

基于 Ce:YAG 单晶的白光发光二极管性能研究

陆神洲 杨秋红 徐 峰 王永刚

(上海大学材料学院, 上海 200072)

摘要 以 Ce:YAG 单晶取代传统 Ce:YAG 荧光粉用于制备白光发光二极管(LED),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。研究表明,在基于 Ce:YAG 单晶的白光 LED 中,发射光的色坐标以及蓝光与黄绿光之间的相对强度可通过对 Ce:YAG 单晶片厚度的改变进行调整。在恒定电压驱动下,白光 LED 样品的亮度、光视效能和色温均随单晶片厚度的减小而增加。当 Ce:YAG 单晶厚度为 0.6 mm 时,可获得较纯的白发射光,并且其色坐标具有较高的可靠性和稳定性,基本不受驱动电压变化的影响。研究表明 Ce:YAG 单晶是一种可用于新型白光 LED 的理想荧光材料。

关键词 光电子学;照明光源;白光发光二极管;Ce:YAG 单晶;发光性能

中图分类号 TN312 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201232.0323001

Investigation of White Light Emitting Diode Based on Ce:YAG Single Crystal

Lu Shenzhou Yang Qihong Xu Feng Wang Yonggang

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract Ce:YAG single crystal for white light emitting diode (LED) is developed to replace conventional Ce:YAG phosphor powder. The effects of changing the Ce:YAG single crystal thickness and the driving voltage on the emission spectra, color coordinates, luminance, luminous efficacy and color temperature of white LED are investigated. Results show that the color coordinates and intensity ratio of blue and yellow-green light can be improved by adjusting the thickness of Ce:YAG single crystals. With the decrease of Ce:YAG single crystals' thickness, the luminance, luminous efficacy and color temperature of white LED are increased. Pure white emission can be observed when the thickness of Ce:YAG single crystal is 0.6 mm, and its color coordinates are not varied with the change of driving voltage. All results show that Ce:YAG single crystal is a new material for new white LED devices.

Key words optoelectronics; lighting source; white light emitting diode; Ce:YAG single crystal; luminescent properties

OCIS codes 230.0250; 230.3670; 220.2945

1 引 言

白光发光二极管(LED)自 1996 年实现商业化以来^[1],以其无污染、体积小、功耗低和可靠性高等优点^[2],在诸如固体照明^[3]和显示器背光源^[4]等方面显示出了巨大的市场潜力和应用前景。目前实现白光 LED 的途径主要有三种:1)将几种单色 LED 芯片组装在一个发光管内,通过调节各单色光的强

度比从而得到白光。以该方法制得的白光 LED 发光效率和显色指数很高,但由于需要复杂的控制电路成本较高。2)将紫外 LED 芯片与可被紫外光激发的多色荧光粉组合,紫外光被荧光粉转成多种单色光,叠加后得到白光。这类 LED 的发光效率较低,且紫外光会对封装材料和被照射物体产生损伤。3)将蓝光 LED 芯片与可被蓝光激发的 Ce:YAG 荧

收稿日期: 2011-08-30; **收到修改稿日期:** 2011-10-04

基金项目: 上海市基础重点研究(09JC1406500)资助课题。

作者简介: 陆神洲(1986—),男,博士研究生,主要从事陶瓷光功能材料方面的研究。E-mail: 05120151zsl@163.com

导师简介: 杨秋红(1963—),女,博士,教授,主要从事透明陶瓷激光及光功能材料等方面的研究。

E-mail: yangqihongcn@yahoo.com.cn(通信联系人)

光粉进行组合,芯片发出的蓝光与荧光粉发出的黄光经叠加后形成白光。该方法的特点是制作工艺最为简单、成本低,现已成为实现白光LED的主流方式。然而目前这种方法,大多数将荧光粉和环氧树脂混合后直接涂敷在芯片上。由于芯片功耗及在荧光粉实现光转换过程中的光能损失转化为热能,所以荧光粉涂层和芯片的温度随之升高,这会导致芯片上固定荧光粉的环氧树脂加速老化,透射率下降,器件寿命缩短^[5]。同时由于荧光粉紧贴芯片发热源,温度升高还会使荧光粉性能劣化,发光效率降低^[6]。

