.

Wanneer ionen vanuit de aangeslagen toestanden gelijktijdig en gecoördineerd terugvallen naar de grondtoestand, kan er sprake zijn van laserwerking.

Wil men beoordelen, of een fosfor voor een bepaalde toepassing geschikt is, dan moet in eerste instantie naar kleur en terugvaltijd worden gekeken. Daarnaast speelt het *rendement* van de overgang een belangrijke rol. Het rendement geeft aan, welk deel van de aanslagenergie, metterdaad zichtbaar licht produceert.

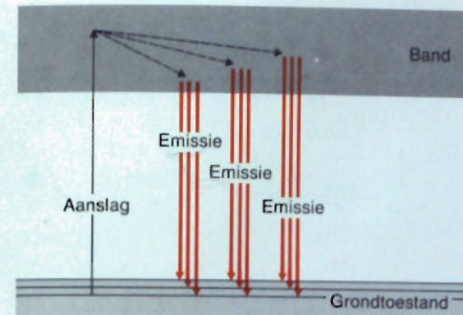


Fig. 1-1: Energieschema van breedbandige fosfor.

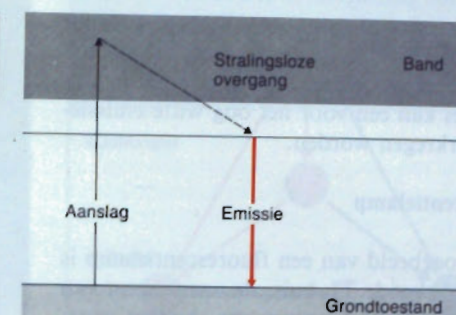


Fig. 1-2: Energieschema van smalbandige fosfor.

- het ion valt terug naar de grondtoestand, onder emissie van straling, de emissie-energie is kleiner dan de oorspronkelijk opgenomen energie, de golflengte is groter dan van de geabsorbeerde straling (de zogenaamde Stokes-shift).

De laatste stap naar de grondtoestand kan ook stralingsloos plaatsvinden. Dit is bijvoorbeeld het geval, als de energie, die vrijkomt bij terugval naar de grondtoestand door een *doofcentrum* wordt weggevangen. In een doofcentrum wordt energie omgezet in roostertrillingen, in warmte dus.

Bij een aantal stoffen zijn 'bovenniveau' en 'onderniveau' enigszins verbrede banden. Het terugvallen naar de verbrede grondtoestand kan dan vanuit een continue reeks van niveaus plaatsvinden. Dan is de luminescentiestraling breedbandig (fig. 1.1).

De ionen van de zogenaamde zeldzame-aardmetalen vertonen een bijzonderheid, omdat de valentie-elektronen zich bevinden in een naar binnen gelegen schil, de zogenaamde 4f-schil. Deze wordt door de buitenschillen van de omgeving afgeschermd, waardoor geen 'uitsmering' plaats vindt en scherpe energieniveaus ontstaan. Een aangeslagen ion kan - meestal stralingsloos - zo'n toestand bereiken. Valt het vandaar terug naar een eveneens scherpe toestand, dan is het energieverval scherp gedefinieerd en de luminescentiestraling zal een zeer bepaalde golflengte hebben (fig. 1.2). Deze smalbandige emissie is vergelijkbaar met de emissie van het overeenkomstige vrije ion.

Sommige technisch toegepaste fosforen hebben breedbandige emissie, andere hebben smalbandige emissie. Beide soorten vinden toepassing, onder andere in televisie en in lampen.

Het rendement wordt bijvoorbeeld lager, als ionen stralingsloos kunnen terugvallen van de aangeslagen toestand naar de grondtoestand. Het rendement hangt ook samen met de kleur, omdat het menselijk oog niet voor alle soorten licht even gevoelig is (zie Intermezzo II).

Fosforen

In het algemeen kan men een fosfor opgebouwd denken uit een *gastrooster*, met daarin ingebouwd een *luminescerend centrum*, de zogenaamde *activator*. Verder zijn er ook altijd ongewenste centra aanwezig, zoals verontreinigingen in, en imperfecties van het gastroos-

ter. Die centra zijn verantwoordelijk voor het *doven* van de luminescentie, doordat hier aanslagenergie in de warmte verloren kan gaan.

Een schematische opbouw van een fosfor is gegeven in figuur 1. Hierin zijn de optredende processen, gewenste én ongewenste, weergegeven. Er zijn talloze combinaties van gastrooster en activator mogelijk. Slechts een klein aantal blijkt interessante en gewenste eigenschappen voor toepassingen te bezitten. De opsomming in tabel 2 laat zien, dat de emissiekleur gevarieerd kan worden door verandering van gastrooster en/of activator.

