

文章编号: 0253-2239(2010)s100101

# $Y_3Al_{5-2x}(MgSi)_xO_{12}:Ce$ 黄色荧光粉的制备及 发光性能研究

华有杰 邓德刚 王焕平 赵士龙 黄立辉 徐时清\*

(中国计量学院材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 采用传统高温固相法制备了  $Y_{2.94}Al_{5-2x}(MgSi)_xO_{12}:0.06 Ce$  黄色荧光粉, 利用 X 射线衍射仪、荧光光谱仪对其结构和光学性能进行了研究, 探讨了 YAG:Ce 荧光粉中发射光谱和激发光谱随着 (Mg-Si) 含量的变化关系以及  $Ce^{3+}$  外层电子在该荧光粉中的能级状态。结果表明, 该荧光粉为石榴石单晶相结构, 无其它杂相, 在 500~650 nm 范围具有很强的黄光发射, 两个主要激发峰位置分别位于 340 nm 和 460 nm 附近。随着 (Mg-Si) 含量的增加, 发射光谱发生了明显的红移现象 (532 nm→554 nm), 而激发光谱中的近紫外激发峰向短波方向移动, 蓝光激发峰向长波方向移动, 同时,  $Ce^{3+}$  周围的晶体场强度得到了加强, 使  $Ce^{3+}$  的外层电子  $5d^1$  激发态能级获得了加宽。

**关键词** 光学材料; YAG; 红移; 高温固相法; 能级

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201030.s100101

## Synthesis and Optical Properties of $Y_3Al_{5-2x}(MgSi)_xO_{12}:Ce$ Phosphors

Hua Youjie Deng Degang Wang Huanping Zhao Shilong Huang Lihui Xu Shiqing  
(College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract**  $Y_{2.94}Al_{5-2x}(MgSi)_xO_{12}:0.06 Ce$  yellow-phosphors are synthesized by the high temperature solid-state method. The structure and optical properties of samples are characterized by application of powder X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectroscopy. Moreover, the variation of photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectra are studied as a function of (Mg-Si) concentration as well as the energy level of outer shell electron of  $Ce^{3+}$ . XRD analysis reveals that all of the synthesized phosphors are nearly single-phase garnet and no impurity phases are presented. Phosphors show broad yellow emission band in the range of 500~650 nm and two maximum excitation peaks are located at 340 nm and 460 nm. With the increase of (Mg-Si) concentration, the PL spectra presents distinct red-shift. In the PLE spectra, the near ultraviolet excitation band shows blue-shift and the blue excitation band shows red-shift, respectively. Simultaneously, the crystal field strength around  $Ce^{3+}$  is enhanced and the energy level of outer shell electron ( $5d^1$ ) of  $Ce^{3+}$  is broadened.

**Key words** optical material; YAG; red-shift; solid-state method; energy level

**OCIS codes** 260.1180; 260.2510; 260.2160

## 1 引 言

自从 20 世纪 90 年代日本日亚公司成功开发了白光半导体发光二极管(LED)后,就以高效、节能及环保等特点迅速进入了汽车、个人通信设备、液晶显示器(LCD)背光源和照明等领域,具有良好的市场前景<sup>[1~3]</sup>。该白光 LED 是利用波长为 450~470 nm 的

GaN 基蓝光 LED 照射发黄光的 YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉,再利用透镜原理将剩余的蓝光和荧光粉发射的黄光予以混合,产生白光<sup>[4]</sup>。YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉由于其具有发光效率高,性能稳定,优良的导热性以及良好的物理化学性质等优点,成为了白光 LED 的首选材料。然而,这种蓝光激发黄色荧光粉产生白光

收稿日期: 2010-04-22; 收到修改稿日期: 2010-07-06

基金项目: 国家自然科学基金(50772102)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0786)和浙江省科技计划(2009C11149)资助课题。

作者简介: 华有杰(1984—),男,研究实习员,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: huayoujie1984@163.com

