

可用于白光LED的Ce,Pr:YAG荧光透明陶瓷的制备及研究

倪屹¹ 王凯¹ 周圣明² 陈冲² 易学专² 丰岳²

¹江南大学物联网工程学院, 江苏 无锡 214122

²中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

摘要 采用CeO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, Pr₆O₁₁粉体材料按照(Ce_{0.001}Pr_xY_{0.999-x})₃Al₅O₁₂(x=0.001~0.005)混合均匀并压片成型,经冷等静压后在真空感应炉中烧结约18 h制备出Ce,Pr:YAG荧光透明陶瓷。样品的X射线衍射(XRD)谱表明样品呈现纯YAG相。分别测试不同掺Pr³⁺原子数分数样品的发射光谱,发现了Pr³⁺在610 nm处的浅红光发射峰,通过改变Pr³⁺的掺杂原子数分数可有效调节白光的色温和相关显色指数。实验测试结果表明当Pr³⁺的原子数分数为0.1%时,Ce,Pr:YAG透明陶瓷的综合参数较好。在注入电流为100 mA的情况下,光效为90 lm/W,色温为4905 K,显色指数为80,色坐标为(0.35,0.41)。此结果在白光的色温、显色指数等性能方面较传统的荧光材料有很大的优势,有望在室内照明领域得到深入的应用。

关键词 材料;粉体材料;荧光陶瓷;真空烧结;红光发射;色温

中图分类号 TN383

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0206005

Preparation and Research of Ce, Pr:YAG Fluorescent Transparent Ceramics Applied to White LED

Ni Yi¹ Wang Kai¹ Zhou Shengming² Chen Chong² Yi Xuezhuan² Feng Yue²

¹School of Internet of Things Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China

²Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The CeO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, Pr₆O₁₁ powders in accordance with (Ce_{0.001}Pr_xY_{0.999-x})₃Al₅O₁₂ (x=0.001~0.005) are mixed and tableted. The Ce, Pr:YAG fluorescent transparent ceramics are obtained by sintering for 18 h in a vacuum induction furnace after cold isostatic pressing. The samples are subjected to X-ray diffraction (XRD) analysis and no other phase is founded except for the YAG phase. Emission spectra of the samples with different concentration of Pr³⁺ ions are tested and the red emission peaks of Pr³⁺ ions at 610 nm is founded. By changing the doping concentration of Pr³⁺ ions, the color temperature and color rendering index of white light are effectively adjusted. The experimental results show that when the atoms fraction of Pr³⁺ ions is 0.1%, the Ce, Pr:YAG transparent ceramics show preferable parameters with the luminous efficiency of 90 lm/W, the color temperature of 4905 K, the color rendering index of 80 and the color coordinates of (0.35, 0.41) under the injection current of 100 mA. The results of Ce, Pr:YAG have more advantages than those of traditional fluorescent materials in the color temperature and the color rendering index. So, it is expected to be applied in the field of indoor lighting.

Key words materials; powder materials; fluorescent ceramics; vacuum sintering; red emission; color temperature

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.5690

收稿日期: 2014-08-15; 收到修改稿日期: 2014-09-16

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-11-0659)

作者简介: 倪屹(1970—),男,博士,教授,主要从事光电集成,晶体材料等方面的研究。E-mail: niy2011@163.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

1 引言

发光二极管(LED)光源作为一种新型的发光光源,由于其环境友好性、发光效率高、寿命长等优点已经在指示器,背光源,汽车头灯和一般照明等领域获得了广泛的应用^[1-2]。市场化的白光LED封装方式是将Ce:YAG荧光粉与环氧树脂或硅胶均匀混合,Ce³⁺被蓝光激发后通过自发辐射的方式发射出黄光,黄光与蓝光结合从而产生白光^[3-6]。然而在高温的情况下有机材料由于耐热性差,易老化等缺点会导致光衰和色温偏移等现象的出现^[7]。Ce:YAG透明陶瓷与传统的有机材料相比具有更好的热稳定性,以其取代荧光粉和硅胶的混合物可以更好地实现大功率持久照明。2008年,首个由Ce:YAG陶瓷封装的白光LED诞生于皇家飞利浦电子公司^[8]。