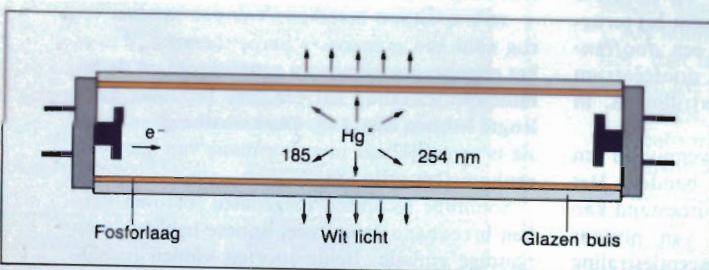
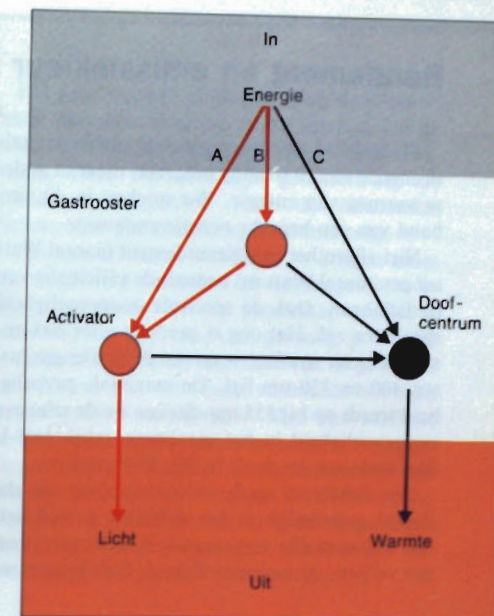
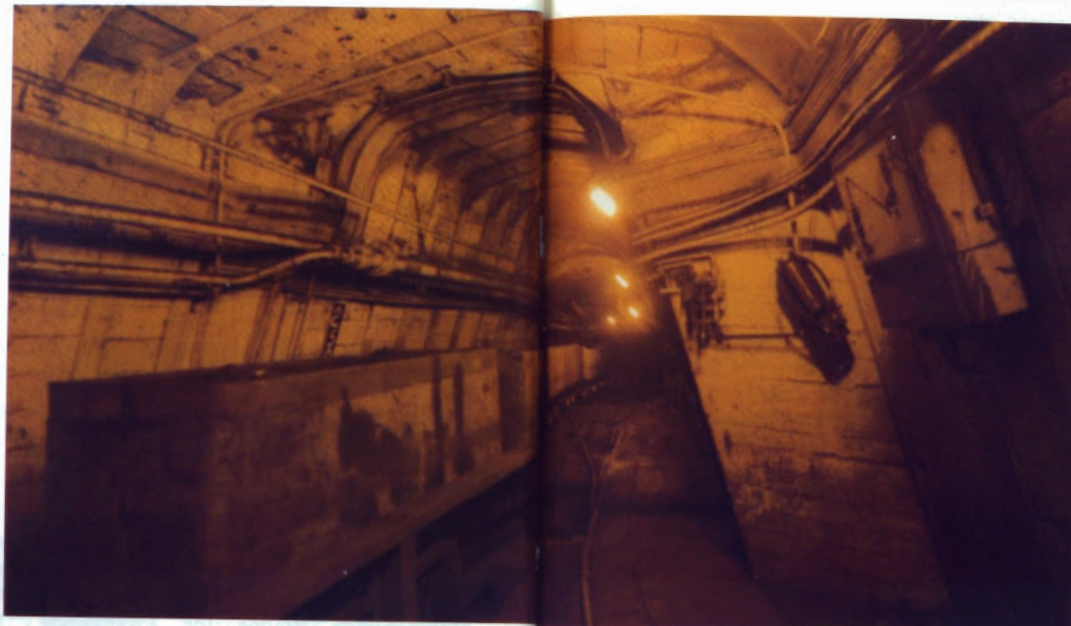
We kunnen emissies van twee verschillende

golflengten verkrijgen door twee activatoren in hetzelfde gastrooster in te bouwen. Ook kan men een activator gebruiken die twee emissies bij verschillende golflengten heeft. Door een goede keuze van deze activatoren en hun concentraties kan een voor het oog witte emissiekleur verkregen worden.

Fluorescentielamp

Een voorbeeld van een fluorescentielamp is de alom bekende TL-buis, de naam komt van het Franse *Tube Luminescent*. Andere voorbeelden zijn de vrij nieuwe SL- en PL-lampen. De constructie van dergelijke lampen is schematisch weergegeven in figuur 2.

De fluorescentielamp is opgebouwd uit een glazen buis, waarin zich een mengsel van kwikdamp en argon bevindt. De binnenzijde van het glas is met een luminescerend poeder, de fosfor, bedekt. Wanneer we een elektrische



Rechtsboven: Fig. 1. Schematische werking van een fosfor. In een gastrooster zijn activatoren ingebouwd. Ook zijn altijd ongewenste centra aanwezig, die doving van de luminescentie veroorzaken. De overgangen voor een efficiënte luminescentie zijn met gekleurde pijlen aangegeven, ongewenste processen met zwarte pijlen. De aanslagenergie kan ofwel direct de activator exciteren (A), ofwel eerst het gastrooster exciteren (B), of verloren gaan in een doofcentrum (C).

Boven: Bij verlichting met natriumlampen lijken alle voorwerpen dezelfde onnatuurlijke gele kleur te hebben. Dit komt doordat natrium alleen een scherpe emissie bij 590 nm heeft, zodat alleen deze kleur gereflecteerd wordt. De emissie ligt dicht bij het maximum van de ooggevoeligheid waardoor het rendement van de natriumlamp hoog is.

Linksboven: Fig. 2. In een fluorescentielamp worden kwikatoemen aangeslagen of geïoniseerd door versnelde elektronen. De kwikatoemen stralen UV-licht uit dat door de fosforen op de glazen omhulling wordt omgezet in min of meer wit licht.

TABEL 2. Enkele voorbeelden van fosforen en de bijbehorende emissiegolflengte en emissiekleur