\* 通信联系人。E-mail: sxucjlu@hotmail.com

的 LED 由于其在红光区域缺少较强的发射,存在着显色指数偏低,不能很好地表现物品原来颜色,色温较高(>4500 K)等缺点,大大限制了其在白光 LED 照明领域的应用<sup>[5~7]</sup>。近几年,国内外在提高 YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉红光区域发射方面做了大量的研究工作,如 K. Zhang<sup>[8]</sup> 等通过在 YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉中添加 Gd<sup>3+</sup> 离子取代 Y<sup>3+</sup> 离子位置,使发射光谱发生了红移;H. S. Jang<sup>[9]</sup> 等在 YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉中加入 Pr<sup>3+</sup> 离子共掺作为激活剂,在 610 nm 附近获得了一个尖峰发射,同时通过加入 Tb<sup>3+</sup> 离子取代 Y<sup>3+</sup> 离子位置作为基质材料,有效提高了其显色指数。另外,Ce<sup>3+</sup> 激活 YAG 的发光是由 5d→4f 跃迁引起的,5d 电子处于没有屏蔽的外裸露状态,其跃迁能量受晶体环境影响较大,因此可通过改变基质组成,使该荧光粉的光谱峰值发生改变,从而提高其显色指数。

本文采用高温固相法以部分 Mg<sup>2+</sup>-Si<sup>4+</sup> 离子取代 Al<sup>3+</sup> 离子来制备 Y<sub>3</sub>Al<sub>5-2x</sub>(MgSi)<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Ce 黄色荧光粉,通过改变 Ce<sup>3+</sup> 周围的晶体场环境,使其发光峰位置获得了红移,并对其发光机理进行了深入的研究。

## 2 实 验

按照化学计量比准确称取一定量的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%)、MgO (99.99%)、SiO<sub>2</sub> (99.99%)、CeO<sub>2</sub> (99.99%) 氧化物原料,加入一定量的 NaF 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 作为助熔剂,将称量的物料放入玛瑙研钵中仔细研磨 30 min,混合均匀后装入高纯石墨坩埚,将装有物料的高纯石墨坩埚放入高温还原炉中,在 V(H<sub>2</sub>):V(N<sub>2</sub>) 为 5:95 的还原气氛下于 1400℃ 烧结 3 h,烧结完成后样品随炉冷却至室温取出,将取出后的样品研磨粉碎过 300 目 (0.05 mm) 筛子,然后用稀硝酸溶液和蒸馏水洗涤除去剩余的助熔剂,最后将样品抽滤烘干得到高发光效率的荧光粉。

采用美国热电 Thermo ARL XTRA 型自动 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行物相分析,测试条件为:铜靶,管压为 40 kV,管流为 30 mA,波长为 0.15415 nm,步长值为 0.02°,扫描范围 10°~90°。采用法国 J-Y 公司生产的 FL3-211-P 型荧光光谱仪在室温条件下测量样品的激发光谱和发射光谱,激发光源为氙灯。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 物相分析

利用高温固相法制备 Y<sub>2.94</sub>Al<sub>5-2x</sub>(MgSi)<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:0.06 Ce 荧光粉,Mg<sup>2+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 离子摩尔分数  $x$  为 0~0.40。图 1 为不同量 Mg<sup>2+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 离子取代 Al<sup>3+</sup> 离子后的荧光粉 XRD 图,与钇铝石榴石 X 射线衍射标准卡 JCPDS88-2047 对照之后发现,随着 Mg<sup>2+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 离子含量  $x$  的逐渐增加,并未出现钇铝石榴石衍射峰之外的杂峰,与标准衍射峰保持一致。由于 Mg<sup>2+</sup>,Si<sup>4+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 的离子半径分别为 0.066,0.042 和 0.051 nm,两个 Al<sup>3+</sup> 离子的位置很容易分别被 Mg<sup>2+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 离子所取代,而且不会引起晶格常数的很大变化,由图 1 中并未出现钇铝石榴石衍射峰之外的杂峰可以说明,所掺杂的 Mg<sup>2+</sup> 和 Si<sup>4+</sup> 离子已经完全取代 Al<sup>3+</sup> 离子进入了钇铝石榴石晶体结构。