为解决上述问题,近年来人们提出了荧光粉远端涂布式(RPC)封装结构。该结构中荧光粉层远离芯片表面,在减少芯片对光的吸收、提高白光输出效率方面表现突出^[7]。尤为引人瞩目的是,由于该工艺所采用的荧光层无需依附于芯片表面,因此可采用具备一定自支撑强度的块体荧光材料,通过嵌合的方式安装于芯片上方。与荧光粉相比,块体Ce:YAG无需环氧树脂固定,受温度影响小,LED器件的发光稳定性及使用寿命也随之大幅提高。目前在这方面的尝试主要有Ce:YAG透明陶瓷^[8]以及含Ce:YAG微晶的玻璃陶瓷^[9]两种。但这两种材料自身仍存在一些不足:在制备Ce:YAG透明陶瓷时需加入一定量MgO作烧结助剂,二价镁离子会使Ce:YAG中部分Ce³⁺变为不发黄光的Ce⁴⁺以保持电中性,从而使Ce:YAG陶瓷的发光效率降低;而在玻璃陶瓷中,Ce:YAG不能掺入很多以防其结晶时析出,并且Ce:YAG微晶的尺寸必须达到纳米级,否则将降低玻璃陶瓷的透明度,这些不足限制了含Ce:YAG玻璃陶瓷的发光强度。

相比之下,Ce:YAG单晶的热导率高,透明性好,高温下性能稳定,无Ce离子变价问题,是一种可用于白光LED的理想发光材料。然而迄今对于Ce:YAG单晶在这方面应用的研究报道得很少。本文以Ce:YAG单晶为荧光材料制作白光LED,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、色温、亮度和光视效能的影响。

2 实验过程

实验采用GaN芯片作为蓝光光源,其发光峰位于450 nm。Ce:YAG单晶通过提拉法工艺获得,并切割成4 mm×4 mm的方片试样,样品厚度为4.0~0.5 mm。实验中所用白光LED器件由GaN芯片与Ce:YAG单晶片组合制成,其结构如图1所

示。其中Ce:YAG单晶片通过镶嵌的方式直接安装于GaN芯片上方,未采用任何有机材料粘结。整个白光LED测试器件置于铜质热沉上,以保证其具有良好的散热效果。

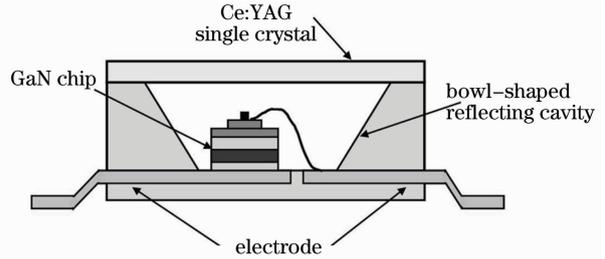


图1 白光LED器件的结构图

Fig. 1 Structural diagram of the white LED

Ce:YAG单晶的室温吸收光谱采用JASCO公司的V-570型紫外/可见/近红外分光光度计测定。采用Keithley Instruments公司的Keithley-2400型数字源表作为GaN芯片的恒压电源。采用Photo Research公司生产的PR-650型光谱仪测定样品的荧光光谱、色坐标及亮度。

3 结果分析与讨论

Ce:YAG单晶的室温吸收光谱如图2所示。从图中可以看到,Ce:YAG单晶在430~480 nm范围内有一明显的宽带吸收峰,其对应于Ce³⁺离子的4f→5d跃迁^[10]。该吸收范围覆盖了目前大部分蓝光LED芯片的发射波段,表明Ce:YAG单晶能有效吸收GaN芯片发射的蓝光,可作为荧光材料用于白光LED。

