

Ce:Y₃Al₅O₁₂透明陶瓷在白光LED中的应用研究

石云¹ 吴乐翔¹ 胡辰^{1,2} 刘书萍¹ 李伟^{1,2} 寇华敏¹ 曾燕萍¹ 潘裕柏^{1*} 冯锡淇¹ 刘茜³

¹中国科学院上海硅酸盐研究所透明光功能无机材料重点实验室, 上海 200050

²中国科学院大学, 北京 100049

³中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050

摘要 采用固相反应法、真空烧结制备了高光学质量的 Ce:YAG (Ce:Y₃Al₅O₁₂) 透明陶瓷, 在可见光区的透射率大于 80%。分别研究了不同 Ce³⁺ 掺杂浓度 (原子数分数分别为 0.1%、0.3%、0.5%、1.0%) 和不同厚度 (0.5、1.0、2.0 mm) 的 Ce:YAG 陶瓷的流明效率, 显色指数和色温等白光发光二极管(LED)性能, 采用 Ce:YAG 陶瓷和商业树脂进行 LED 器件封装, 获得了 131.5 lm/W 的光效。结果表明, Ce:YAG 透明荧光陶瓷有望成为适合大功率 LED 器件的荧光材料。

关键词 材料; Ce:Y₃Al₅O₁₂透明陶瓷; 白光LED; 流明效率; 器件

中图分类号 TQ174 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.052302

Study of Ce:Y₃Al₅O₁₂ Transparent Ceramics for Application of White Light Emitting Diode

Shi Yun¹ Wu Lexiang¹ Hu Chen^{1,2} Liu Shuping^{1,2} Li Wei^{1,2} Kou Huamin¹

Zeng Yanping¹ Pan Yubai¹ Feng Xiqi¹ Liu Qian³

¹Key Laboratory of Transparent Opto-Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Abstract Ce:Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics are fabricated by solid state reaction method through vacuum sintering. The in line transmittance in visible light region is higher than 80%. Different doping concentrations (atomic fraction of 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1.0%) and thicknesses (0.5, 1.0, 2.0 mm) are investigated by considering their luminous efficiencies, color rendering index and color temperatures. After being packaged with GaN chip using commercial resin, the prime luminous efficiency reaches to 131.5 lm/W. It is proved that Ce:Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramics will be a promising phosphor prior to powder phosphors in white LED devices.

Key words materials; Ce:Y₃Al₅O₁₂transparent ceramics; white LED; luminous efficiency; devices

OCIS codes 230.3670; 230.4000; 260.2510

1 引言

白光发光二极管(LED)具有小型固体化,耐震动,瞬时启动和快响应(微秒量级),节能且寿命长(万小时),绿色高效等许多优点,有望作为一种节能、环保的绿色固态照明(SSL)技术,发展成为第四代新照明光源。目前,白光LED的工作原理主要是将荧光粉通过封装材料(环氧树脂或有机硅)涂敷固化在蓝光LED或紫外LED芯片上,通过波长转换实现白光。随着LED制造技术的不断发展和大功率LED的应用需求不断扩大,对LED材料和器件提出了耐高温、长时间、大功率和高亮度的要求。

收稿日期: 2013-11-30; 收到修改稿日期: 2013-12-20; 网络出版日期: 2014-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(11005139, 51172262, U1332202)、上海市科委项目(11DZ1140302, 13JC1405800)、中国科学院上海硅酸盐研究所创新基金(Y32ZC3130G)