然而在不断的报道与实践中发现,单纯地用Ce:YAG透明陶瓷来封装LED时由于光谱中缺乏红光成分,混色所得到的白光质量不高。色温偏高,显色指数偏低这些缺陷使其在室内照明等方面的普及受到很大的局限。由此,人们尝试采用各种手段来增强Ce:YAG透明陶瓷在红光部分的发射,有通过Gd³⁺等的掺杂使其发光峰整体红移;有通过引入新的红光发射离子,如共掺Tb³⁺,Mn³⁺,Cr³⁺等^[9]。2011年,王磊等^[6]通过在Ce:YAG和Ce,Pr:YAG荧光粉体系中掺入Cr³⁺离子来提高白光LED的显色指数,该实验证实Cr³⁺离子和Pr³⁺离子的加入大大增加了荧光粉的红光发射。本文尝试在Ce:YAG体系中掺入Pr³⁺来制备Ce,Pr:YAG荧光透明陶瓷。实验证明,Pr³⁺的掺杂确实补偿了Ce:YAG陶瓷中缺少的红光成分,将其与蓝光LED结合得到了低色温,高显色指数的白光,为白光LED照明的发展迈出了新的一步。

2 实验

将CeO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, Pr₆O₁₁商业粉体按照(Ce_{0.001}Pr_xY_{0.999-x})₃Al₅O₁₂ (x=0.001~0.005, x为原子数分数)配料,加入质量分数为0.4%的正硅酸乙酯(TEOS),质量分灵敏为1%的PEG400和无水乙醇。按料、玛瑙球、无水乙醇体积比为1:3.5:1混合,在球磨机中以公转200 r/min进行湿法球磨24 h,取出后在75 °C烘箱烘烤,再进行过筛处理。将均匀混合后的粉体压制成药片,经冷等静压在210 MPa下进一步压实成型。然后将样品放置在马弗炉中以600 °C进行预烧以排除气孔。最后置于真空感应炉中进行烧结18 h,温度为1730 °C,烧结阶段真空度优于1.0×10⁻³ Pa。烧结结束后取出样品观察其透明性并对样品进行X射线衍射(XRD)分析,最后将样品表面进行抛光处理,即可获得高质量的Ce,Pr:YAG荧光透明陶瓷^[11]。

本文实验使用Rigaku D/max 2550衍射仪对样品进行XRD分析,工作参数为:Cu靶K_{α1}辐射,波长λ=1.540598×10⁻¹⁰ m,θ~2θ扫描模式,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速度10°/min。发射光谱采用日本Jasco公司的FP-6500型荧光光谱仪进行测量,扫描精度为1 nm。

3 分析与讨论

3.1 XRD分析

如图1所示为在真空感应炉中烧结出的Ce,Pr:YAG透明陶瓷样品,将上述陶瓷进行切片加工处理,然后将其与InGaN蓝光LED芯片结合就能发出高质量的白光^[12]。图2为样品的XRD衍射谱,由图中可分析出样品呈现单一的YAG相。

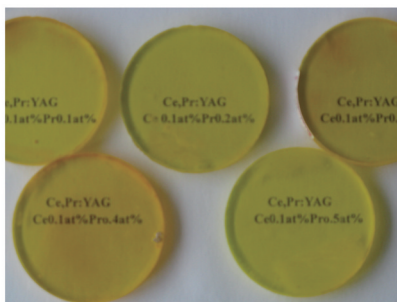


图1 烧结出的不同掺Pr³⁺(Pr³⁺:0.1~0.5%)原子数分数的Ce,Pr:YAG透明陶瓷样品

Fig.1 Photograph of Ce, Pr:YAG transparent ceramics with different Pr³⁺ concentrations (Pr³⁺ atoms fraction: 0.1~0.5%)

