

文章编号: 0253-2239(2010)05-1402-04

用于白光 LED 的 $Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}:Ce^{3+}$ 荧光粉发光特性研究

白生茂 王 晶 苗洪利 孟继武 周长友

(中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要 以稀土氧化物为原料,采用高温固相法,分别合成了钷、镱、以及钷镱共掺杂的 YAG:Ce 荧光粉。用荧光分光光度计对这几种荧光粉的激发光谱和发射光谱进行测试。结果表明,这几种荧光粉可以被蓝光(455~470 nm)有效激发;掺杂不同浓度的 Gd^{3+} 可以使 YAG:(Ce,Gd) 荧光粉发射光谱的中心波长向红光波段产生不同程度红移; YAG:(Ce,Pr) 荧光粉发射光谱新增 610 nm 处发射峰; YAG:(Ce,Pr,Gd) 荧光粉的发射光谱不仅新增 610 nm 处的红峰而且有红移现象,这有效弥补了传统白光 LED 光谱中红光成份不足这一缺陷,对白光 LED 在高显色性要求领域的应用有重大的意义。

关键词 原子与分子光学; 白光 LED; 红移; 高温固相法; 显色性

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103005.1402

Luminescence Properties of the $Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}:Ce^{3+}$ Phosphors for White Light Emitting Diodes

Bai Shengmao Wang Jing Miao Hongli Meng Jiwu Zhou Changyou

(Institute of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract Using rare earth oxides as raw materials, YAG:Ce phosphors are prepared by solid-state reaction which dopes with praseodymium, gadolinium, as well as the praseodymium gadolinium altogether. The excitation and emission spectra of the phosphors are tested by fluorescence spectrophotometer. The results indicates that these phosphors can be excited by blue (455~470 nm) light effectively. The center wavelength of the YAG:(Ce,Gd) emission spectra occurs red shift differently by justing the mol density of doping Gd^{3+} ions, there is a new emission wave crest at about 610 nm in the YAG:(Ce,Pr) emission spectra; not only a new emission wave crest at about 610 nm but also the center wavelength occurs red shift existed in the YAG:(Ce,Pr,Gd) emission spectra. So the flaw of the traditional light emitting diode, lacking of red emitting in the spectra, can be effectively improved. It will be very important for light emitting diode to apply in high colour rendering required field.

Key words atomic and molecular optics; white LED; red shift; solid-state reaction; colour rendering

1 引 言

1993 年日本在蓝色 GaN 发光二极管上获得技术突破,并于 1996 年实现白光 LED,近几年正向第四代照明光源——以白光 LED 为主的半导体照明光源的方向发展。白光 LED 以其无污染、低功耗、响应快、高可靠和长寿命等优点引起各国政府和众多公司的高度重视。综合技术、工艺和生产成本等因素的影响,目前最常见的白光 LED 制作方式是蓝

光 LED 芯片与黄色荧光粉的组合,然而这种白光 LED 由于光谱中缺少红色成份所以色域范围小,这大大影响了白光 LED 在显示领域的应用前景^[1~5]。

为了能够在显示领域得到应用,白光 LED 必须具备较宽的色域。目前解决该问题的方法有四种。第一种方法是,根据三基色原理,采用红绿蓝三种颜色 LED 匹配出很好的白光,但是由于红绿蓝三色 LED 分别有各自不同的驱动参数,所以在电路控制

收稿日期: 2009-08-02; 收到修改稿日期: 2009-10-10

作者简介: 白生茂(1984—),男,硕士研究生,主要从事白光 LED 方面的研究。E-mail: baishm03@yahoo.com.cn

导师简介: 王 晶(1962—),女,博士,教授,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: wjing@ouc.edu.cn