Gastrooster	Fosfor		Emissie		zichtbaar
	Activator	Golflengte (nm)	Kleur		
Y_2O_3	Gd	315	UV-B		
$BaSi_2O_5$	Pb	350	UV-A		
$SrGa_2S_4$	Ce	455	blauw		
Zn_2SiO_4	Mn	530	groen		
$Y_3Al_5O_{12}$	Ce	555	geelgroen		
Y_2O_3	Dy	575	geel		
$(Sr,Zn)_3(PO_4)_2$	Sn	595	oranje		
Y_2O_3	Eu	612	rood		
$Ca_3(PO_4)_2$ (F,Cl)	Sb,Mn	480, 595	'wit'		
$Y_3Al_5O_{12}$	Nd	1060	IR		

stroom door het gasmengsel sturen, via twee elektroden aan de uiteinden, raken de kwikatoemen geïoniseerd of in de aangeslagen toestand gebracht door botsing met versnelde elektronen. Argon is noodzakelijk om de gasontlading optimale eigenschappen te geven. Bij het terugvallen van aangeslagen kwikatoemen naar de grondtoestand worden de voor dit atoom karakteristieke golflengten uitgezonden. De meest intense emissies liggen in het ultraviolette gebied bij 185 en 254 nm. Het is van groot belang, dat deze straling effectief geabsorbeerd wordt door de fosfor aan de binnenzijde van de buis. Dit kan direct door de activator gebeuren, maar ook via het gastrooster (zie fig. 1). Een derde mogelijkheid is het inbouwen van speciale centra in het gastrooster, die de UV-straling goed absorberen én in staat zijn de energie over te dragen aan de activator. Zo'n centrum wordt wel een *sensibilisator* genoemd. Uiteindelijk valt de activator terug uit de aangeslagen toestand naar de grondtoestand, onder uitzending van de voor de betreffende fosfor karakteristieke golflengte. Het principe van sensibilisatie wordt in Intermezzo III nader beschreven.

Door het toepassen van drie in plaats van twee emissies verkrijgt men meer mogelijkheden om een goede emissiekleur te combineren

met een hoog rendement. In de praktijk doet men dit door drie verschillende fosforen, met luminescentiekleuren blauw, groen en rood, met elkaar te mengen. Men kiest dan fosforen met een smalbandige luminescentie, waardoor het verlies aan rendement kan worden beperkt; met een brede band komt men te veel in spectrale gebieden waar het oog weinig gevoelig is. Het spectrum is dan niet continu, en men zou bij kleurweergave kleurafwijkingen bij sommige voorwerpkleuren verwachten (analoog aan het geval met natriumlamp). Dit blijkt echter, afhankelijk van de reflectie van het voorwerp, sterk mee te vallen als men de drie kleuren daar kiest waar de maxima in gevoeligheid van de drie kleur receptoren van het oog optreden.

Een geschikt mengsel kan gemaakt worden met de volgende fosforen, waarin zeldzaam aardmetalen als activator optreden: $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$, blauw luminescerende fosfor, maximale emissie bij 450 nm; $CeMgAl_{11}O_{13}:Tb^{3+}$, groen luminescerende fosfor, maximale emissie bij 545 nm; $Y_2O_3:Eu^{3+}$, rood luminescerende fosfor, maximale emissie bij 612 nm.

Met dit drietal fosforen is de optimale combinatie van emissiekleur en lumenrendement zo ongeveer bereikt. Het onderzoek richt zich thans dan ook op het verkrijgen van fos-

Rendement en emissiekleur van lichtbronnen

Bij fosforen wordt een gedeelte van de primaire energie niet in straling omgezet, maar in andere vormen van energie. We spreken in dit verband van een beperkt *energie rendement*.

Niet alleen het energierendement (aantal Watt uit per aantal Watt in) bepaalt de efficiëntie van de lichtbron. Ook de spectrale ooggevoeligheid speelt een rol. Het oog is gevoelig voor elektromagnetische straling, waarvan de golflengte tussen 400 en 750 nm ligt. De maximale gevoeligheid treedt op bij 555 nm. Stellen we de relatieve ooggevoeligheid in het maximum gelijk aan 1, dan verloopt die zoals in fig. II-1 geschetst.

Een lichtbron zendt meestal straling uit, die slechts gedeeltelijk in het zichtbare gebied ligt. Het uitgestraalde vermogen kan 'gewogen' worden volgens de ooggevoeligheid. Dan krijgen we

een grootte, die op de juiste manier aangeeft hoeveel we aan die straling hebben voor visuele waarneming. Die grootte wordt de *lichtstroom* genoemd. De eenheid van lichtstroom is de *lumen (lm)*.

De meest efficiënte lichtbron zou alleen licht mogen uitzenden bij 555 nm, een soort geelgroen licht. Deze lijnbron zou per watt toegevoerd vermogen 683 lumen produceren. Het energierendement zou dan ook 100% moeten zijn. Het *lumenrendement* is maximaal 683 lumen per Watt.

Een bron, die bij 510 nm emitteert, waarbij de ooggevoeligheid de waarde 1/2 heeft, kan theoretisch slechts een rendement van 1/2 x 683 lumen per Watt bereiken. Ultraviolette of infrarode straling draagt niet bij tot de lichtstroom, omdat het oog daarvoor niet gevoelig is.

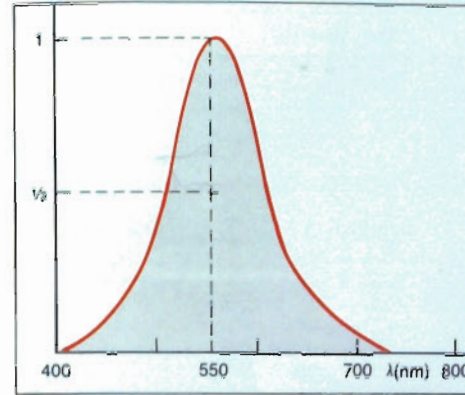
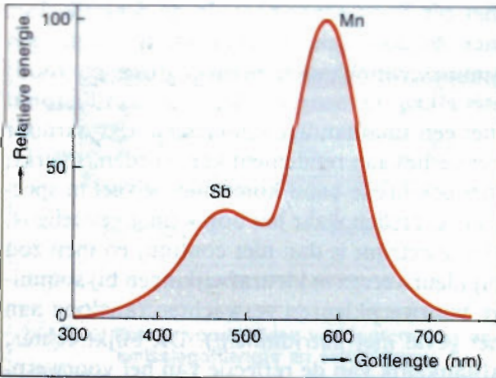


Fig. II-1: De curve van de gevoeligheid voor licht van het menselijk oog als functie van de golflengte. Op de verticale as staat een relatieve maat: de maximale gevoeligheid is op 1 gesteld.

