

LED 白光源用 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 光纤制备与特性*

叶林华, 周小芬, 宋丽, 李刚, 刘相芳

(浙江大学 理学院 物理系, 杭州 310027)

摘要:采用激光加热基座法制备 LED 白光源用 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤荧光材料, 对所制备材料的荧光光学特性进行了实验分析结果表明, 在 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺发光过程中, Pr^{3+} 离子的发光可以通过 Ce^{3+} 敏化作用使得其 610 nm 谱线荧光强度得到有效增强; 利用所制备 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤荧光材料与蓝色 LED 合成产生高效 LED 光纤白光源, 光源的色坐标为 ($x=0.322, y=0.335$), 显色指数 84.3, 表明光源品质良好, 有望用于未来高效大功率光纤白光源。

关键词:白光源; 单晶光纤; 荧光材料; $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$; 敏化

中图分类号: TN212

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)08-2059-4

0 引言

白光 LED 具有高效节能、绿色环保、无污染、寿命长等优点, 有望取代荧光灯和白炽灯, 成为新一代照明光源^[1-3]. 实现白光 LED 有多种方法, 由于操作简单及蓝光转换效率高, 采用 InGaN 蓝光 LED 芯片涂覆发黄光的 $\text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 荧光粉已成为目前白光 LED 制作的主导方案^[4-7], 这种方法由于其光谱中仅含黄、蓝这两种颜色, 红光部分偏少, 所以存在色温偏高、显色指数偏低等问题. 在 $\text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 荧光粉中添加发红光的 Eu^{3+} 和 Pr^{3+} 等稀土荧光离子可以有效提高荧光粉中的红光成份, 从而提高白光 LED 的显色指数^[8-9]. 但是荧光粉由于存在较大的散射损耗, 因此激发光泵浦深度和荧光总体效率等都受到一定限制, Shunsuke Fujita 等人采用在玻璃中嵌入 $\text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 晶体颗粒的方法制备透明荧光材料以减少泵浦损耗^[10-11], 但是由于 $\text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 晶体晶格与玻璃的结构不完全相容, 仍存在较大损耗.

本文采用激光加热基座(以下简称 LHPG)法制备白光源用 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤, 由于 $\text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤既具有晶体的光学特性又有光波导聚光的优点, 因此可以有效提高白光源蓝光泵浦效率和荧光收集效率, 同时通过在 $\text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 中共掺 Pr^{3+} 离子有效增加输出白光源中的红光成份, 获得显色指数等性能良好的光纤白光源.

1 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤荧光材料制备

$\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤的制备过程如下:

用分析天平按比称取高纯 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 CeO_2 及 Pr_2O_3 粉末, 使得其中 Ce^{3+} 离子混合掺杂浓度为 0.5 at. %, Pr^{3+} 离子掺杂浓度为 2 at. %. 在干净的环境中将粉末置于玛瑙槽中并加入酒精, 充分研磨使其均匀混合干燥后在 15~20 MPa 下压制成 1 mm×1 mm×50 mm 的粉末棒. 该粉末棒经高温烧结后作为源棒, 选取一小段纯 YAG 单晶光纤作为籽晶, 图 1 用 LHPG 法进行生长, 获得掺杂浓度接近原配比的 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤. 图 2 为用 LHPG 法生长制备的白光源用 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 离子共掺 YAG 单晶光纤, 实验同时制备了 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 单掺 YAG 单晶光纤用于对比分析.

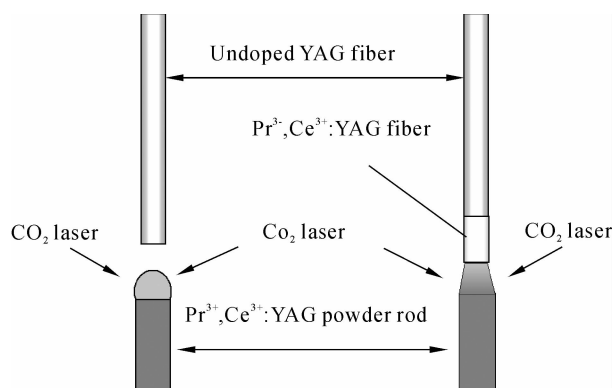


图 1 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 共掺 YAG 单晶光纤制备
Fig. 1 Growth of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions codoped YAG fiber

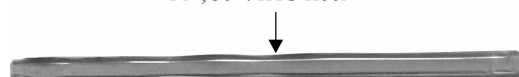


图 2 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 共掺 YAG 单晶光纤
Fig. 2 Pr^{3+} and Ce^{3+} ions codoped YAG fiber