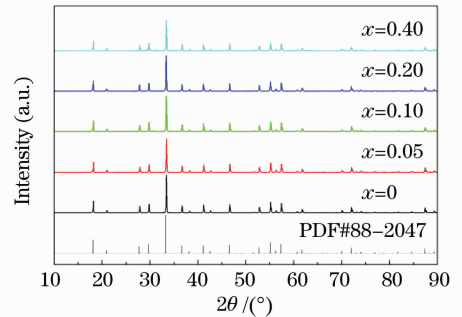


图 1 Y<sub>2.94</sub>Al<sub>5-2x</sub>(MgSi)<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:0.06Ce 荧光粉的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of Y<sub>2.94</sub>Al<sub>5-2x</sub>(MgSi)<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:0.06Ce phosphors

### 3.2 发射和激发光谱分析

Ce<sup>3+</sup> 激活 YAG 荧光粉的发射 (PL) 和激发 (PLE) 光谱如图 2(a) 和 (b) 所示,其发射峰由位于 532 nm 附近的宽谱构成,对应于 Ce<sup>3+</sup> 的 5d→4f 跃迁发射,YAG 荧光粉中 Ce<sup>3+</sup> 能级如图 3 所示,Ce<sup>3+</sup> 的 4f 能级由于自旋耦合而劈裂为两个光谱支项 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>,因此,当 Ce<sup>3+</sup> 由最低激发态能级 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> 向基态跃迁时会产生两个发射谱带,分别由 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 和 <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 跃迁引起,使 Ce<sup>3+</sup> 具有很宽的发射光谱<sup>[10]</sup>。由于 Ce<sup>3+</sup> 的 5d 电子处于没有屏蔽的外裸露状态,其跃迁能量受晶体场环境影响较大,往往被劈裂为多个能级<sup>[8]</sup>。

由图 2(b) 可知,YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的激发光谱为双峰结构,分别由位于 A(342 nm),B(450 nm),C(465 nm) 和 D(485 nm) 处的 4 个谱带构成,分别是由 Ce<sup>3+</sup> 从基态向不同激发态能级跃迁引起的,其

中 A(342 nm)对应于 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ 跃迁, B(450 nm),

C(465 nm)和 D(485 nm)对应于 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ 跃迁。

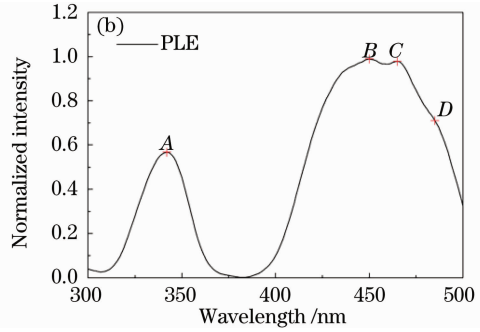
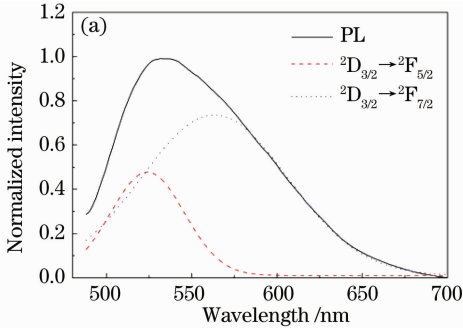


图 2  $Y_{2.94}Al_5O_{12}:0.06 Ce$  荧光粉的(a)发射和(b)激发光谱图

Fig. 2 (a) PL and (b) PLE spectra of  $Y_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce$  phosphor