方面带来很大的不便。第二种方法是,在发蓝光芯片上涂上红色和绿色荧光粉再加上本身蓝光构成三基色,也能匹配出白光,但是这种含硫化物的红色荧光粉稳定性很差,分解后还会造成染污^[6]。第三种方法是用发紫外光的芯片激发三基色荧光粉从而匹配出理想的白光^[7],但成本很高而且这方面技术还不是很成熟。第四种方法就是在发蓝光芯片上加上黄色荧光粉合成白光。由于目前的黄色荧光粉 YAG:Ce³⁺ 发射光谱缺少红光成份,因此就需要研制新型的黄色荧光粉,从而改善其显色性和色域,本研究就是在原来的黄色荧光粉基础上,掺入 Pr³⁺ 和 Gd³⁺ 使红光成份增强,甚至在红光区出现发射峰,从而使封装的白光 LED 色域增大,这对开发白光 LED 在显示领域的应用具有十分重要的意义。

2 样品的制备与测试

目前国内外制备这类材料的方法主要有:高温固相法、溶胶-凝胶法、共沉淀法和燃烧法等^[8]。本实验采用高温固相法,其优点是工艺流程简单,不需复杂的设备,可制备出小颗粒荧光粉,适合于工业批量生产^[9]。

以高纯度的 Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Gd₂O₃ 为原料,将氧化物按化学计量比准确称取^[10],再加入少量助熔剂 BaF₂ 后装入玛瑙球磨罐,进行充分搅拌混合。将混合均匀的氧化物原料装入小刚玉坩埚中,将小刚玉坩埚放入大的刚玉坩埚中均加盖,大小坩埚之间填满活性碳粉,置于高温炉里还原气氛中于 1500 °C 烧结 2 h,结束后自动开始退温,还原气氛主要是活性碳将 CeO₂ 中的 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺ 还原反应方程式如下:



冷却后经过研磨处理,最终得到一系列黄色粉末样品,样品的组分如下: a) Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺; b) Y_{2.994}Pr_{0.006}Al₅O₁₂:Ce³⁺; c) Y_{2.97}Pr_{0.03}Al₅O₁₂:Ce³⁺; d) Y_{1.5}Gd_{1.5}Al₅O₁₂:Ce³⁺; e) Y_{1.0}Gd_{2.0}Al₅O₁₂:Ce³⁺; f) Y_{1.5}Gd_{1.5}Pr_{0.03}Al₅O₁₂:Ce³⁺。

在室温条件下用 RF-5301PC 型(日本,岛津)荧光分光光度计测试样品激发光谱和发射光谱。激发光谱波长范围为 300~600 nm。发射光谱波长范围为 480~700 nm,发射光谱测量时选用的激发波长为 460 nm。

3 实验结果与讨论

3.1 四种样品的激发光谱特性

四种理想配比下样品的激发光谱如图 1 所示,从图中可以看出四种样品在 340 nm 和 467 nm 附近都出现了激发峰,这是由于激活离子 Ce³⁺ 的原因,Ce³⁺ 的 4f 能级由于自旋耦合而劈裂为两个光谱支项 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2},分别对应图中两个峰。图 1 中的曲线 b 和 c 的强度在 500 nm 之后分别高于 a 和 d 的强度,造成这一现象的原因可能是掺 Gd³⁺ 引起晶胞变化^[11],使 Ce³⁺ 的 5d 能级下降。

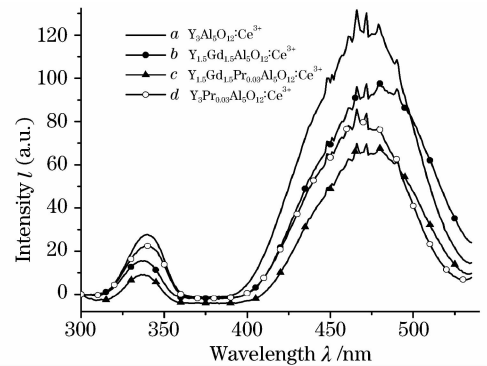


图 1 荧光粉的激发光谱

Fig. 1 Excitation spectra of the phosphors

由此可见,这四种样品均可与蓝光(455~470 nm)芯片匹配^[12],用蓝光芯片激发产生黄光,因此在测试发射光谱时,激发波长选择目前蓝光芯片中最常用的 460 nm。