Het getal van 683 lumen per Watt doet kunstmatig aan. Het vloeit voort uit het feit, dat de lumen behoort tot een groep lichttechnische eenheden. Deze eenheden zijn gebaseerd op de grondeenheid *candela* voor de *lichtsterkte* (lichtstroom per eenheid van ruimtehoek).

Om een efficiënte lichtbron te krijgen moet het toegevoerd vermogen zoveel mogelijk worden aangewend voor de productie van licht, waarvoor het oog maximaal gevoelig is. In veel gevallen komt daarbij nog de eis van de gewenste emissiekleur (het licht moet voldoende wit zijn) en een goede *kleurweergave*. Men kan wit licht verkrijgen uit twee - complementaire - grondkleuren, maar in de praktijk werkt men ook met drie en soms meer golflengten. Dit betekent dat er ook straling in het rode en in het blauwe gebied moet worden geëmitteerd, die voor het 'lumenrendement' minder gunstig zijn.

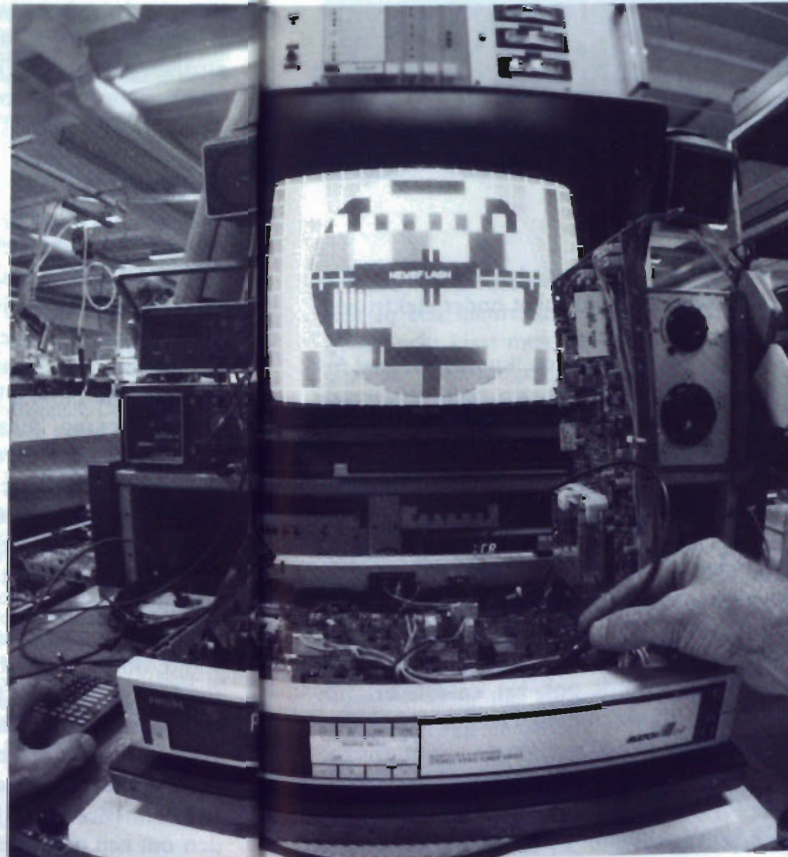
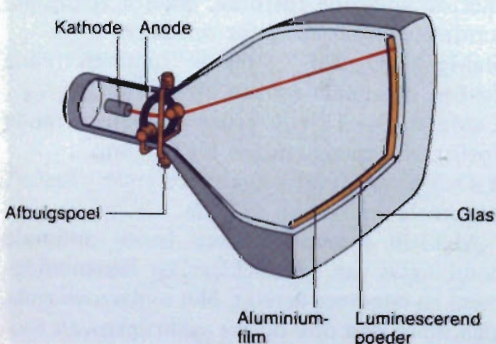
INTERMEZZO II



Links: Fig. 3. Het luminescentiespectrum van $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl})\text{:Sb,Mn}$ vertoont twee pieken in het blauwe en oranje-gele gebied. De totaalindruk is 'wit'. Het karakter van het wit kan veranderd worden door de verhouding tussen Sb en Mn te wijzigen.

Linksonder: Fig. 4. Schematische constructie van een monochrome televisiebuis.

Rechts: Op een kleurentelevisiebuis liggen naast elkaar drie fosforen die na excitatie de kleuren rood, groen of blauw uitstralen. Het toestel op deze foto is in gebruik bij het testen van videorecorders.



fosforen met vergelijkbare eigenschappen, die tegen lagere kosten kunnen worden geproduceerd. Voor het rendement zou het een doorbraak betekenen indien één hoogenergetisch UV-foton omgezet zou kunnen worden in twee zichtbare fotonen.

Televisiebuis

In een televisiebuis worden de fosforen aangestoken met energierijke elektronen, die uitgezonden worden vanuit een hete kathode en versneld worden door het veld van een (positieve) anode. Het verschijnsel heet *kathodeluminescentie* en de vacuümbuis wordt wel *kathodestraalbuis* genoemd. In figuur 4 is de constructie getekend van een monochrome televisiebuis. Het woord 'monochroom' betekent letterlijk één kleur, wat de verkeerde suggestie kan wekken dat het licht monochromatisch is. Men bedoelt echter een buis, waarvan alleen de lichtsterkte veranderd kan worden, waarbij de kleurverdeling hetzelfde blijft: het oog registreert slechts één kleur.