作者简介: 石云(1978—),女,副研究员,主要从事发光陶瓷的制备和性能方面的研究。E-mail: shiyun@mail.sic.ac.cn

*通信联系人。E-mail: ybpan@mail.sic.ac.cn

1996年,日本日亚化学公司开发出蓝光半导体(In, GaN)芯片, Ce:YAG (Ce:Y₃Al₅O₁₂)黄光荧光粉和树脂的组合实现白光发光^[1],已经在室内照明、建筑与景观照明、汽车照明等诸多领域得到了广泛应用,是目前最成熟和普及的白光LED发光方案。Ce³⁺具有4f¹⁵d电子组态,具有较高的发光效率^[2],对应于Ce³⁺的4f到5d能级跃迁,在460 nm处有一个强吸收,可与蓝光半导体(In, GaN)芯片发出的450 nm蓝光很好地匹配,因而Ce:YAG黄光荧光粉得到了广泛的研究。以往大量的研究工作多集中在对粉体形貌的改性及Ce:YAG组分的调整上, Pan等^[3]比较了固相法、共沉淀法、溶胶凝胶法和燃烧法对Ce:YAG粉体形貌和荧光性能的影响;还有醇热合成法制备纳米粉体^[4-5]、微波诱导燃烧法^[6]、燃烧法^[7]等制备方法的报道,一些研究工作还通过SiO₂包覆单分散空心球改变粉体形貌调节Ce:YAG的性能^[8]。而Tb、Pr、Eu、Dy等发光离子共掺^[9-14],以及在YAG基质共掺入Lu、Ga、Gd^[15-18]等组分调节的方式也证明具有调节Ce:Y₃Al₅O₁₂荧光性能的作用。

然而,对于荧光粉转换型(PC)白光LED,芯片持续点亮下容易引起器件发热和温度升高,导致色温变化、荧光粉光衰和硅胶老化,同时,粉体在光通过时会产生散射和吸收等现象,涂覆厚度的不均匀及荧光粉的形貌和粒径等因素,都会导致产生光斑和白光不均等问题。用蓝光LED芯片与黄光Ce:YAG荧光粉组合发出白光的方案中,还存在红绿蓝三基色中的红色成分少、发光效率低、显色性不好等问题。由此可见,使白光LED的色彩质量及一致性达到理想的状态,仍是业内人士面临的挑战。

近年来,在LED器件开发中,出现了用荧光块体替代荧光粉体的技术方案,如晶体^[19]、玻璃陶瓷^[20]和透明陶瓷^[21]。Nishiura等^[22]研究了Ce³⁺掺杂原子数分数为0.3%的Ce:YAG透明陶瓷的白光LED性能,获得了73.5 lm/W的光效;在共掺Gd³⁺后,光谱出现红移,进一步在Ce:GdYAG体系中获得了81的显色指数;陆神洲等^[19]研究了以Ce:YAG单晶取代传统Ce:YAG荧光粉用于制备白光LED的方法,研究了Ce:YAG单晶厚度及驱动电压的变化对其发射光谱、色坐标、亮度、光视效能和色温的影响,王鑫等^[23]研究了Ce、Cr掺杂的钇铝石榴石单晶(YAG, Y₃Al₅O₁₂), Cr³⁺发射红光波,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Ce³⁺(2E)到Cr³⁺(4T)的能量转移,从而说明了在块体荧光材料中,可直接采用组分调控的方式进行光谱调控。

透明陶瓷作为近年来迅速发展起来的一种新型光电功能材料,在热学、力学性能、光性能、复合结构以及规模化生产方面优势明显,透明陶瓷目前主要作为窗口材料,激光材料和闪烁材料得到应用;透明化的发光材料可以解决荧光粉对光的散射和吸收,提高发光效率;陶瓷不存在单晶的分凝系数问题,可以实现多种发光离子的高浓度均匀共掺,从而可以通过精确控制陶瓷片荧光体的透射率、发光波段等各种参数,调节和控制荧光体陶瓷片转换的黄光与未被转换的蓝光之间的比例,利用透明陶瓷自身的均匀性,获得均一高质量的白光,并可进行发光设计,开发新材料;透明陶瓷具有优异的机械和热力学性能,抗振动,导热性好,可解决蓝光LED持续点亮下温度升高造成的各种发光问题,进一步提高器件的发光稳定性和使用寿命。本文报道了Ce:YAG透明陶瓷的制备及其在白光LED器件中的应用,系统研究了色温和光效等白光LED发光性能。

2 实验过程

2.1 样品制备

采用固相反应法制备Ce:YAG透明陶瓷,将高纯度(大于99.99%)商业氧化物粉体CeO₂, Al₂O₃, Y₂O₃,按照Ce_{3x}·Y_(1-x)Ce_xAl₅O₁₂的化学配比称量粉体,其中x=0.5%,采用质量分数为0.8%的正硅酸乙酯(TEOS)和0.08%的MgO做复合烧结助剂。以无水乙醇做球磨介质,在高速球磨机上经球磨混料10 h后,将浆料置于温度为100 ℃的干燥箱中充分干燥,经200目(75 μm)过筛和冷等静压制成直径Φ=20 mm,厚度d=2 mm的素坯,不同掺杂浓度的Ce:YAG陶瓷的最佳烧结温度不同,素坯在真空炉中1720 ℃~1770 ℃温度下保温20 h(真空度为10⁻³ Par)后,可获得透明试样,为消除真空烧结过程中可能引入的内应力和氧空位,将试样在1450 ℃空气氛围中退火20 h。