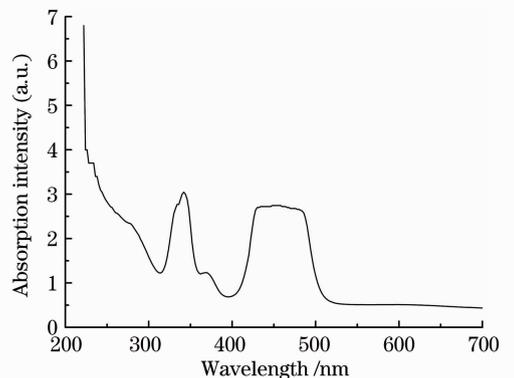


图2 Ce:YAG单晶室温吸收光谱

Fig. 2 Room temperature absorption spectrum of Ce:YAG single crystal

图3是将不同厚度Ce:YAG单晶组装成白光LED器件后,在2.5 V恒压驱动下获得的荧光光谱。从图中可见,所有样品的发射光谱均由一个窄带发射

峰和一个宽带发射峰组成。其中位于 450 nm 处较尖锐的发射峰属于 GaN 芯片的蓝光发射。宽带发射峰的范围为 480~700 nm,其波段属于黄绿光区,对应于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁,这是 Ce:YAG 材料中三价铈离子的特征发射^[11]。当 Ce:YAG 单晶片较厚(3.0~4.0 mm)时,GaN 芯片所发出的蓝光大部分被 Ce:YAG 单晶所吸收,因此发射谱中黄绿光发射峰的强度远高于蓝光发射峰,整个 LED 器件所发出的复合光偏向黄色。随着 Ce:YAG 单晶片厚度的逐渐减小,其对蓝光的吸收也逐步减弱,450 nm 处蓝光发射峰显著增强。与此同时,Ce:YAG 单晶的

透光性也随厚度的降低而有所提高,单晶中黄绿光的透射能力增强,黄绿光发射峰强度也略有增加。当 Ce:YAG 单晶厚度为 1 mm 时,发射谱中的蓝光发射峰已可与黄绿色发光峰平齐。进一步减薄 Ce:YAG 单晶的厚度至 0.5 mm 后,样品的蓝光发射峰已明显强于黄绿光发射峰。

为进一步确定 Ce:YAG 单晶厚度与白光发射性能之间的关系,分别对各样品的色坐标、亮度及显色指数进行了测定。表 1 为采用不同厚度 Ce:YAG 单晶片的白光 LED 器件在 GaN 芯片激发下测得的色坐标,相应的坐标位置标于 CIE 色度图中,如图 4 所示。如表 1 中的数据所示,当 Ce:YAG 单晶厚度不断减薄时,样品色坐标的 x, y 值随之逐渐减小,在如图 4 所示的色度图上即表现为样品的色坐标点由黄色区域(0.45, 0.55)逐步向蓝色区域(0.15, 0.02)靠近,并且所有坐标点几乎处于一条直线 l_{AB} 上。据此可以推断,只要将 Ce:YAG 单晶加工成不同厚度的薄片,理论上可获得色度图中位于直线 l_{AB} 上的所有颜色点。图中点 C 为概念中的纯白点,色坐标为(0.33, 0.33)。当 Ce:YAG 单晶片厚度为 0.6 mm 时(样品 M8),样品色坐标为(0.31, 0.33),与纯白点十分接近,证明采用 Ce:YAG 单晶与 GaN 芯片复合发光,并辅以对 Ce:YAG 单晶厚度进行微调的方式可实现理想的白光发射。

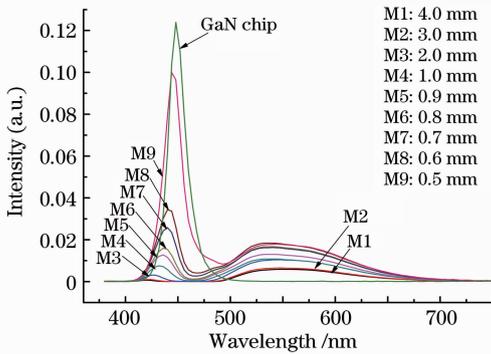


图3 采用不同厚度 Ce:YAG 单晶片的白光 LED 荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of white LEDs with different Ce:YAG single crystal thicknesses