Een kathodestraalbuis bevat, behalve de kathode en de anode de afbuigspoelen, die buiten de (vacuüm)buis zijn aangebracht. Het luminescerend poeder is aangebracht op het glasscherm aan de voorzijde van de buis. Deze

laag is afgedekt met een dunne aluminium film, die de versnelde elektronen grotendeels doorlaat, maar de elektronen na afgifte van hun kinetische energie grotendeels afvoert; tevens reflecteert het aluminium het licht van de luminescentie in voorwaartse richting. De energie van de versnelde elektronen kan ingesteld worden met de versnelspanning op de anode. De intensiteit van het licht kan worden geregeld met de stroomsterkte en met de mate van focussing van de elektronenbundel.

De elektronenbundel tast het gehele oppervlak van het scherm af volgens een lijnenpatroon. Wisselingen in de intensiteit van de bundel wekken zo een beeld op. Om snel bewegende beelden te kunnen weergeven, dient de terugvaltijd van de fosfor klein te zijn.

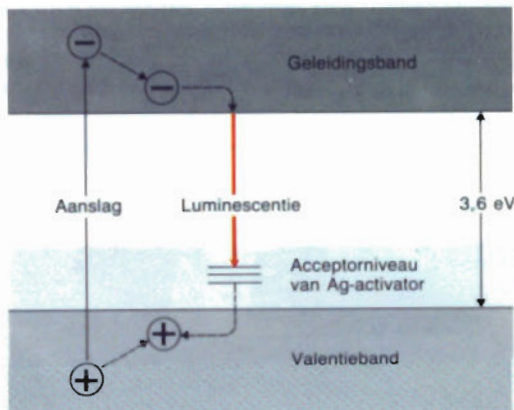
Het mechanisme van de aanslag in de fosfor is bij excitatie door elektronen verschillend van de excitatie door bijvoorbeeld UV-licht. Bij elektronenaanslag is het onwaarschijnlijk dat de activatoren direct aangeslagen worden. In eerste instantie wordt nu het gastrooster geëxciteerd, waarna energieoverdracht plaatsvindt naar de activator. In televisiebuizen gebruikt men vaak fosforen met ZnS als gastrooster, een halfgeleider met een bandafstand van 3,6 eV. Het energieschema van de fosfor heeft het, voor velen bekende, beeld met een geleidingsband (aangeslagen toestanden) en een valentieband (grondtoestand, zie fig. 5). De activator in een dergelijke structuur bestaat bijvoorbeeld uit een Ag-ion, in het energieschema weer te geven als een acceptorniveau.

Excitatie van het rooster levert uiteindelijk een elektron op aan de onderkant van de geleidingsband. Indien het terugvalt naar de valentieband, wordt straling uitgezonden met een fotonenergie van 3,6 eV, overeenkomend met een golflengte van 345 nm (in het ultraviolet). Valt het elektron echter terug naar het Ag-acceptorniveau, dan wordt blauw licht uitgezonden. Dit verschil wijst erop, dat het acceptorniveau tamelijk ver van de valentieband af ligt, vergeleken met bijvoorbeeld acceptorniveaus in p-type silicium.

Teneinde wit licht te krijgen, werd vroeger in zwart-wit televisiebuizen gebruik gemaakt van een mengsel van het blauw-emitterende ZnS:Ag en het geel-emitterende (Zn,Cd)S:Ag. Deze combinatie geeft de kleurindruk wit. De fosfor $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb^{3+},Mn^{2+}$, die wit emiteert, reeds besproken bij de fluorescentie-

TABEL 3 Emissiekleuren van verschillende (Zn,Cd)S:Ag fosforen, afhankelijk van de Cd-concentratie.

Samenstelling	Emissiekleur
ZnS : Ag	blauw
Zn _{0,76} Cd _{0,24} S : Ag	groen
Zn _{0,60} Cd _{0,40} S : Ag	geel
Zn _{0,33} Cd _{0,67} S : Ag	oranje
Zn _{0,21} Cd _{0,79} S : Ag	rood



lamp, kan hier niet worden toegepast: deze heeft een te laag rendement onder elektronenaanslag.

Zoals we hebben gezien, kunnen we met behulp van Cd-substitutie een geel-emitterende (Zn,Cd)S:Ag fosfor maken. Door variëren van de Cd-concentratie zijn emissies met vrijwel alle kleuren uit het zichtbare deel van het spectrum te verkrijgen (zie tabel 3). Dit verschijnsel is als volgt te verklaren: CdS heeft een kleinere bandafstand (2,4 eV) dan ZnS (3,6 eV). Door als gastrooster een mengkristal van ZnS en CdS te nemen, komt de bandafstand ergens tussen beide waarden in te liggen. Daarbij wordt ook het energieverval, behorende bij de luminescerende overgang, beïnvloed. De emissiegolflengte neemt dus toe naarmate men meer Cd in het ZnS-rooster inbouwt.

De blauw-, groen- en rood-luminescerende



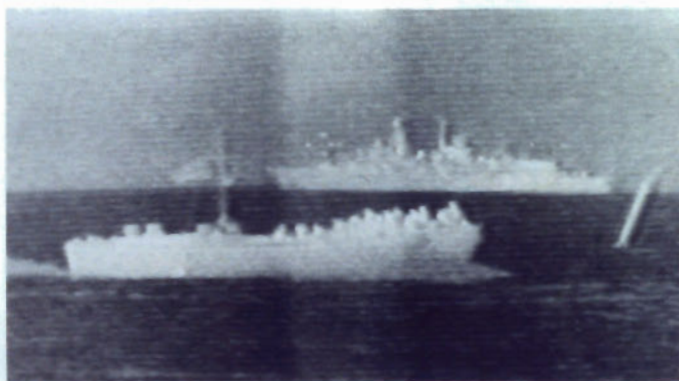
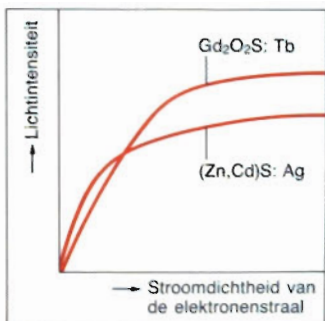
Geheel links: Fig. 5. Schematisch en vereenvoudigd energieniveauschema van de fosfor ZnS:Ag, met de optredende processen.