2.2 分析表征

用日本RIGAKU公司的D/Max-2550V X射线衍射仪(XRD)对试样进行物相分析,采用Cu-Kα射线,λ=0.1506 nm, 2θ=10°~80°;抛光后的陶瓷样品在1500 ℃空气氛围下经过1~2 h热腐蚀后,采用JSM-6700F场发射扫描电镜(SEM)观察其晶粒尺寸和形貌;在瓦里安公司的Cary5000紫外-可见-近红外分光光度计上进行透明陶瓷试样的透过/吸收光谱测试,测试前试样经双面抛光成1 mm;在日本SHIMADZU公司的RF-

5301PC 荧光光谱仪上进行 Ce:YAG 透明陶瓷的光致荧光谱分析;在上海半导体照明中心进行色温、光效和显色指数的表征。

2.3 器件封装

在上海鼎晖科技公司完成陶瓷的 LED 芯片封装,采用常规的荧光粉体封装模式,将少量树脂固化在芯片周围形成一个围坝,将片状 Ce:YAG 陶瓷固定在芯片上。

3 结果与讨论

图 1 为制备的不同掺杂浓度的 Ce:YAG 透明陶瓷试样,陶瓷经空气氛退火后,呈现明亮的黄绿色;XRD 物相分析表明,制备的陶瓷为 YAG 相(与 YAG 相的标准图谱 33-0040 对应),无明显的第二相生成^[2]。对陶

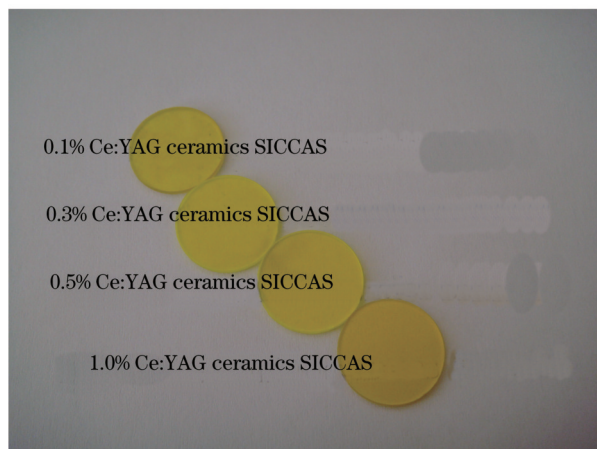


图 1 不同掺杂浓度的 Ce:YAG 透明荧光陶瓷照片(双面抛光, $\Phi=14$ mm, $d=1$ mm)

Fig.1 Photograph of Ce:YAG ceramics with different doping concentrations (double face polished, $\Phi=14$ mm, $d=1$ mm)

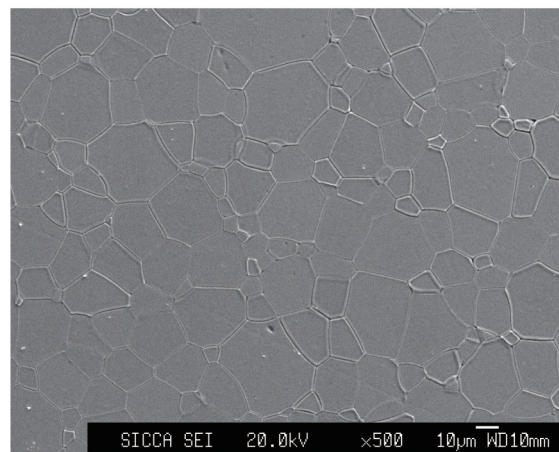


图 2 Ce:YAG 透明荧光陶瓷的晶粒形貌(经 1500 °C, 2 h 热腐蚀后)

Fig.2 Scanning electron microscope graph of the Ce:YAG ceramics (after thermal etched in 1500 °C for 2 h)

瓷的晶粒尺寸和形貌进行了表征,如图 2 所示,结果表明,经真空烧结后,制备的透明陶瓷中,微气孔有效排除,晶粒之间形成致密的结构,计算平均晶粒尺寸约为 10 μm 。

