

白光 LED 用 Ce, Cr 共掺 $Y_3Al_5O_{12}$ 单晶发射光谱和能量转移研究

王鑫 赵广军 陈建玉*

(中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800)

摘要 监测共掺 Ce, Cr 的钇铝石榴石单晶(YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) Cr^{3+} 离子发射的红光波段, 其激发光谱在波长 460 nm 处有一个强烈的激发宽带, 可以证实存在能量传递。比较 Cr^{3+} 浓度相同的共掺 Ce, Cr 两种元素的晶体和单掺 Cr 元素的晶体, 发现 Cr^{3+} 的发射光谱在红光部分, 前者的发射强度剧烈增加, 比后者多出一个数量级。研究发现红光部分发射增强的原因是两种掺杂离子之间发生 $Ce^{3+} (^2E)$ 到 $Cr^{3+} (^4T)$ 的能量转移。

关键词 材料; Ce, Cr: YAG 晶体; 发射光谱; 能量转移

中图分类号 TM34 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP48.101601

Emission Spectrum and Energy Transfer in Cr and Ce Co-Doped $Y_3Al_5O_{12}$ Single Crystal for White LED

Wang Xin Zhao Guangjun Chen Jianyu

(Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Excitation spectra collected at Cr^{3+} red emission show an intense excitation broad band at 460 nm confirming there is energy transfer, which is responsible for one order of magnitude increase in the intensity of the red emission compared to $Y_3Al_5O_{12}$ (Ce, Cr: YAG) single crystal doped with Cr alone. Ce/Cr co-doped $Y_3Al_5O_{12}$ exhibits enriched emission spectrum in the red region due to a nonradiative energy transfer from the $Ce^{3+} (^2E)$ level to $Cr^{3+} (^4T)$ level.

Key words materials; Ce, Cr: YAG single crystal; emission spectrum; energy transfer

OCIS codes 160.2540; 160.46701

1 引言

如今最常用的一类发光二极管(LED)发光器件中, 发光二极管产生 450~470 nm 波长的蓝光^[1], 外面包覆以掺 Ce 的 YAG (Ce: YAG) 为主要成分的荧光粉^[2], 产生的蓝光一部分照射荧光粉转换成波长在 540 nm 左右的黄光和剩余部分蓝光混合之后产生白光^[3~7]。这类白光 LED 相比于传统钨灯等具有节能、稳定性高、使用寿命长等优点, 高效率的白光 LED 也可以取代传统照明, 应用于一般固态照明领域。

现在采用 Ce: YAG 的白光 LED 仍然需要对转换效率和显色指数进行改进, 也就是人为控制其发光光谱^[8,9], 从而获得所需要的白光。然而仅仅采用纯 Ce: YAG 所产生的白光缺乏红光部分的发射, 影响了白光的色度和显色指数等指标, 因此在以 Ce: YAG 为基础的晶体中掺杂其他离子^[10,11], 研究各种离子的发射光

收稿日期: 2011-04-12; 收到修改稿日期: 2011-05-04; 网络出版日期: 2011-08-27

基金项目: 国家自然科学基金(90922029)资助课题。

作者简介: 王鑫(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事 LED 用光学晶体方面的研究。

E-mail: nick28802313@yahoo.com.cn

导师简介: 赵广军(1974—), 男, 博士, 研究员, 主要从事激光、闪烁等光电子功能晶体方面的研究。

E-mail: zhaoguangjun@163.net

* 通信联系人。E-mail: jianyuchen@siom.ac.cn

谱和能量之间的转移等具有重要的意义和应用价值。

单掺 Cr 的 YAG 晶体有两个主要的吸收峰,分别在波长 426 nm 和 586 nm 附近。单掺 Ce 的 YAG 晶体在 460 nm 处有非常明显的吸收峰^[10,12]。此前的报道从辐射跃迁的角度,认为 Cr 的吸收峰(586 nm)和 Ce 的发射峰(540 nm)之间重叠部分不足以使能量从能级 $Ce^{3+}(^2D_{3/2})$ 到 $Cr^{3+}(^2E)$ 转移。但是发现在 500 nm 波长激发下,Cr:YAG 存在较弱的冷光发光,Ce:YAG 有较强发光。这也暗示共掺 Ce,Cr:YAG 单晶的两种离子之间存在能量转移的可能^[13],这可能是一种非辐射的能量转移过程。