表 1 采用不同厚度 Ce:YAG 单晶的白光 LED 的 CIE 色坐标

Table 1 CIE color coordinates of white LEDs with different thicknesses of Ce:YAG single crystals

Sample	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Thickness of Ce:YAG /mm	4.0	3.0	2.0	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5
Color coordinate x	0.44	0.43	0.42	0.38	0.36	0.35	0.32	0.31	0.25
Color coordinate y	0.53	0.52	0.51	0.45	0.42	0.41	0.35	0.33	0.21

白光 LED 亮度与 Ce:YAG 单晶厚度的关系如图 5 所示,LED 试样的白光发射亮度最初随 Ce:YAG 单晶厚度的减小而缓慢增大,当单晶厚度小于 1 mm 后,亮度增加迅速。分析认为,这是由于当单晶片较厚时,芯片发出的蓝光只能激发离芯片最近的一小部分 Ce:YAG,而这一部分 Ce:YAG 所产生的黄光大部分又被外层晶体所吸收,所以此时不仅亮度很低,而且发光的颜色也偏黄。随着单晶厚度的减小,可透射出的蓝光逐渐增强,当单晶厚度达到一定值时,芯片发出的大部分蓝光可以穿透单晶荧光层。这使得 Ce:YAG 单晶特别是外层单晶被激发的几率大大增加,发光强度迅速升高,亮度也迅速增加。亮度测试结果还显示,当 Ce:YAG 单晶片厚度为 0.5 mm 时,白光 LED 试样的发射亮度达 1230 cd/m^2 ,这与在相

同条件下测得的商业白光 LED 亮度 1260 cd/m^2 相当,表明以 Ce:YAG 单晶制得的白光 LED 具有一定的实用潜力。

图 6 为白光 LED 试样的光视效能与 Ce:YAG 单晶厚度的关系。LED 样品的光视效能随 Ce:YAG 单晶厚度的减小同样呈现增大趋势。在 0.46 mA, 2.5 V 恒压驱动下,LED 试样的光视效能最高可达 5.68 lm/W (Ce:YAG 单晶厚度为 0.5 mm)。但由于本实验中单晶白光 LED 的制作尚处于初级阶段,一些参数如反射镜的最佳反射率还未经过优化,而商业白光 LED 的驱动电路、反射镜已经过精确设计,并加装了硅胶透镜以增加光通量,因此与商业白光 LED 10.71 lm/W 的光视效能相比还有一定的差距。

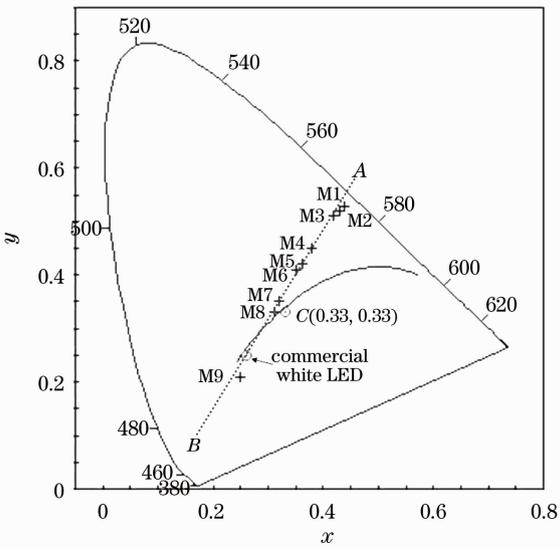


图 4 采用不同厚度 Ce:YAG 单晶的白光 LED 器件 CIE 色度图

Fig. 4 CIE chromaticity diagram of white LED with different thicknesses of Ce:YAG single crystals