图 3 给出了不同掺杂浓度 Ce:YAG 陶瓷的吸收光谱,在 240、350、460 nm 附近处,分别有一个吸收峰,这分别对应于 Ce^{3+} 的 4f-5d 跃迁。随着掺杂浓度的增加,吸收强度增强,说明了固熔进 YAG 晶格的 Ce^{3+} 的离子浓度也在不断增加。

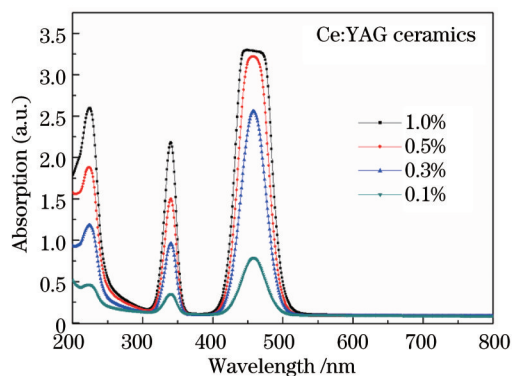


图 3 不同掺杂浓度的 Ce:YAG 透明荧光陶瓷的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of Ce:YAG ceramics with different doping concentrations

前期工作已经报道了 Ce:YAG 陶瓷的激发和发射光谱^[2]。荧光粉转换型(PC)白光 LED,常采用调解荧光粉在树脂中的分散浓度来实现色温和显色指数的调解,而对于块体荧光材料,一些研究工作已经表明^[22],块体的厚度与白光 LED 性能存在一定联系。本实验制备了不同厚度的掺杂原子数分数为 0.5% Ce:YAG 陶

瓷,研究了其厚度的影响,如表1所示。

表1 不同厚度的原子数分数为0.5% Ce:YAG陶瓷的色温和流明效率

Table 1 Color temperature and luminous efficiency of 0.5% (atomic fraction) Ce:YAG ceramics

No.	Diameter /mm	Thickness /mm	Color temperature /K	Luminous efficiency /(lm/W)
1	14	0.5	3832	69.41
2	14	1.0	3721	66.54
3	14	2.0	3783	73.72

可以看到,随着样品厚度的增加,流明效率可提高到73 lm/W,但是色温变化不大。陶瓷厚度增加延长了蓝光的光程,从而增加了蓝光的吸收效率。

相对块体单晶,透明陶瓷的另一优势是可实现发光离子的高浓度掺杂,同时研究了不同掺杂浓度的Ce:YAG陶瓷的白光LED性能,如表2所示。

表2 不同浓度的Ce:YAG(厚度1.0 mm)陶瓷的色温和流明效率

Table 2 Color temperature and luminous efficiency of Ce:YAG ceramics with different doping concentrations (thickness is 1.0 mm)

Ce doping content (atomic fraction, %)	Luminous efficiency /(lm/W)	Color temperature /K	CIE (x,y)
0.1	53	5712	0.3273,0.3569
0.3	23.42	4430	0.3977,0.5466
0.5	66.54	3721	0.4418,0.5319
1.0	76.4	3865	0.4248,0.5089

图3中的吸收光谱表明掺杂原子数分数为1.0%的Ce:YAG的吸收在460 nm附件展宽为一个宽的吸收带,有可能与高浓度下Ce³⁺之间的交叉弛豫有关,可能存在一定的浓度猝灭效应。Bachmann等^[24]的研究也表明,较低的Ce掺杂浓度,有利于降低材料的热猝灭效应。因此,研究了掺杂原子数分数为0.1%、0.3%、0.5%、1.0%的Ce:YAG陶瓷的LED性能。结果表明,0.5%的掺杂浓度综合性能较好;如图4所示,采用0.5%的Ce:YAG透明陶瓷(厚度为2.0 mm)可获得的流明效率为73.72%。LED的性能发挥与封装技术还有很大的关系,通过将0.5% Ce:YAG陶瓷封装在LED芯片上(如图5所示),进一步获得了131.5 lm/W的高光效,显色指数为46.3,色坐标为(0.4358, 0.5396)。考虑到YAG的热导率为15 W/mK,远远高于商业封装树脂(0.4~1.7 W/mK),因此Ce:YAG透明荧光陶瓷在大功率高光效的LED器件中将发挥重要作用。