关于共掺 Ce 和 Cr 两种元素的 YAG 单晶光谱研究此前未见报道。但是有文献对共掺 Ce,Cr 的 YAG 荧光粉进行了研究^[13,14]。Wang 等^[13]利用固相法制备了共掺的荧光粉,结合文献并从光谱分析的角度提出了两种离子的具体能量传递过程,但并没有离子荧光寿命等能说明能量传递发生的充分证据。Li 等^[14]较为详细地分析了 Ce,Cr 共掺 YAG 荧光粉中两种离子的光学性能,并且从离子寿命变化的角度充分说明了能量传递确实存在,但是没有提出此能量传递的具体过程。

单晶材料相比于荧光粉的优势主要是:光路设计和组装简单,可以直接和蓝光 LED 组装成白光 LED;不存在荧光粉因为分散不均匀而导致的光色不均匀现象;单晶材料实现高效散热的结构更为简单可靠,并且晶体本身的散热性能是荧光粉外封装高分子材料所无法比拟的,散热是影响 LED 器件寿命的最关键因素之一,因此单晶材料组装的 LED 器件在寿命方面有极大的优势;单晶材料中的掺杂离子全部都在晶体内,可以较为准确获知各种组分在晶体中的浓度,有利于组分和性能的研究,而荧光粉材料中,进入晶粒内部的掺杂元素含量很难准确测量,大部分掺杂离子都是以氧化物形式存在,不利于组分和性能的进一步研究。

本文以高纯 Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 为原料,采用提拉法制备掺杂 Ce,Cr 离子的 YAG 晶体,研究了晶体的光谱特性以及 Ce,Cr 两种离子之间存在非辐射能量转移的具体过程和相关证据,分析了 Ce,Cr 共掺 YAG 单晶在改进红光部分发射方面的优势。研究成果对于白光 LED 领域具有潜在的应用价值。

2 实 验

晶体试样制备方法如下:根据化学式 $(Y_{1-x}Ce_x)_3(Al_{1-y}Cr_y)_5O_{12}$ 计算各原料所需的质量,试样 A 为单掺 Cr:YAG 晶体,Cr 原子数分数为 0.04%;试样 B 为轻掺 Cr 的 Ce,Cr:YAG 晶体,Cr 原子数分数为 0.04%,Ce 原子数分数为 0.5%;试样 C 为重掺 Cr 的 Ce,Cr:YAG 晶体,Cr 和 Ce 的原子数分数分别为 0.2% 和 0.5%。即上面化学式中, x 分别为 0,0.005,0.005; y 分别为 0.0004,0.0004,0.002。A 与 B 中 Cr 浓度相同,B 与 C 中 Ce 浓度相同。

按化学计量比称取高纯 Y_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 , Cr_2O_3 混合均匀后压成素坯,在 1200 °C 温度下预烧 12 h 后,在晶体炉内采用提拉法生长出晶体,晶体经切片抛光后制备出本文测试用的晶体片试样并进行相关测试。采用英国 Edinburgh 公司的 FLS920 型荧光光谱仪以 460 nm 为激发源测试样品的荧光发射谱、激发谱和荧光寿命。

3 结果与讨论

图 1 是激发源为 460 nm 的 A,B,C 3 种晶片试样的可见光部分发射光谱。可以看出,A 试样为单掺 Cr 的 YAG 呈现明显的 Cr^{3+} 特征峰,实现了 Cr^{3+} 在红光部分(660~750 nm)的发射;B 试样为同时共掺入了 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} ,因而在 530 nm 附近有一个较宽的黄光发射区,在红光发射部分相比较 A 试样有 1 个数量级的明显增强,而试样 A,B 中 Cr 浓度是相同的;试样 C 的 Cr 浓度是试样 B 的 5 倍,Ce 浓度两者相同,在 Cr^{3+} 发射出的红光部分再一次得到增强,而 Ce^{3+} 发射的黄光部分减弱。出现这样的现象说明 Ce^{3+} 和 Cr^{3+} 之间存在发生能量转移的可能。