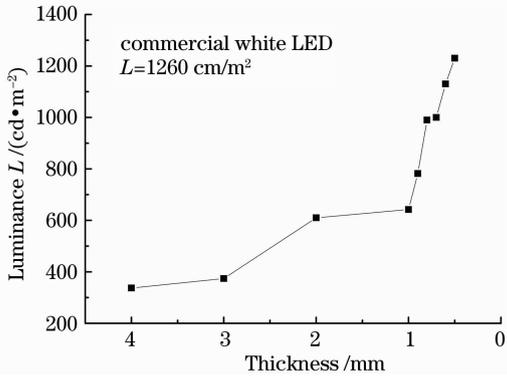


图 5 白光 LED 亮度随 Ce:YAG 单晶厚度变化
Fig. 5 Luminance of white LED versus the thickness of Ce:YAG single crystal

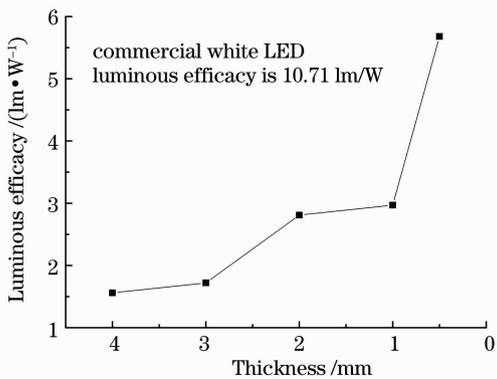


图 6 白光 LED 光视效能随 Ce:YAG 单晶厚度变化
Fig. 6 Luminous efficacy of white LED versus the thickness of Ce:YAG single crystal

通常用色温来表征白光的色度差异。不同厚度 Ce:YAG 单晶白光 LED 的色温可根据相关色温公式^[12]计算得到:

$$T = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514.31, \quad (1)$$

$$n = (x - 0.3320)/(y - 0.1858), \quad (2)$$

式中 T 为色温, x 和 y 为样品的色坐标。所得计算结果如图 7 所示。从图中可见, 由于色温的变化与色坐标的变化存在对应关系, 因此随着 Ce:YAG 单晶片厚度的减小, 白光中高色温的蓝光部分逐渐增多, 低色温的蓝光发射相对减弱, 两者叠加的结果即导致白光 LED 试样的色温随之不断增大, 其变化范围在 3629~6484 K 之间。其中 0.6 mm 厚的 Ce:YAG 单晶样品色温为 5840 K, 与正午阳光的色温(约 5400 K)较接近。而在相同驱动电压下, 测得采用 Ce:YAG 荧光粉的商业白光 LED 的色温达 17000 K 以上, 人眼视觉感受较冷, 白光颜色偏青。相比之下, 以 Ce:YAG 单晶作为荧光材料的白光 LED 在色温方面更具优势。

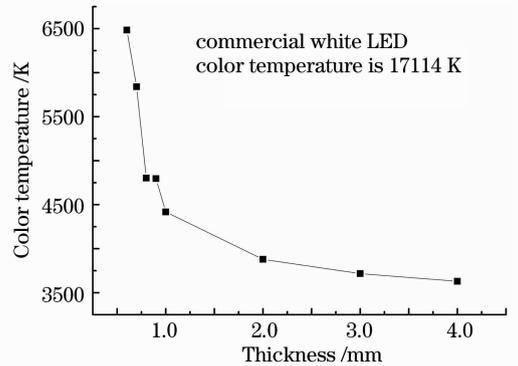


图 7 白光 LED 色温随 Ce:YAG 单晶厚度变化
Fig. 7 Color temperature of white LED versus the thickness of Ce:YAG single crystal