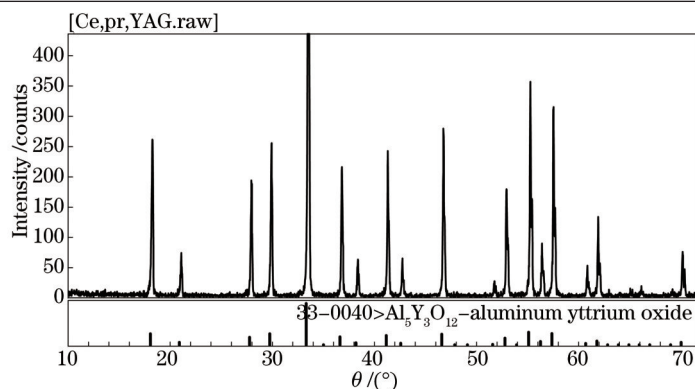


图2 Ce, Pr:YAG透明陶瓷样品的XRD分析谱

Fig.2 XRD analysis spectra of Ce, Pr:YAG transparent ceramic

3.2 发光机理与发射光谱分析

Ce^{3+} , Pr^{3+} 在YAG中的能级结构如图3所示, Ce^{3+} 取代了YAG中具有D2对称性的 Y^{3+} 格位, 受到晶场的作用, Ce^{3+} 的4f能级由于自旋耦合分裂成 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两个子能级^[13], 其中 $^2F_{5/2}$ 为基态能级, 两者相差约 2000 cm^{-1} , 邻近的高能级5d能级据基态能级约 22000 cm^{-1} , Ce^{3+} 电子组态中的5d电子能级劈裂成 $^2D_{3/2}$ 和 $^2D_{5/2}$ 能级^[14]。在蓝光LED的激发下 Ce^{3+} 的4f电子由基态 $^2F_{5/2}$ 跃迁至 $^2D_{5/2}$ 激发态, 由于能级寿命有限, 大部分电子迅速自发辐射回到基态而发射出中心在530 nm左右的黄绿光, 同时部分电子热弛豫跃迁到了 Pr^{3+} 的 1D_2 , 最后回到基态 3H_4 , 发射610 nm左右的浅红光。

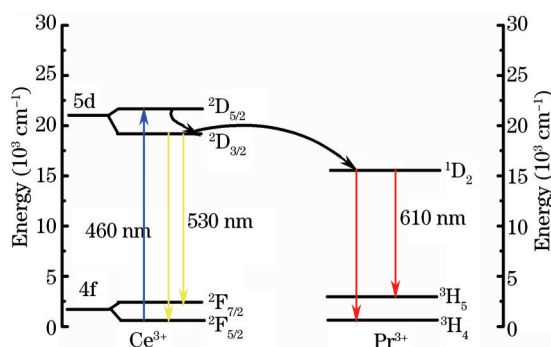


图3 Ce^{3+} , Pr^{3+} 的能量传递示意图

Fig.3 Energy transfer diagram of Ce^{3+} and Pr^{3+}

图4所示是Ce, Pr:YAG荧光陶瓷(Pr^{3+} 的掺杂原子数分数为0.1~0.5%)在460 nm的蓝光激发下的荧光光谱(PL)图, PL谱中出现的两个发射峰分别对应 Ce^{3+} 的5d能级到4f能级的跃迁引起的530 nm黄绿光发射以及 Pr^{3+} 的 1D_2 到 3H_4 之间的跃迁产生的610 nm左右的红光发射^[15]。同时随着 Pr^{3+} 掺杂原子数分数的提高也出现 Ce^{3+} 发射峰的逐步降低和 Pr^{3+} 离子发射峰的增强。由于 Pr^{3+} 不能被460 nm的激发光激发, 这些变化揭示了

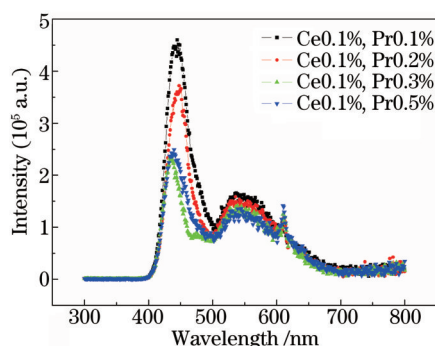


图4 Ce, Pr:YAG荧光陶瓷的PL谱

Fig.4 PL spectra of Ce, Pr:YAG transparent ceramic

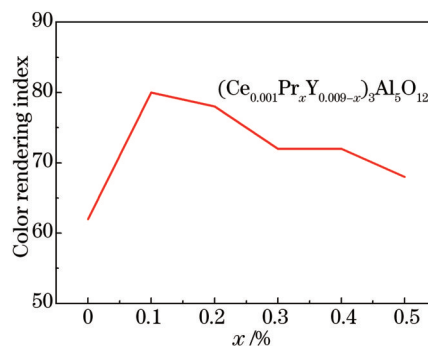


图5 样品显色指数与 Pr^{3+} 掺杂浓度的关系曲线

Fig.5 Relation curve of color rendering index and doping atoms fraction of Pr^{3+}

Ce³⁺-Pr³⁺之间的能量传递。将不同掺Pr³⁺原子数分数的样品切薄至0.5 mm,在同样的测试条件下对其进行色度学测试,如图5所示为显色指数与Pr³⁺掺杂原子数分数的关系曲线,在这些样品中,当Pr³⁺掺杂原子数分数为0.1%时,显色指数最高达到80,最接近太阳光谱的显色指数100,故选择其与蓝光LED芯片封装。通过改变Pr³⁺的掺杂原子数分数可以调节LED光谱中的红光成分,改善色温和显色指数。

图6展示了使用Ce,Pr:YAG荧光透明陶瓷封装蓝光LED,致其发白光的效果展示图。通过抛光和切割可控制荧光陶瓷片的厚度,裸片通电后发出波长在460 nm左右的蓝光图6(b),将Ce,Pr:YAG荧光陶瓷置于芯片表面上后发出柔和的白光图6(d)。