图 2 是监控波长为 688 nm 处的 B 试样的激发谱,显示出在 460 nm 处有强烈且较宽的吸收带,此吸收范围和 Ce:YAG 的吸收曲线吻合,而距离 Cr:YAG 的吸收区域较远。如此强烈的吸收带说明 Ce 和 Cr 离子之间主要是在 460 nm 附近产生的非辐射能量传递,Wang 等^[13]分析此现象后认定此非辐射过程是 $Ce^{3+}(^2E)$ 到 $Cr^{3+}(^4T)$ 的能量转移。同时也提出,用 331 nm 波长光去激发共掺的 Ce,Cr:YAG 晶体所得到的发射光谱

同样能证明非辐射的能量传递存在。Cr 吸收峰 586 nm 处没有发现激发光谱的峰位,说明能量传递过程中几乎没有辐射跃迁过程,从能级 $Ce^{3+}(^2D_{3/2})$ 到 $Cr^{3+}(^2E)$ 辐射的能量传递非常微弱,这同文献[13]的相关结论相吻合。

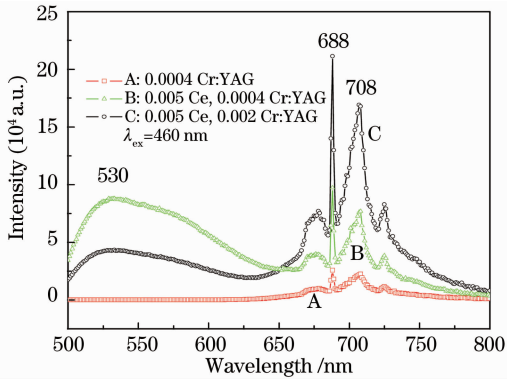


图1 样品 A、B 和 C 在 500~800 nm 的发射光谱
Fig.1 Emission spectra from 500~800 nm of sample A, B and C

图 3 是 Ce:YAG 晶体、试样 B 和试样 C 中 Ce^{3+} 离子在 530 nm 处的荧光寿命。图中从上到下的 3 条直线分别为拟合出的直线,3 种晶体中 Cr 含量逐渐增多,而 Ce^{3+} 离子荧光寿命依次为 75,58 和 41 ns,呈降低趋势。掺杂离子之间发生能量转移的直接证据就是离子的寿命变化。在 Ce:YAG 晶体中掺入 Cr 引起 Ce^{3+} 离子荧光寿命变短,这证实了从 Ce^{3+} 到 Cr^{3+} 存在能量传递过程。这个现象也支持了 Ce, Cr 共掺 YAG 晶体中发生了 $Ce^{3+}(^2E)$ 到 $Cr^{3+}(^4T)$ 能级之间的较为明显的非辐射能量转移的结论,这与文献[14]中两种离子的寿命变化和相关结论也非常吻合。

4 结 论

采用提拉法制备的 Ce, Cr 共掺 YAG 晶体在 460 nm 激发下,其红光部分的发射较 Cr:YAG 有一个数量级以上明显的增强。结合相关文献报道,光谱分析和对 Ce^{3+} 离子荧光寿命的研究后,认为出现红光部分发射增强的原因是两种掺杂离子之间发生 $Ce^{3+}(^2E)$ 到 $Cr^{3+}(^4T)$ 之间的非辐射能量转移。此结果对白光 LED 领域改善红光波段发射和色温显色指数性能有积极的意义和潜在的应用价值。