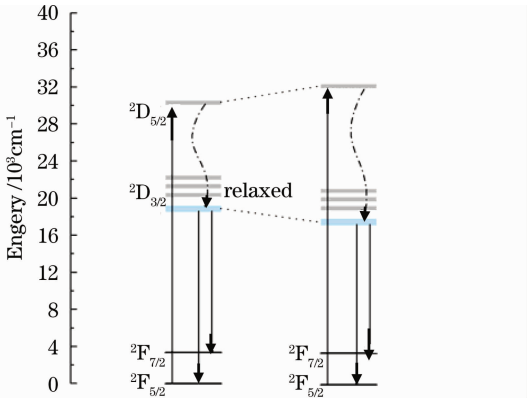


图 3 YAG 荧光粉中  $Ce^{3+}$  能级图

Fig. 3 Energy level diagram of  $Ce^{3+}$  in YAG phosphor

图 4(a)和(b)分别为不同(Mg-Si)含量 YAG 荧

光粉的发射和激发光谱图,对其进行归一化处理,由图 4(a)可知,随着(Mg-Si)摩尔分数  $x$  的增加,发射光谱发生了明显的红移现象,其最大发射峰从 532 nm( $x=0$ )红移到了 554 nm( $x=0.40$ ),同时发射强度随之降低,图 5 给出了最大发射峰位置及强度与(Mg-Si)摩尔分数  $x$  的关系,可以看出,随着发射峰位置的红移,其发射强度随之下降;在激发光谱图 4(b)中,随着(Mg-Si)含量的增加,两个激发峰位置发生了不一样的变化,其中位于 340 nm 左右由 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ 跃迁引起的近紫外激发峰发生了明显的蓝移现象,其位置由 A(342 nm)蓝移到了 B(336nm)点,而其中位于 460 nm 附近由 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ 跃迁引起的蓝光激发峰发生了明显的红移现象,其变化量约为 10 nm( $C \rightarrow D$ )。

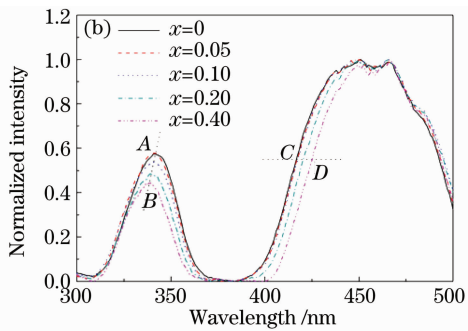
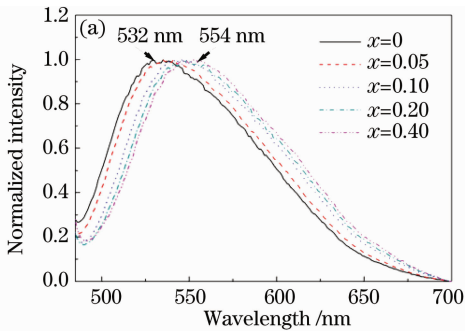


图 4 不同(Mg-Si)含量 YAG 荧光粉的(a)发射和(b)激发光谱图

Fig. 4 (a) PL and (b) PLE spectra of YAG phosphors vary with different (Mg-Si) concentrations

由于  $Ce^{3+}$  的 4f 电子位于电子轨道内层,受外层电子保护,其基态的 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 能级很难发生变化<sup>[9]</sup>,因此,发射光谱和激发光谱的峰值移动现象可能是由于 5d<sup>1</sup> 激发态电子的能级受晶体场的影响发生改变而引起的,随着(Mg-Si)摩尔分数  $x$  的增加, YAG 荧光粉晶体中部分  $Al^{3+}$  被  $Mg^{2+}$  和  $Si^{4+}$  所取代,使得  $Ce^{3+}$  周围的晶体场强度增大,发生能级劈裂,低激发能级( $^2D_{3/2}$ )向更低能级方向移动,而高激发能级

( $^2D_{5/2}$ )向更高能级方向移动(如图 3 所示),这也可以从激发光谱中蓝光区域向长波方向移动,而近紫外光区域向短波方向移动得到验证。另外,由图 4(b)可以看出,随着(Mg-Si)摩尔分数  $x$  的增加,近紫外光相对于蓝光激发峰强度逐渐降低,说明随着晶体场强度的增大,该荧光粉对紫外光的吸收能力下降较多,而对蓝光的吸收能力下降较少,使其能够较好地与现有蓝光(450~470 nm)芯片匹配组成高发光效率的白光 LED。