Links: Onderzoekers bij Philips bestuderen processen in de natriumlamp. Ze doen dit door een laser (luminescentiel) op een natriumlamp (luminescentiel) te richten. De verkregen signalen worden na bewerking gepresenteerd op televisieschermen (luminescentiel).

(Zn,Cd)S:Ag fosforen kunnen gebruikt worden in een kleurentelevisiebuis. Zoals eerder opgemerkt kiest men de kleuren zodanig, dat deze zo goed mogelijk overeenkomen met de maximale gevoeligheid van de kleur receptoren van het oog.

De kleurentelevisiebuis is geconstrueerd volgens hetzelfde principe als de monochrome televisiebuis (fig. 4). De drie verschillende fosforen zijn nu naast elkaar (en niet gemengd) op het glas aangebracht. Het patroon van de fosforen heeft de vorm van puntjes of lijntjes. Er zijn drie verschillende kathodes aanwezig, om de drie fosforen te kunnen aanslaan. De stromen door die kathodes zijn afzonderlijk instelbaar, en daarmee ook de emissieintensiteiten van de drie fosforen. Met behulp van het zogenaamde schaduwmasker wordt voorkomen, dat de elektronenstraal van een kathode de verkeerde fosfor treft. Door gelijktijdig de

drie emissies in te stellen, wordt het mogelijk de gewenste kleur te verkrijgen. De (Zn,Cd)S fosforen hebben de hoogst bereikbare energierendementen, dat wil zeggen dat ongeveer 20% van de primaire energie wordt omgezet in straling. Toch kleven er ook enkele nadelen aan hun toepassing, waarvan de belangrijkste zijn de giftigheid van cadmium en de verzadiging van de kathodeluminescentie bij hoge stroomdichtheid. Het Cd-gehalte kan vermindert worden doordat niet alleen de bandafstand de energie van de luminescentieovergang bepaalt. Ook de afstand van het acceptorniveau tot de valentieband is hierop van invloed (zie fig. 5). Aangezien in (Zn,Cd)S voor de activator Cu deze afstand groter is dan voor Ag, kan de bandafstand ook groter zijn met behoud van dezelfde luminescentiekleur. Dat betekent dus minder (giftig) cadmium. Tegenwoordig gebruikt men dan ook



Boven: Fig. 6. Schematische weergave van de verzadiging van de kathodeluminescentie van twee groenluminescerende fosforen. De helling van het lineaire begin van de curve is een maat voor het rendement. De fosfor met het lagere rendement, bij kleine stroomdichtheid, heeft bij grotere stroomdichtheid een hogere lichtintensiteit.

Rechts: Bekeken met infraroodkijkers blijken er bij mist veel meer schepen op zee te zijn dan gezien met een gewone verrekijker. Dat is wat de twee foto's tonen. Boven een videobeeld met een gewone camera van een mistige dag voor de kust van Den Helder. Daaronder hetzelfde tafereel maar nu opgenomen via infrarooddetectie.

Sensibilisator en activator

In een aantal gevallen lukt het niet om een goede fosfor te maken met alleen de activator in het gastrooster. De meest voor de hand liggende reden hiervoor is, dat de activator niet goed kan worden aangeslagen door de straling, die de primaire gasontlading produceert. Meestal is dat het kwikspectrum. Een daarmee samenhangende oorzaak kan zijn, dat de activatorconcentratie niet zo hoog kan worden genomen als voor het absorptieproces wenselijk is: bij sommige activatoren treedt dan *concentratiedoving* op. Deze doving wordt vaak veroorzaakt doordat de activatoren hun aanslagenergie goed aan elkaar kunnen doorgeven. De energie 'wandelt' dan enige tijd door het rooster alvorens emissie optreedt. In die tijd is de kans groot, dat de energie bij een doofcentrum wordt onderschept en verloren gaat voor het emissieproces. Deze problemen kunnen mogelijkwijze worden omzeild, door een extra ion in het rooster te bouwen.

Indien de primaire straling onvoldoende wordt geabsorbeerd, hebben we een ion nodig dat die straling wel opneemt en ook de aanslagenergie goed doorgeeft aan de activator. Zo'n ion wordt een *sensibilisator* genoemd.

Een bekend geval van sensibilisatie komt voor bij een in fluorescentielampen toegepaste fosfor: een halofosfaat-rooster met apatiet-structuur met hierin Mn^{2+} en Sb^{3+} -ionen gesubstitueerd. Met alleen Mn^{2+} zou deze fosfor niet werken, omdat dan de UV-straling onvoldoende wordt geabsorbeerd. De toevoeging van Sb^{3+} heeft het effect, dat de Mn^{2+} -ionen indirect worden aangeslagen en vervolgens oranje-gele emissie vertonen. Een bijkomend effect is, dat de Sb^{3+} -ionen ook zelf (blauw) luminesceren. De Sb^{3+} -ionen treden dus niet alleen als sensibilisator op, maar ook als activator (fig. III-1).

In het geval van concentratiedoving moeten we vaak een compromis zoeken: bij te hoge concentratie van activatoren treedt het genoemde doofverschijnsel op, bij te lage concentratie

$(Zn_{0,89},Cd_{0,11})S:Cu$ als geel luminescerende component in zwart-wit televisiebuizen en ook $(Zn_{0,95},Cd_{0,05})S:Cu$ als groen luminescerende fosfor in kleurenbuizen. Als rood luminescerende fosfor in kleurenbuizen wordt thans het Cd-vrije $Y_2O_2S:Eu$ toegepast. Hoewel van deze fosfor het *energie*rendement circa 30 procent lager is dan van $(Zn,Cd)S$ -fosforen, is het *lumen*rendement zelfs iets hoger. Dat komt doordat bij $(Zn,Cd)S:Ag$ energie in een brede rode band wordt uitgezonden, dus ook in een golflengtegebied waar het oog ongevoelig is. $Y_2O_2S:Eu$ heeft een 'scherpe' emissie, bij 615 nm, en levert dus 'meer lumens per Watt' (zie Intermezzo II).