根据以上分析结果, 采用综合性能较好的 0.6 mm 厚 Ce:YAG 单晶片, 测试了白光 LED 试样性能与驱动电压的关系。表 2 为不同驱动电压下 Ce:YAG 单晶白光 LED 的 CIE 色坐标。从表中数据可见, 在驱动电压改变的情况下, Ce:YAG 单晶白光 LED 的色坐标仅发生微小的变动, 其在 CIE 色度图中位置仍处于纯白点附近。这是由于当 Ce:YAG 单晶片达到一定厚度后, 蓝光出射量与蓝光产生量之间的比例将保持稳定, 驱动电源的变化仅使其发光亮度发生改变。这也显示出 Ce:YAG 单晶作为白光 LED 荧光材料在发光色度方面较好的稳定性和可靠性。单晶白光 LED 器件的亮度及光视效能与驱动电压的关系如图 8 所示, 白光 LED 试样的

亮度随驱动电压的升高而不断增强,而光视效能与电压的关系无特定规律。试样的光视效能在电压为 2.85 V 时达到最大值 6.5 lm/W。

表 2 Ce:YAG 单晶白光 LED 的 CIE 色坐标与驱动电压关系

Table 2 Relation between CIE color coordinates and driving voltage for Ce:YAG single crystal white LED

Voltage /V	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0
Color coordinate x	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.30
Color coordinate y	0.33	0.33	0.32	0.32	0.33	0.31

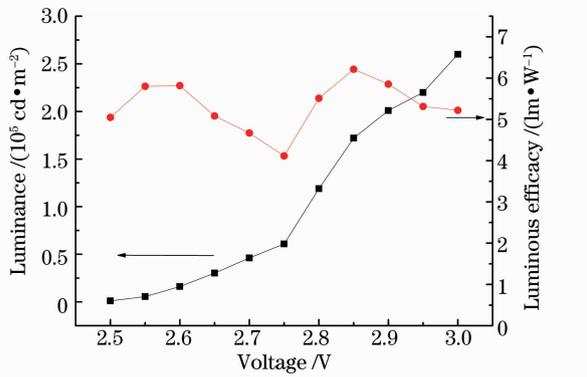


图 8 不同驱动电压下的 Ce:YAG 单晶白光 LED 亮度及光视效能

Fig. 8 Luminance and luminous efficacy of Ce:YAG single crystal white LED under different voltages

图9显示了采用 0.6 mm 厚 Ce:YAG 单晶片的白光 LED 器件及采用 Ce:YAG 荧光粉的商业白光 LED 经归一化后的荧光光谱。由图 9 可见,采用 Ce:YAG 单晶片的 LED 器件,其发射峰形状与商业白光 LED 的十分相近,仅蓝光发射峰的位置有所不同。这是由于该商业白光 LED 采用了 InGaN 蓝光芯片,其发射峰位于 460 nm。图 10 为该白光 LED 器件的实际发光效果照片。可见该白光 LED 器件中 Ce:YAG 单晶片受激所发出的黄绿光,在与 GaN 芯片透射出的蓝光混合后形成明亮的白光,证明将

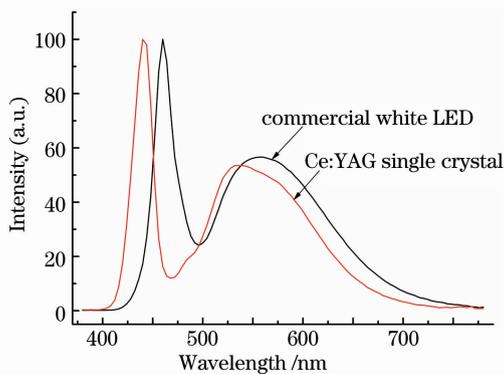


图9 Ce:YAG 单晶白光 LED 及商业白光 LED 的荧光光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of Ce:YAG single crystal white LED and commercial white LED

Ce:YAG 单晶与 GaN 芯片复合可以产生高质量的白光。

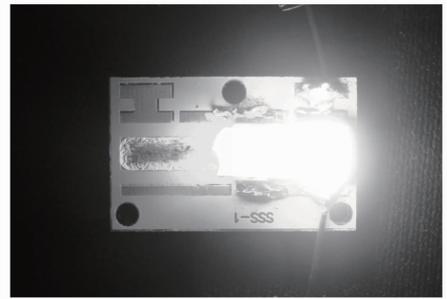


图 10 Ce:YAG 单晶白光 LED 实际发光效果照片
Fig. 10 Picture of white light emission from Ce:YAG single crystal white LED