3.2 Y_{3-x}Pr_xAl₅O₁₂:Ce³⁺ 的发射光谱特性

为了提高 YAG:Ce 荧光粉的荧光显色特性,就必须使荧光粉发射光谱在红光波段有一定的提高。Eu³⁺ 和 Pr³⁺ 是典型的红光激活离子^[10],YAG:Ce 需要在还原气氛下合成才能保证 Ce³⁺ 掺杂成功,这样掺杂 Eu³⁺ 就会被还原为 Eu²⁺ 不能激发红光,所以掺 Eu³⁺ 是不可行的,从能级方面来看 Pr³⁺ 确实可以在红光波段产生一个发射峰,所以本实验采用 Pr³⁺ 和 Ce³⁺ 共激活 YAG 方法。

通过分析不同掺杂配比的大量实验,找到了两种比较理想的掺杂配比,测试结果如图 2 所示。图 2 是样品 a) Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, b) Y_{2.994}Pr_{0.006}Al₅O₁₂:Ce³⁺, c) Y_{2.97}Pr_{0.03}Al₅O₁₂:Ce³⁺ 在激发波长 460 nm 条件下的发射光谱。从图 2 可以看出,在不同掺杂浓度下合成的荧光粉在 500~650 nm 范围产生一个很宽的发射谱,这是由于激活离子 Ce³⁺ 的原因。

图 2 在 610 nm 处有一个明显的尖峰,这是因为实验中掺杂 Pr³⁺ 所致,而且曲线 b 在 610 nm 处强

度比曲线 *a* 高,说明峰值的强度受 Pr^{3+} 浓度影响很大, Pr^{3+} 浓度增大会使 Ce^{3+} 产生的谱带强度下降,这是由于在 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 之间能量转移过程中有一部分能量损失。

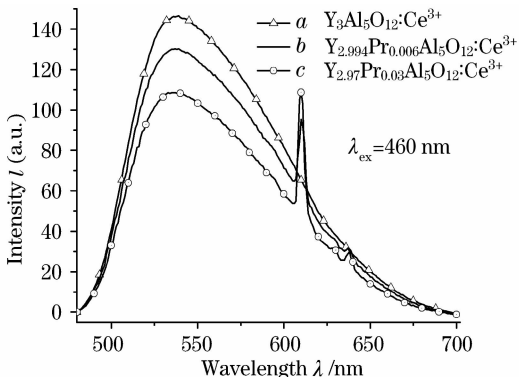


图 2 $\text{Y}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 发射光谱

Fig. 2 Emission spectra of $\text{Y}_{3-x}\text{Pr}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

Ce^{3+} 的 4f 能级由于自旋耦合而劈裂为两个光谱支项 $^2\text{F}_{7/2}$ 和 $^2\text{F}_{5/2}$, 其中 $^2\text{F}_{5/2}$ 为基谱项。340 nm 处的激发峰对应于 $^2\text{F}_{5/2}$ 到 5d 的跃迁, 467 nm 的激发峰属于 $^2\text{F}_{7/2}$ 到 5d 的跃迁如图 1 所示, 当电子从 4f 态激发到 5d 后, 又回到 4f 态, 就产生发光现象。5d 的轨道在离子的外层, 而 4f 轨道在内层。因此, 受到晶格的影响很大, 使 5d 态能级下降, 并且使原分立的能级变成几个分裂能级, 实际是连续的能带, 如图 3 所示。从 5d 到 4f 的能级跃迁发出光子就是图 2 中谱带而不是谱线^[13]。

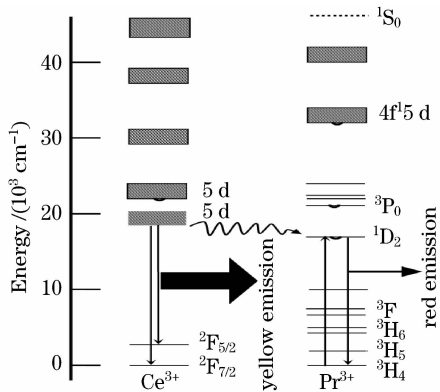


图 3 能量从 Ce^{3+} 到 Pr^{3+} 转移和发光过程

Fig. 3 Energy transfer from Ce^{3+} to Pr^{3+} and the process of light emitting

如图 3 所示, 由于 Ce^{3+} 的 5d 能级降低, 所以在 Ce^{3+} 的 5d 能级和 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2$ 之间发生能量转移, 其中一部分能量损失, 所以 Pr^{3+} 浓度增大, 曲线的强度会下降; 另一部分能量转移到 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2$, $^1\text{D}_2$ 与 $^3\text{H}_4$ 满足跃迁条件发出 610 nm 的红光。