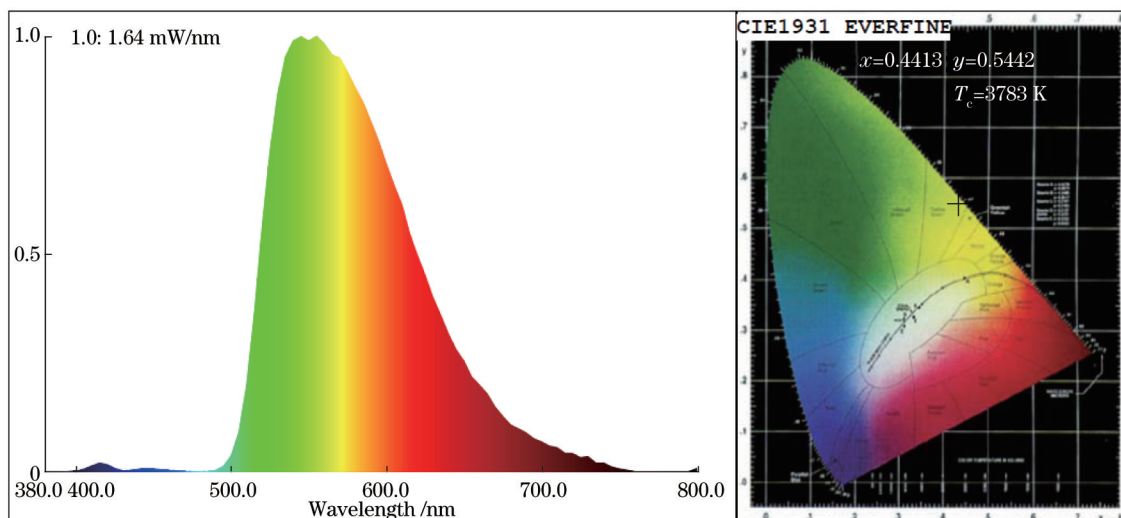


图4 0.5%的Ce:YAG透明陶瓷(厚度为2.0 mm)的荧光光谱和色坐标图

Fig.4 Luminescence spectrum and CIE of 0.5% Ce:YAG ceramics (thickness is 2.0 mm)

4 结 论

采用高纯商业氧化物原料,固相反应法、1720 °C~1770 °C真空烧结制备了高光学质量的Ce:YAG透明陶

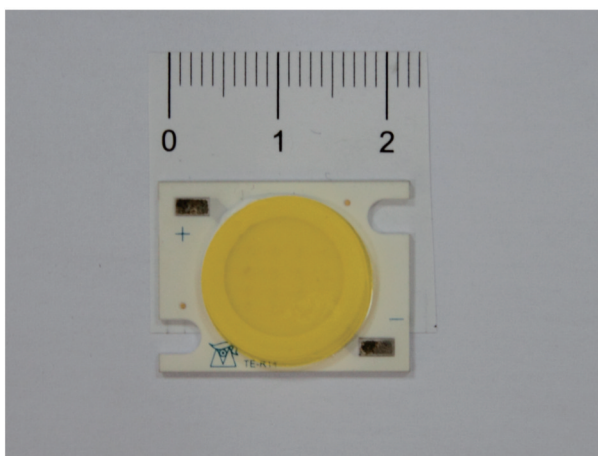


图5 采用Ce:YAG透明荧光陶瓷封装的LED芯片

Fig.5 LED chip sealed using Ce:YAG ceramics

瓷,分别研究了不同Ce³⁺掺杂质量分数(0.1、0.3、0.5、1.0%)和不同厚度(0.5、1、2 mm)的Ce:YAG陶瓷的流明效率,显色指数和色温等白光LED性能,采用Ce:YAG陶瓷和商业树脂进行LED器件封装,获得了131.5 lm/W的光效,结果表明,Ce:YAG透明荧光陶瓷有望成为大功率LED器件合适的荧光材料。