图6 Ce, Pr:YAG荧光陶瓷LED效果展示图

Fig.6 Display graph of Ce, Pr:YAG fluorescent ceramic

3.3 色度学参数测试和分析

表1给出了在100 mA的注入电流下,不同厚度的Ce:YAG陶瓷和Ce,Pr:YAG陶瓷样品的部分对比参数,由表可得出结论,片子厚度为0.5 mm时能获得最佳的光学参数,此时若继续降低片子的厚度会使得蓝光部分的发射峰增加^[16],导致色温升高。从表中还可以发现与Ce:YAG透明陶瓷相比,Pr³⁺的掺入调节了白光色坐标,降低了色温,改善了显色指数。如图7为Ce,Pr:YAG荧光陶瓷的电光源测试报告,通过上海半导体照明工程技术研究中心的远方PMS-50系统测量。测试结果表明在100 mA的注入电流下,在样品厚度为0.5 mm时的光效为90 lm/W,色温为4905 K,色坐标为(0.35,0.41),显色指数为80,综合参数较好。

表1 不同厚度的Ce:YAG及Ce,Pr:YAG样品的测试参数对比表

Table 1 Parameters of the Ce:YAG and Ce, Pr:YAG with different thicknesses

Samples	Ce:YAG (Ce atoms fraction: 0.1%)				Ce, Pr:YAG Ce atoms fration: 0.1; pratoms fraction: 0.1%			
	0.3	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	0.5	0.6
Thickness /mm								
Luminous efficiency /(lm/W)	70	81	88	85	72	80	90	87
Color rendering index	67	68	69	70	73	82	80	69
Color temperature /K	9883	7513	7011	6851	7843	6051	4905	4695
Color coordinate /x	0.28	0.30	0.30	0.31	0.29	0.32	0.35	0.36
Color coordinate /y	0.29	0.31	0.32	0.33	0.33	0.34	0.41	0.40

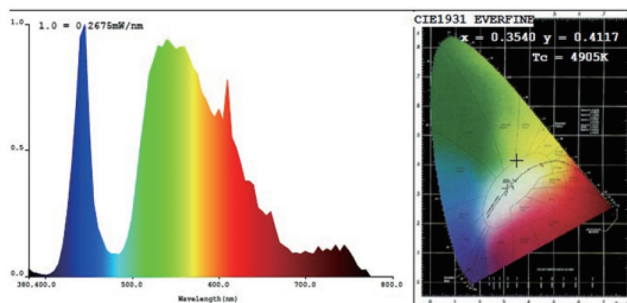


图7 Ce 0.1%, Pr 0.1%:YAG荧光陶瓷100 mA注入电流下的电光测试报告

Fig.7 Electro-optical test report of Ce 0.1%, Pr 0.1%:YAG fluorescent ceramic

4 结 论

实验将商业氧化物粉体直接均匀混合,采用真空烧结的方法成功制备了Ce, Pr:YAG透明陶瓷。测试结

果表明样品在 530 nm 处有比较强的发射峰,属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征辐射跃迁发射。此外,在 610 nm 处还存在浅红光发射,这是 Pr^{3+} 由 $^1\text{D}_2$ 到 $^3\text{H}_4$ 能级之间的跃迁引起的。将 Ce, Pr:YAG 透明陶瓷与蓝光 LED 封装成白光 LED,在 100 mA 的注入电流下,光效为 90 lm/W,色温 4905 K,显色指数达到了 80。此结果远远好于由 Ce:YAG 荧光粉以及 Ce:YAG 荧光陶瓷封装的白光 LED, Ce, Pr:YAG 透明陶瓷能在与蓝光 LED 芯片相结合的情况下产生高品质,低色温的白光,有望在未来的室内白光 LED 照明领域得到普及。