3.3 $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱特性

通过研究大量不同掺杂配比的实验, 找到了两种比较理想的掺杂配比, 测试结果如图 4 所示。图 4 表明随着样品中 Gd^{3+} 浓度的增加, 曲线的红移程度越来越大, 发射光谱的相对强度也随着减弱。引起这种现象的原因可能是由于原来晶格中的 Y^{3+} (半径为 0.116 nm) 被新的 Gd^{3+} (半径为 0.119 nm) 所取代引起晶胞变化, 所以当 Y^{3+} 被新的 Gd^{3+} 取代以后, Ce^{3+} 的 5d 能级下降产生红移现象。发射光谱的主峰相对强度也随着 Gd^{3+} 浓度增加而减弱, 原因可能是在生成物中产生的 GdAlO_3 杂相增加。

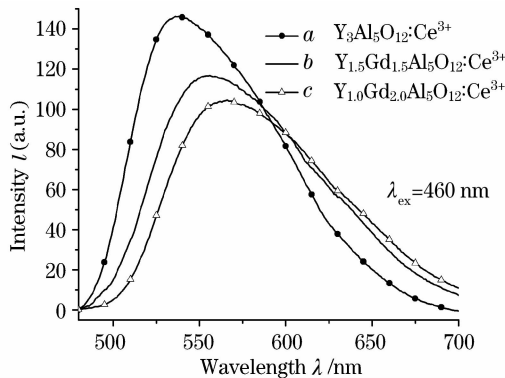


图 4 $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of the phosphors of $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

3.4 $\text{Y}_{3-x-y}\text{Gd}_x\text{Pr}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱特性

几种理想配比样品的发射光谱如图 5 所示。在图 5 中曲线 *c* 和 *d* 在 610 nm 处都有尖峰, 这说明在 610 nm 处的尖峰确实是由于 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 之间能量转移引起的, 而且尖峰位置不受 Gd^{3+} 掺杂浓度的影响。另一方面, 曲线 *b* 和 *d* 相对曲线 *a* 的红移程度也不受掺杂 Pr^{3+} 的影响, 说明红移现象是由于晶格中 Y^{3+} 被 Gd^{3+} 取代以后 Ce^{3+} 的 5d 能级下降

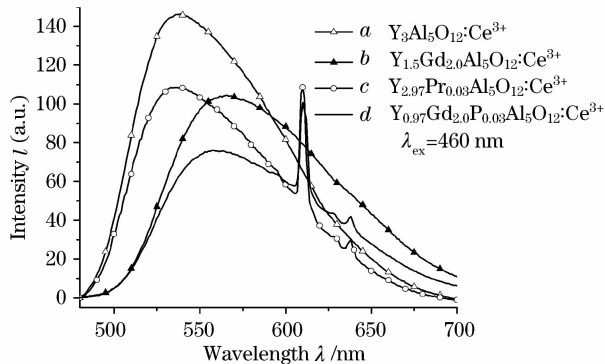


图 5 $\text{Y}_{3-x-y}\text{Gd}_x\text{Pr}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of the phosphors of $\text{Y}_{3-x-y}\text{Gd}_x\text{Pr}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