参考文献

- 1 S Nakamura, G Fasol. The Blue Laser Diode:GaN Based Light Emitters and Lasers [M]. Berlin: Springer, 1997.
- 2 Shi Yun, Pan Yubai, Feng Xiqi, et al.. Fabrication and luminescence study of Ce³⁺-doped YAG transparent ceramics [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 15(2): 125-128.
石云,潘裕柏,冯锡淇,等. Ce³⁺掺杂YAG透明陶瓷的制备与光性能研究[J]. 无机材料学报, 2010, 15(2): 125-128.
- 3 Y Pan, M Wu, Q Su. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor [J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 106(3): 251-256.
- 4 R Kasuya, T Isobe, H Kuma. Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nanophosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408: 820-823.
- 5 Li Yali, Wang Chaonan, Song Guohua, et al.. Luminescent properties of red phosphors prepared by sol-gel and microwave radiation methods[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(3): 0316001.
李雅丽,王超男,宋国华,等. 溶胶-凝胶法和微波辐射法制备红色荧光粉及发光性质的研究[J]. 光学学报, 2011, 31(3): 0316001.
- 6 Y-P Fu. Preparation of Y₃Al₅O₁₂:Ce powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 414(1-2): 181-185.
- 7 Z Yang, X Li, Y Yang, et al.. The influence of different conditions on the luminescent properties of YAG:Ce phosphor formed by combustion [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122: 707-709.
- 8 X Liu, J Lin. Synthesis and characterization of monodisperse spherical core-shell structured SiO₂@Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺/Tb³⁺ phosphors for field emission displays [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2006, 9(5): 869-875.
- 9 H S Jang, W B Im, D C Lee, et al.. Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126(2): 371-377.
- 10 C C Chiang, M S Tsai, M H Hon. Synthesis and photoluminescent properties of Ce³⁺ doped terbium aluminum garnet phosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 431(1-2): 298-302.
- 11 Y S Lin, R S Liu. Chemical substitution effects of Tb³⁺ in YAG:Ce phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123: 580-582.
- 12 A Potdevin, G Chadeyron, D Boyer, et al.. Optical properties upon vacuum ultraviolet excitation of sol-gel based Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺, Ce³⁺ powders [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(7): 073536.
- 13 H Yang, Y-S Kim. Energy transfer-based spectral properties of Tb-, Pr-, or Sm-codoped YAG:Ce nanocrystalline phosphors [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(10): 1570-1576.
- 14 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli, et al.. Luminescence properties of the Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl₅O₁₂Ce³⁺ 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 $Y_{3-x-y}Pr_xGd_zAl_5O_{12}Ce^{3+}$ 荧光粉发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, 30(5): 1402-1405.
- 15 T Han, S Cao, L Peng, *et al.*. Chemical substitution effects of elements on photoluminescence properties of YAG:Ce phosphors using orthogonal experimental design [J]. Optical Materials, 2012, 34 (9): 1618-1621.
- 16 Y-D Huh, Y-S Cho, Y R Do. The optical properties of $(Y_{1-x}Gd_x)_3-z(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce^3+$ phosphors for white LED [J]. Bull Korean Chem Soc, 2002, 23(10): 1435-1438.
- 17 Z Kong, L Qian, S Yun, *et al.*. Effect of defects on the luminescence and scintillation property of YLuAG:Ce phosphors obtained by different synthetic routes [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(8): 2001-2008.
- 18 Tian Qingzhen, Miao Hongli, Sun Haigang, *et al.*. Luminescence characteristics of YAG:Ce³⁺(Ga, Pr) phosphor [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(s1): s116005.
田庆震, 苗洪利, 孙海港, 等. YAG:Ce³⁺(Ga, Pr)荧光粉发光特性[J]. 光学学报, 2012, 32(s1): s116005.
- 19 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, 等. 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.
- 20 L Wang, L Mei, G He, *et al.*. Preparation of Ce:YAG glass-ceramics with low SiO₂[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(11): 3800-3803.
- 21 S Nishiura, S Tanabe, K Fujioka, *et al.*. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED [J]. Optical Materials, 2011, 33(5): 688-691.
- 22 S Nishiura, S Tanabe, K Fujioka, *et al.*. Preparation of transparent Ce³⁺:GdYAG ceramics phosphors for white LED [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2011, 18(10): 102005.
- 23 Wang Xin, Zhao Guangjun, Chen Jianyu. Emission spectrum and energy transfer in Cr and Ce Co-doped Y₃Al₅O₁₂ single crystal for white LED [J]. Laser & Optoelectronic Progress, 2011, 48(10): 101601.
王 鑫, 赵广军, 陈建玉. 白光LED用Ce,Cr共掺Y₃Al₅O₁₂单晶发射光谱和能量转移研究[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(10): 101601.
- 24 V Bachmann, C Ronda, A Meijerink. Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG:Ce [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(10): 2077-2084.