参 考 文 献

- 1 S. Nakamura, G. Fasol. The Blue Laser Diode: GaN-based Light Emitters and Lasers[M]. Berlin: Springer, 1997
- 2 G. Blasse, A. Bril. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting $Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1967, **11**: 53~56
- 3 G. Bogner, A. Debray, G. Heidel *et al.*. White LED[C]. *SPIE*, 1999, **3621**: 143~150
- 4 Y. Narukawa. White-light LEDs[J]. *Optics and Photonics News*, 2004, **15**: 25~35
- 5 L. S. Rohwer, A. M. Srivastava. Development of phosphors for LEDs[J]. *Electrochem. Soc. Interface*, 2003, **12**(2): 36~40
- 6 Ye Linhua, Song Li, Li Gang *et al.*. Growth and characteristics of Ce^{3+} ions-doped YAG single-crystal optical fibers for LED white light sources[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s1): 169~171
- 7 叶林华, 宋 丽, 李 刚 等. LED 白光源用 Ce^{3+} :YAG 单晶光纤制备与特性[J]. *光学学报*, 2009, **29**(s1): 169~171
- 8 Zhang Ruixi, Wang Haibo, Lin Haifeng *et al.*. The dependence of LED emissive intensity on YAG: Ce^{3+} phosphor particle

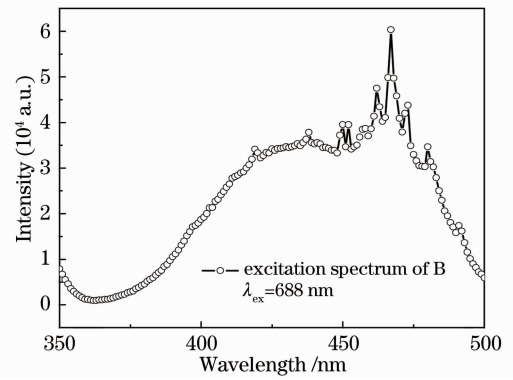


图2 B 试样的激发谱
Fig.2 Excitation spectrum of sample B

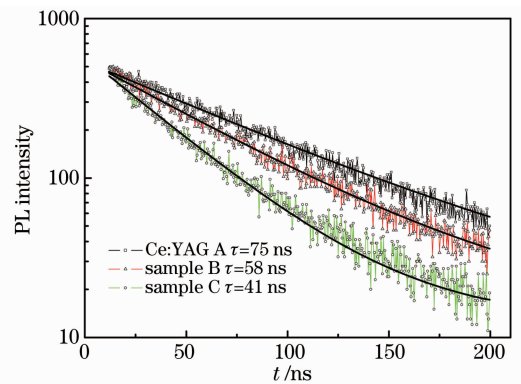


图3 Ce^{3+} 在 530 nm 处的荧光寿命
Fig.3 Decay of Ce^{3+} emission at 530 nm

- sizes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 782~786
- 张瑞西, 王海波, 林海凤 等. YAG:Ce³⁺ 发光粉的粒度与 LED 匹配性[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 782~786
- 8 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli *et al.*. Luminescence properties of the Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl₅O₁₂:Ce³⁺ phosphors for white light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 白生茂, 王 晶, 苗洪利 等. 用于白光 LED 的 Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl₅O₁₂:Ce³⁺ 荧光粉发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 9 Y. Pan, M. Wu, Q. Su. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor[J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 2004, **106**: 251~255
- 10 M. Grinberg, A. Sikorska, A. Sliwinski *et al.*. Photoacoustic and optical absorption spectroscopy studies of luminescent Cr³⁺ and Cr⁴⁺ centers in yttrium aluminum garnet[J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**: 045113~045120
- 11 K. M. Kinsman, J. McKittrick. Phase development and luminescence in chromium-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Cr) phosphors[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 2866~2870
- 12 M. Batentschuk, B. Schmitt, J. Schneider *et al.*. Color engineering of garnet based phosphors for luminescence conversion light emitting diodes (lucoleds)[J]. *MRS Symp. Proc.*, 1999, **560**: 215~221
- 13 W. Wang, J. Tang, S. Teng *et al.*. Energy transfer and enriched emission spectrum in Cr and Ce co-doped Y₃Al₅O₁₂ yellow phosphors[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **457**: 103~105
- 14 M. S. Li, P. J. Xi. Energy transfer and luminescent properties of Ce³⁺, Cr³⁺ co-doped Y₃Al₅O₁₂ [J]. *J. Luminescence*, 2011, **131**: 1216~1221