所引起。因此,同时掺入钆和镨可以有效增大红光成份见图 5 曲线 *d*,更好地改善白光 LED 的显色性。

4 结 论

以稀土氧化物为原料,采用高温固相法,分别合成了钆、镨、以及钆镨共掺杂的 YAG:Ce 荧光粉。通过对样品的光谱特性分析发现:由于荧光粉中 Ce^{3+} 的 4f 能级自旋耦合而劈裂为两个光谱支项 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 对应两个吸收峰,因此,这种荧光粉可以被蓝光(455~470 nm)有效激发,可用于白光 LED;由于产物中有一部分 Ce^{3+} 的能量转移到 Pr^{3+} 上去,所以掺镨的产物发射光谱在 610 nm 处有较强的发射峰;由于晶格中 Y^{3+} 被 Gd^{3+} 所取代引起晶胞变化,使 Ce^{3+} 的 5d 能级下降,因此调节 Gd^{3+} 掺杂浓度,可以使发射光谱的中心波长向红光波段产生不同程度红移。YAG:(Ce,Pr,Gd)这种荧光粉发射光谱不仅中心波长发生红移,而且在 610 nm 处出现红峰,所以用该荧光粉封装的白光 LED 会有较宽的色域和较高的显色性。

参 考 文 献

- 1 Nakamura Shuji, Mukai Takashi, Sench Masayuki. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(13): 1687~1690
- 2 Wu Haibin, Wang Changling. Experimental research on influence of packing materials of white LED on its luminous decay [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(8): 1091~1094
吴海彬,王昌铃. 白光 LED 封装材料对其光衰影响的实验研究 [J]. *光学学报*, 2005, **25**(8): 1091~1094
- 3 Liu Xingren, Xue Shengxue, Huang Desen *et al.*. Actuality and problems of LED [J]. *Lamps & Lighting*, 2003, (3): 4~8
刘行仁,薛胜薛,黄德森等. 白光 LED 现状和问题 [J]. *光源与*

- 照明, 2003, (3): 4~8
- 4 Sheng Peihong. Lighting engineering, industry and marketing actuality for LED [J]. *Light & Lighting*, 2006, **30**(2): 46~52
沈培宏. 白光 LED 照明技术进展及产业和市场现状 [J]. *灯与照明*, 2006, **30**(2): 46~52
- 5 Wu Haibin, Wang Changling, He Sumei *et al.*. Research of color rendering of white LED based on red and green phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1777~1782
吴海彬,王昌铃,何素梅等. 绿荧光粉的白光 LED 显色性研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1777~1782
- 6 Jing Yanjun. Red phosphor research for white LED [J]. *Expert Opinion*, 2007, **27**(6): 9~11
井艳军. 用于白光 LED 的红色荧光粉的研究进展 [J]. *专家观点*, 2007, **27**(6): 9~11
- 7 Zhao Xiaoxia, Wang Xiaojun, Chen Baojiu *et al.*. Luminescent properties of Eu^{3+} doped $\alpha-Gd_2(MoO_4)_3$ phosphor for white light emitting diodes [J]. *Optical Materials*, 2007, **29**: 1680~1685
- 8 Hao Haitao, Zhou Hefeng, Liang Jian *et al.*. Luminescence properties of white LED blue light conversion materia [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(2): 240~243
郝海涛,周禾丰,梁建等. 白光 LED 蓝光转换材料的发光特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(2): 240~243
- 9 Wang Feng, Yuan Ximing, Wang Yongqian *et al.*. Synthesis and property study of yellow small-particle phosphor YAG:Ce,Gd for white LED [J]. *New Chemical Materials*, 2008, **36**(4): 63~65
王峰,袁曦明,王永钱等. 白光 LED 用黄色小颗粒荧光粉 YAG:Ce,Gd 的制备及性能 [J]. *化工新型材料*, 2008, **36**(4): 63~65.
- 10 Ho Seongjang, Won Binim, Dong Chinlee *et al.*. Enhancement of red spectral emission intensity of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2007, **126**(2): 371~377
- 11 Pan Yuexiao, Wu Mingmei, Su Qiang. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**(5): 845~850
- 12 Xu Xurong, Su Mianzeng. *Luminescence and Luminescence Material* [M]. Beijing: Science Press, 2004. 326~327
徐叙稼,苏勉曾. *发光学与发光材料* [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 326~327
- 13 Jilin Institute of Physics, Chinese Academy of Science, University of Science and Technology of China. *Solid Light-emitting* [M]. 1976. 86~88
中国科学院吉林物理所, 中国科学技术大学. *固体发光* [M]. 1976. 86~88