Met het verzadigingseffect bedoelen we het verschijnsel, dat de lichtintensiteit niet meer evenredig toeneemt met de stroomdichtheid van de elektronenstraal (zie fig. 6). Dit effect kan men begrijpen door te bedenken, dat de activator na excitatie enige tijd in de aangeslagen toestand blijft. Dat houdt in, dat deze activator pas na enige tijd opnieuw aangeslagen kan worden. Is in de tussentijd de elektronenstraal nogmaals gepasseerd, dan leidt dat niet weer tot een luminescentiebijdrage van de betreffende activator.

De verzadigingslimiet kan naar hogere lichtintensiteiten worden verschoven door:

- vergroten van de concentratie van activatoren, en in bepaalde gevallen door
- verkleinen van de terugvaltijd, die evenredig is met de verblijftijd in de aangeslagen toestand.

De concentratie van de activatoren in ZnS -fosforen mag niet groter zijn dan ongeveer 0,1 procent, o.a. vanwege concentratie-doving (zie Intermezzo III). Voor grote lichtsterkte bij grote stroomdichtheid moeten we daarom onze toevlucht nemen tot andere fosforen. Een voorbeeld is het groen-luminescerende $Gd_2O_2S:Tb$, waarvan de verzadigingskarakteristiek ook in figuur 6 is getekend. We zien aan de figuur, dat $Gd_2O_2S:Tb$ in vergelijking met $(Zn,Cd)S:Ag$ een lagere lichtintensiteit heeft bij kleine stroomdichtheden en een hogere lichtintensiteit bij grote stroomdichtheden.

Infrarooddetector

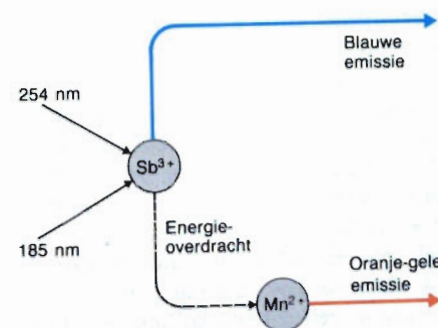
Met een infrarooddetector kan infrarode straling 'zichtbaar' worden. De straling wordt dan omgezet in licht, waarvoor het oog gevoelig is. Met luminescerende vaste stoffen zijn er twee principieel verschillende mogelijkheden om dit effect te verkrijgen.

De eerste mogelijkheid berust op het principe, dat reeds opgeslagen energie wordt vrijgemaakt door infrarode straling. In de luminescerende stof (ZnS bijvoorbeeld) maakt men daartoe centra, waarin wel aanslagenergie wordt opgenomen, maar waaruit niet zonder meer terugval mogelijk is. In het energieschema kan dit een zogenaamd donorniveau zijn, onder de geleidingsband gelegen. Elektronen uit de geleidingsband, die in zo'n niveau zijn gevallen, zijn als het ware 'gevangen' (fig. 7). Terugval naar het acceptorniveau onder uitzending van zichtbare straling kan alleen plaats vinden, wanneer het elektron eerst weer naar de geleidingsband wordt getild. Hiervoor kan de (geringere) energie van de infrarode straling worden gebruikt. Inval van infrarode straling veroorzaakt op deze manier het uitzenden van zichtbare straling.

Sommige activatoren hebben een zodanig niveauschema, dat trapsgewijs opnemen van de energie mogelijk is. Dit levert de tweede mogelijkheid om infraroodstraling om te zetten in zichtbaar licht. Door absorptie van twee

wordt er te weinig primaire energie geabsorbeerd. Vaak is er geen goed compromis. Soms is dan de absorptie te verbeteren met een sensibilisator: de concentratie van activatoren kan dan lager zijn.

Fig. III-1. Schematische weergave van de processen in $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$ geactiveerd met Sb^{3+} en Mn^{2+} . Het Sb^{3+} -ion absorbeert straling van een kwikontlading.



fotonen van de infrarode straling wordt nu het niveau bereikt van waaruit emissie kan optreden, door terugvallen naar de grondtoestand (fig. 8). We spreken in zo'n geval van een anti-Stokes-fosfor, omdat de golflengte van excitatie groter is dan die van emissie. Bij dit proces worden twee fotonen van lagere energie omgezet in één foton van hogere energie, zodat de wet van behoud van energie geen geweld wordt aangedaan.



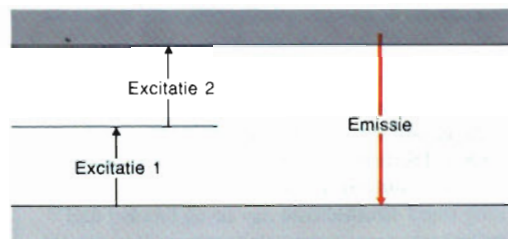
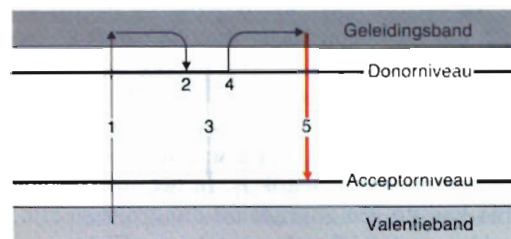
Geheel links: Sommige kunstenaars werken graag met luminescerende materialen. Dit werk van Bruce Nauman, Window or wall sign, is te bewonderen in het Rijksmuseum Kröller-Müller.

