

# 可用于紫外激发白光 LED 的 CeF<sub>3</sub> 基透明玻璃陶瓷

光学材料

陈大钦 王元生

(中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002)

近年来,白光发光二极管(LED)由于其具有环保、节能、耐用等独特优势而引起人们的极大关注。商用白光LED是由 GaN 芯片和混入环氧树脂的 Ce<sup>3+</sup>:YAG 荧光粉封装在一起构成的,芯片发出的蓝光部分被荧光粉吸收而产生黄光,该黄光与未被吸收的蓝光混合,便得到白光。由于芯片与荧光粉的发光寿命不一样,使用一段时间后,LED的发光会产生色差。为了解决该问题,可以通过采用紫外光芯片涂覆特殊荧光粉的方式来制造白光LED。此时,芯片发出的不能被肉眼所见的紫外光被荧光粉吸收后,产生蓝光和黄光(或红、绿、蓝三色光),混合后得到白光。这种技术可以避免产生色差,但由于环氧树脂在紫外光长期照射下会出现老化,将使白光LED器件的使用寿命变短。

新型发光玻璃陶瓷有望用来替代传统的荧光粉应用在白光LED,这主要得益于它们是块体材料,易于制造成平板状直接覆盖在芯片上。众所周知,Ce<sup>3+</sup>离子在紫外区域存在电偶极允许的 4f→5d 跃迁,因而具有非常强的吸收。最近,我们成功制备了稀土离子掺杂的含 CeF<sub>3</sub> 纳米晶透明玻璃陶瓷,并实现稀土离子进入纳米晶中;当 Ce<sup>3+</sup>离子被紫外光激

发后,将能量传递给集中在纳米晶中的稀土离子,从而获得包括白光在内的高效多色发光<sup>[1]</sup>。

X射线衍射结果表明在玻璃基体中析出六方结构的 CeF<sub>3</sub> 晶相[如图 1(a)所示];电镜观察显示,大量尺寸为 10~15 nm 的 CeF<sub>3</sub> 晶粒均匀分布于玻璃基体中(如图 1(b)所示)。以 Eu<sup>3+</sup>离子作为结构探针进行测试,与前驱玻璃相比,玻璃陶瓷的发射带发生明显的窄化和 Stark 分裂, Eu<sup>3+</sup>离子的寿命变长,且 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 电偶极跃迁发射强度显著降低[如图 2 所示],表明稀土离子替代 Ce<sup>3+</sup>离子进入 CeF<sub>3</sub> 纳米晶格中。

以 Tb<sup>3+</sup>离子为作为激活剂,我们研究了玻璃陶瓷中 Ce<sup>3+</sup>向 Tb<sup>3+</sup>的能量转移过程。结果表明,随着 Tb<sup>3+</sup>含量的增加,能量传递效率单调增加,最高值可达 81%。掺入不同稀土离子,玻璃陶瓷在紫外光激发下出现不同颜色的发光:未掺杂稀土时,发出蓝光(对应于 Ce<sup>3+</sup>:5d→4f 跃迁);掺杂 Eu<sup>3+</sup>时,发出明亮的红光(对应于 Eu<sup>3+</sup>:<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>4</sup>F<sub>0,1,2,3,4</sub> 跃迁);掺杂 Tb<sup>3+</sup>时,发出明亮的蓝光(对应于 Tb<sup>3+</sup>:<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>4</sup>F<sub>6,5,4,3</sub> 跃迁);而掺杂 Dy<sup>3+</sup>时,发出明亮的白光(对应于 Dy<sup>3+</sup>:<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2,13/2,11/2</sub> 跃迁)(相应的激发和发射谱见图 3 所示),其色度坐标与标准等能白光坐标十分接近(如图 3 插图所示)。因此,该玻璃陶瓷有潜力发展为新型白光LED材料。

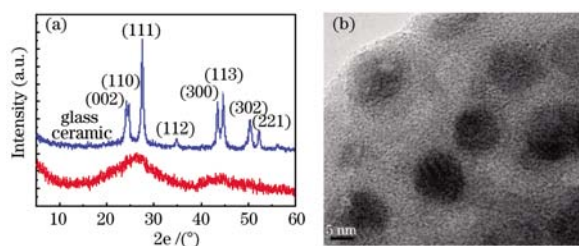


图 1 (a)前驱玻璃和玻璃陶瓷的 X 线衍射图;(b)玻璃陶瓷样品的高分辨电子显微像

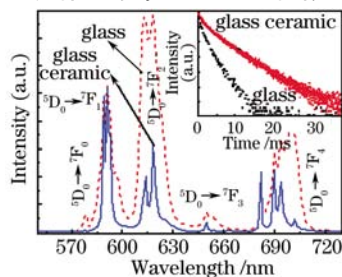


图 2 Eu<sup>3+</sup>离子在玻璃和玻璃陶瓷中的发射谱,插图为 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级的衰减曲线

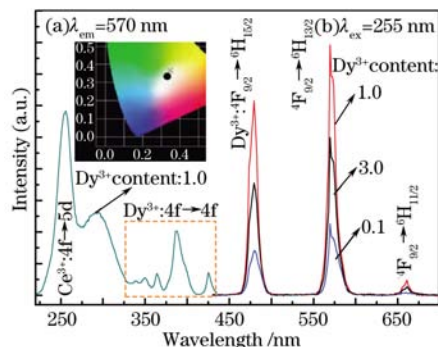


图 3 Dy<sup>3+</sup>掺杂玻璃陶瓷的激发和发射谱,插图为样品发光(×)和标准等能白光(●)的色度坐标

基金项目:国家自然科学基金(50902130,10974201)资助课题。

通信作者:王元生, E-mail: yswang@fjirsm.ac.cn

## 参考文献

1 D. Q. Chen *et al.* *Opt. Lett.*, 2009, **34**(19): 2882~2884