参 考 文 献

- 1 H S Jang, W B Im, D C Lee, *et al.*. Enhancement of red spectral emission intensity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor via Prco-doping and Tb substitution for the application to white LEDs[J]. *J Lumin*, 2007, 126(2): 371–377.
- 2 L Wang, X Zhang, Z D Hao. Enriching red emission of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ by codoping Pr^{3+} and Cr^{3+} for improving color rendering of white LEDs[J]. *Opt Express*, 2010, 18(24): 25177–25182.
- 3 He Longfei, Fan Guanghan, Lei Muyun, *et al.*. Preparation and optical properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ce}:\text{YAG}$ transparent ceramics[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(5): 1175–1178.
贺龙飞, 范广涵, 雷牧云, 等. $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ce}:\text{YAG}$ 透明陶瓷的制备及光学性能[J]. *光谱学与光谱学分析*, 2013, 33(5): 1175–1178.
- 4 K Zhang, H Z Liu, Y T Wu, *et al.*. Temperature dependence of luminescence and decay time of YAG:Ce nanophosphor[J]. *J Inorg Mater*, 2008, 23(5): 1045–1048.
- 5 Jin Huaidong, Xiang Weidong, Huang Haiyu, *et al.*. Preparation and luminescence properties of Ce, Pr doped YAG glass ceramics [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(7): 1285–1290.
金怀东, 向卫东, 黄海宇, 等. Ce, Pr 掺杂的 YAG 微晶玻璃制备及光谱性能[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(7): 1285–1290.
- 6 Wang Lei, Zhang Xia, Hao Zhendong, *et al.*. Energy transfer in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Pr^{3+} , Cr^{3+} phosphors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(5): 417–422.
王 磊, 张 霞, 郝振东, 等. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Pr^{3+} , Cr^{3+} 荧光粉体系中的能量传递[J]. *发光学报*, 2011, 3(5): 417–422.
- 7 Lei Muyun, Li Zhen, He Longfei, *et al.*. Preparation and properties of the MgAl_2O_4 transparent phosphor ceramic for white LED applications[J]. *Bulletin of Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(2): 300–303.
雷牧云, 李 祯, 贺龙飞, 等. 白光 LED 用 MgAl_2O_4 荧光透明陶瓷的制备及性能[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(2): 300–303.
- 8 Zhang Wei, Lu Tiecheng, Wei Nian, *et al.*. Preparation and study on fluorescence properties of Ce: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(s1): 1–4.
张 伟, 卢铁城, 魏 念, 等. Ce: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷的制备和荧光性能的研究[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(s1): 1–4.
- 9 Li Huijuan, Shao Qiyue, Dong Yan, *et al.*. The thermal quenching of YAG:Ce $^{3+}$ phosphors for white LED application[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, 29(6): 984–988.
李慧娟, 邵起越, 董 岩, 等. 白光 LED 用 YAG:Ce $^{3+}$ 荧光粉的温度猝灭性质[J]. *发光学报*, 2008, 29(6): 984–988.
- 10 X Z Yi, S M Zhou, C Chen. Fabrication of Ce:YAG, Ce,Cr:YAG and Ce:YAG/Ce, Cr:YAG dual-layered composite phosphor ceramics for the application of white LEDs[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(5): 7043–7047.
- 11 Ye Linhua, Zhou Xiaofen, Song Li, *et al.*. Growth and characteristics of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions doped YAG crystal fiber for white LED[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, 38(8): 2059–2062.
叶林华, 周小芬, 宋 丽, 等. LED 白光光源用 Pr^{3+} , $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 光纤制备与特性[J]. *光子学报*, 2009, 38(8): 2059–2062.
- 12 Wendong Wang, Jinke Tang, Shengteng Hsu, *et al.*. Energy transfer and enriched emission spectrum in Cr and Ce co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ yellow phosphors[J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 457(1–3): 103–105.
- 13 Gong Fanhan, Qian Qi, Yang Zhongming. Fluorescence properties of $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ co-doped high silica glass[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(11): 1106002.
龚凡涵, 钱 奇, 杨中民. $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共掺杂高硅氧玻璃的荧光特性[J]. *中国激光*, 2012, 39(11): 1106002.
- 14 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli. Luminescence properties of $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for white LED[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(5): 1402–1405.
白生茂, 王 晶, 苗洪利, 等. 用于白光 LED 的 $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(5): 1402–1405.
- 15 Xu Xingchen, Zhou Yaxun, Dai Shixun, *et al.*. Mid-infrared luminescence and energy transfer mechanism of $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped

- tellurite glasses[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(10): 1006002.
- 徐星辰, 周亚训, 戴世勋, 等. $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺碲酸盐玻璃的中红外发光及能量传递机理[J]. 中国激光, 2012, 39(10): 1006002.
- 16 Lu Shenzhou, Yang Qihong, Xu Feng, *et al.*. Investigation of white light emitting diode based on Ce:YAG single crystal[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(3): 0323001.
- 陆神洲, 杨秋红, 徐 峰. 基于Ce:YAG单晶的白光发光二极管性能研究[J]. 光学学报, 2012, 32(3): 0323001.
- 17 G G Özen, O Forte, B D Bartolo. Upconversion dynamics in Pr-doped YAlO_3 and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ laser crystals[J]. Opt Mater, 2005, 27(11): 1664-1671.

栏目编辑: 张浩佳