4 结 论

以 Ce:YAG 单晶取代传统 Ce:YAG 荧光粉,在不用任何有机粘结剂的条件下制成白光 LED。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。研究表明,Ce:YAG 单晶荧光材料可被发射波长为 450 nm 左右的 GaN 蓝光芯片有效激发,产生的黄绿色宽化发射峰位于 480~700 nm,并且蓝光与黄绿光之间的相对强度可通过改变 Ce:YAG 单晶片的厚度进行调节。随着 Ce:YAG 单晶厚度的减小,样品的色坐标由黄光区域向蓝光区域移动,当单晶片厚度为 0.6 mm 时可获得近乎理想的纯白发射光。样品的亮度、光视效能和色温均随单晶片厚度的减小而增加,在 2.5 V 电压驱动下,样品亮度最高可达 1230 cd/m²,与商业白光 LED 相当。Ce:YAG 单晶作为白光 LED 荧光材料在发光色度方面有良好的稳定性,其色坐标基本不受驱动电压变化的影响。样品的亮度随电压的升高而增强,当电压为 2.85 V 时,光视效能最大,达到 6.5 lm/W。所有结果证明以 Ce:YAG 单晶与 GaN 芯片复合发光并对 Ce:YAG 单晶厚度进行微调的方式可实现较高质量的白光发射,为设计新型白光 LED 提供了参考。

致谢 感谢中国科学院上海硅酸盐研究所提供 Ce:YAG 单晶,上海半导体照明工程技术研究中心提供 GaN 芯片及商业白光 LED。

参 考 文 献

- 1 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli *et al.*. Luminescence properties of the $Y_{3x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}:Ce^{3+}$ 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 $Y_{3x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}:Ce^{3+}$ 荧光粉发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 2 E. F. Schubert, J. K. Kim. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, **308**(5726): 1274~1278
- 3 Yin Luqiao, Yang Weiqiao, Li Shuzhi *et al.*. Dynamic color temperature white lighting source based on red green and blue light emitting diode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(5): 0523004
殷录桥,杨卫桥,李抒智等. 基于三基色的动态色温白光发光二极管照明光源[J]. 光学学报, 2011, **31**(5): 0523004
- 4 Wang Weisheng, Jiang Wei, Dou Xiaoming. A LED light unit for the projector [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(6): 855~859
王蔚生,姜 维,窦晓鸣. 用于投影机的发光二极管照明单元[J]. 光学学报, 2005, **25**(6): 855~859
- 5 Wu Haibin, He Sumei, Wang Changling. Experimental research on the mechanism of causing fast luminous attenuation of white lamp-LED [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(5): 1363~1367
吴海彬,何素梅,王昌玲. 导致单管型白光发光二极管快速光衰的实验研究[J]. 光学学报, 2009, **29**(5): 1363~1367
- 6 Qian Keyuan, Hu Fei, Wu Yinghui *et al.*. Packaging technique of high-power white LED [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2005, **26**(2): 118~120
钱可元,胡 飞,吴颖慧等. 大功率白光 LED 封装技术的研究[J]. 半导体光电, 2005, **26**(2): 118~120
- 7 Y. Zhu, N. Narendran. Optimizing the performance of remote phosphor LEDs [J]. *J. Light & Vis. Env.*, 2008, **32**(2): 115~119
- 8 S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka *et al.*. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED [J]. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(5): 688~691
- 9 S. Fujita, A. Sakamoto, S. Tanabe. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED [J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum electron.*, 2008, **14**(5): 1387~1391
- 10 E. Mihokova, M. Nikl, J. A. Mares *et al.*. Luminescence and scintillation properties of YAG:Ce single crystal and optical ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2007, **126**(1): 77~80
- 11 E. Zych, C. Brecher, J. Glodo. Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**(8): 1947~1958
- 12 大田登. 色彩工学[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1998. 102

栏目编辑:韩 峰