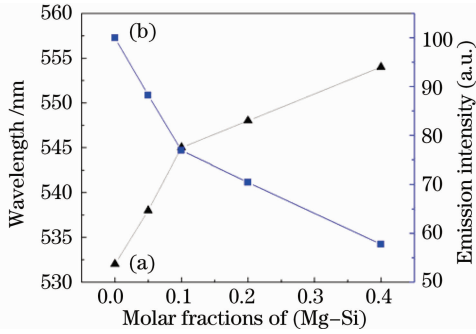


图 5 不同(Mg-Si)摩尔分数 YAG 荧光粉的最大发射波长(a)及发射强度(b)

Fig. 5 Maximum of emission wavelength (a) and emission intensity (b) of YAG phosphors vary with different (Mg-Si) molar fractions

## 4 结 论

利用  $Mg^{2+}$  和  $Si^{4+}$  取代  $Al^{3+}$  获得了  $Y_{2.94}Al_{5-2x}(MgSi)_xO_{12}:0.06 Ce$  系列荧光粉, X 射线衍射研究表明, 该荧光粉为石榴石单晶相结构, 与标准卡片 JCPDS88-2047 保持一致, (Mg-Si) 的引入不会引起晶格常数的很大变化;  $Ce^{3+}$  的 5d 电子处于没有屏蔽的外裸露状态, 其跃迁容易受周围晶体场环境的影响, 随着 (Mg-Si) 含量的增加, 发射光谱发生了明显的红移现象(532 nm $\rightarrow$ 554 nm), 而激发光谱中的近紫外激发峰向短波方向移动, 蓝光激发峰向红光方向移动, 同时,  $Ce^{3+}$  周围的晶体场强度得到了加强, 使  $Ce^{3+}$  的外层电子 5d<sup>1</sup> 激发态能级获得了加宽。

## 参 考 文 献

- 1 S. V. Bhat, A. Govindaraj, C. N. R. Rao. Tuning the emission bands of nanophosphors through the refractive index of the medium [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, **422** (4-6): 323~327
- 2 C. C. Chiang, M. S. Tsai, M. H. Hon. Synthesis and photoluminescent properties of  $Ce^{3+}$  doped terbium aluminum garnet phosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **431**(1-2): 298~301
- 3 S. C. Huang, J. K. Wu, W. J. Hsu *et al.*. Particle size effect on the packaging performance of YAG:Ce phosphors in white LEDs [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009, **6**(4): 465~469
- 4 Liu Jie, Sun Jiayue, Shi Chunshan. The development of the white converter based on LED [J]. *Chemistry*, 2005, (6): 417~419  
刘 洁, 孙家跃, 石春山. 与 LED 匹配的白光发射荧光体的研究进展[J]. *化学通报*, 2005, (6): 417~419
- 5 A. A. Setlur, W. J. Heward, Y. Gao *et al.*. Crystal chemistry and luminescence of  $Ce^{3+}$ -doped  $Lu_2CaMg_2(Si, Ge)_3O_{12}$  and its use in LED based lighting [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(14): 3314~3322
- 6 K. Toda, Y. Kawakami, S. Kousaka *et al.*. New silicate phosphors for a white LED [J]. *IEICE Transactions on Electronics*, 2005, **E89C**(10): 1406~1412
- 7 X. Piao, K. Machida, T. Horikawa *et al.*. Preparation of  $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$  phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(18): 4592~4599
- 8 Kai Zhang, Hezhou Liu, Yating Wu *et al.*. Synthesis of  $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$  nanophosphor by co-precipitation method and its luminescence behavior [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(22): 9200~9204
- 9 Ho Seong Jang, Won Bin Im, Dong Chin Lee *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]. *Journal of Luminescence*, 2007, **126**(2): 371~377
- 10 A. Katelnikovas, H. Bettentrup, D. Uhlich *et al.*. Synthesis and optical properties of  $Ce^{3+}$ -doped  $Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2009, **129**(11): 1356~1361