Links: De kerstverlichting in deze boom op de Grote Markt in Brussel bestaat uit een nieuw type luminescerende Philipslampen.

Linksonder: Fig. 7. Bij infrarood-gestimuleerde emissie worden elektronen na aanslag (1) gedeeltelijk in een donorniveau (2) gevangen. Terugval (3) daaruit naar de valentieband is vrijwel onmogelijk. Door infraroodabsorptie (4) komen de elektronen weer in de geleidingsband en kunnen dan onder uitzending van zichtbaar licht terugvallen.

Midden onder: Fig. 8. Deze anti-Stokes-fosfor neemt, stapsgewijs, twee infraroodfotonen op en produceert bij terugval een foton in het gebied van het zichtbaar licht.

Onder: Fig. 9. Constructie van de robijnlaser. De flitslamp levert de pomp-energie en zorgt er zo voor dat een hoger energieniveau drukker bevolkt is dan een lager niveau. De spiegels zorgen voor versterking van het stimulatieproces. Het coherente licht treedt uit via de gedeeltelijk doorlatende spiegel.



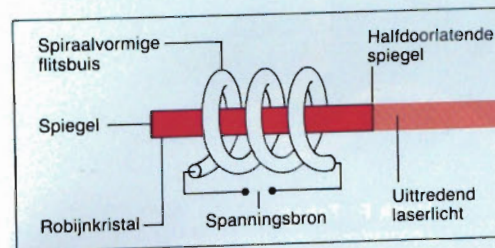
Vaste-stoflaser

De vaste-stoflaser bestaat uit een luminescerende vaste stof, waardoor licht met een aantal bijzondere eigenschappen wordt geëmitteerd. Het woord LASER is een afkorting van Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

Om het lasereffect te bewerkstelligen, moeten er eerst meer activatoren in de aangeslagen toestand zijn dan in de grondtoestand: dat noemt men populatie-inversie. Dit lukt alleen,

als de verblijftijd in de aangeslagen toestand groot is. Verder is er voortdurend toevoer van energie nodig, want in thermisch evenwicht is de bezetting van lagere energieniveaus altijd groter dan van hogere niveaus, dus is er geen inversie. De energietoevoer voor het bereiken van populatie-inversie wordt wel de *pomp-energie* genoemd.

Vervalt nu één activator naar de grondtoestand, dan worden de andere activatoren gestimuleerd hetzelfde te doen. Een beginnende lichtgolf wordt dus versterkt door de bij-



dragen uit de gestimuleerde emissie. Hierbij is de bijzonderheid, dat alle bijdragen nauwkeurig in fase zijn, dat alle golven in dezelfde richting gaan lopen, en dat bovendien de laserbundel goed evenwijdig is.

Laserwerking in vaste stof is voor het eerst waargenomen in 1960, aan het luminescerende materiaal $Al_2O_3:Cr$ (robijn). In het gast-rooster Al_2O_3 is Cr als activator gesubstitueerd. De constructie van de robijnlaser, die rood licht produceert met een golflengte van 694 nm, is weergegeven in figuur 9.

Op dit moment past men veelal een vaste-stoflaser toe, gebaseerd op het gastrooster $Y_3Al_5O_{12}$ met Nd als activator. Dit luminescerende materiaal heeft een emissiegolflengte van 1060 nm. Een andere categorie vaste-stoflasers bestaat uit halfgeleiders, bijvoorbeeld galliumarsenide. Bij deze verbindingen wordt de energie toegevoerd door stroomdoorgang: er treedt elektroluminescentie op als elektronen en gaten recombineren. Dit soort lasers vindt reeds toepassing in apparatuur als de compact-discspeler, waarin een plaatje met putjes wordt afgetast met een laserstraal. In de toekomst zullen toepassingen komen in de sector van optische communicatie, met behulp van glasfiber en laserstraal.

In het voorgaande is een aantal toepassingen van luminescerende stoffen genoemd. Verwacht mag worden, dat de mogelijkheden nog lang niet zijn uitgeput. Enerzijds moet het mogelijk zijn door fundamenteel onderzoek nieuwe fosforen te ontwikkelen, die nieuwe toepassingen mogelijk maken. Anderzijds zal het toegepaste onderzoek en ontwikkelingswerk terreinen blootleggen, waar luminescentie in vaste stoffen toepassing kan vinden.

Literatuur

Groot, W. de, (1938). *Fluorescentie*. Philips Technisch Tijdschrift, 3, 129; Gisolf, J.H. en Groot, W. de, (1938). *Fluorescentie en fosforescentie*. Philips Technisch Tijdschrift, 3, 245; Kröger, F.A., (1941). *Luminescerende stoffen*. Philips Technisch Tijdschrift, 6, 353; Kröger, F.A., (1947). *Toepassingen van luminescerende stoffen*. Philips Technisch Tijdschrift, 9, 216; Blasse, G. en Brill, A., (1970). *Karakteristieke luminescentie*. Philips Technisch Tijdschrift, 31, 313.
Heide, J.A. van der, (1975). *Fluorescentie*. Natuur en Techniek, 43, 238.
Deluca, J.A., (1980). *An introduction to luminescence in organic solids*. Journal of Chemical Education, 57, 541.
Butler, K.H., (1980). *Fluorescent lamp phosphors*. The Pennsylvania State University Press.
Nassau, K., (1983). *The physics and chemistry of color*. John Wiley and Sons.
Suib, S.L. en Tanaka, J., (1984). *Preparation of a phosphor, ZnS:Cu*. Journal of Chemical Education, 61, 1099.

Bronvermelding illustraties

De foto op pag. 952 (links) is afkomstig van de Kröller-Müller Stichting in Otterlo. Alle andere foto's in dit artikel zijn voor gebruik afgestaan door Philips, Eindhoven.