2 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺 YAG 单晶光纤荧光特性

图 3(a)是掺杂浓度为 0.5 at. % $\text{Ce}^{3+} : \text{YAG}$ 单晶光纤荧光材料在 465 nm 蓝光 LED 激励下的荧

*浙江省自然科学基金(Y407199)和浙江大学现代光学仪器国家重点实验室开放课题(LMOI-0504)资助
Tel:0571-87952817 Email:phyylh@hzenc.com
收稿日期:2008-11-05 修回日期:2009-01-16

光谱,可见在中心波长为 550 nm 附近存在宽带强荧光辐射.图 3(b)是掺杂浓度为 2 at. % Pr^{3+} :YAG 单晶光纤荧光材料在 465 nm 蓝光 LED 激励下的荧光光谱,可见在 610 nm 附近存在一较强荧光峰,同时还可以看到在 486.4 nm,565 nm 和 637.2 nm 附近存在三个较弱的谱线.图 3(c)是掺杂浓度分别为 2 at. % Pr^{3+} 和 0.5 at. % Ce^{3+} 共掺 YAG 单晶光纤材料在 465 nm 蓝光 LED 激励下荧光光谱,在 Ce^{3+} 离子宽带辐射谱上叠加了 Pr^{3+} 离子的特征辐射.光谱测试同时发现,对照单掺 Pr^{3+} :YAG 单晶光纤材料荧光辐射强度, Pr^{3+} 离子和 Ce^{3+} 离子共掺 YAG 其 610 nm 荧光峰强度明显增强,这是因为在发光过程中, Pr^{3+} 离子除本身吸收蓝光发光外, Ce^{3+} 离子通过敏化作用还将一部分能量传递给 Pr^{3+} 发光,从而有效增强了 Pr^{3+} 离子荧光强度.

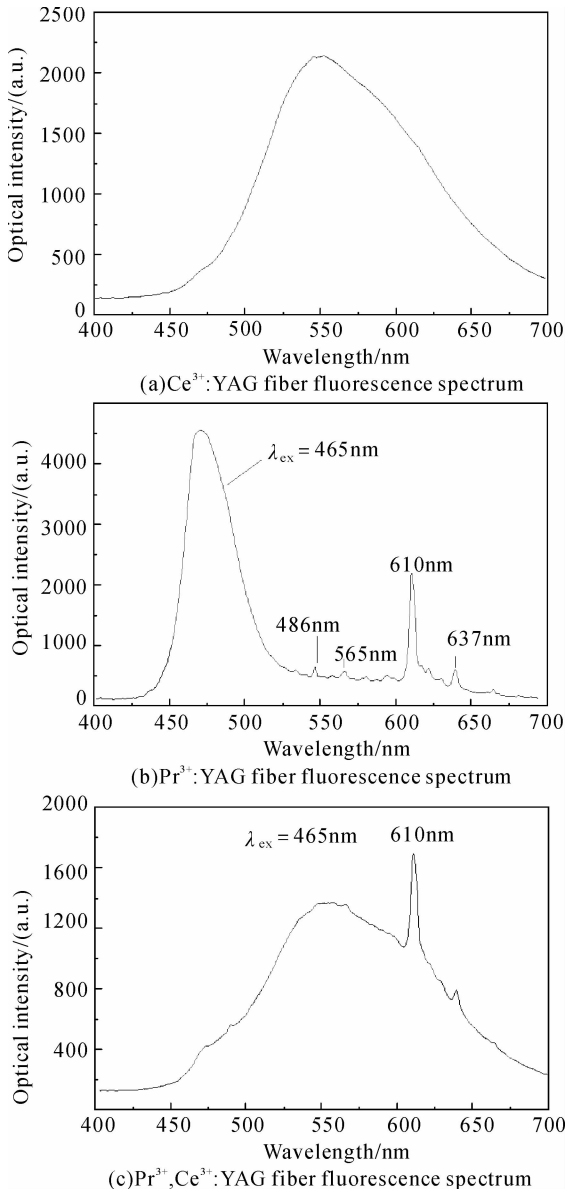


图 3 465 nm LED 激励下 $\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$:YAG 和 $\text{Pr}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ YAG 光纤荧光谱

Fig. 3 $\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$:YAG and $\text{Pr}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ YAGF fiber fluorescence spectrum under 465 nm

对于在发光过程中, Ce^{3+} 通过敏化作用将一部分能量传递给 Pr^{3+} 可以用能级结构图 4 进行分析^[12], Ce^{3+} 吸收 465 nm 激发光跃迁到 5d 最低能级,当其跃迁到基态 $^3\text{F}_{7/2}$ 和 $^3\text{F}_{5/2}$ 时,通过辐射跃迁转移了一部分能量给 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2$ 能级,而从 $^1\text{D}_2$ 能级跃迁到 $^3\text{H}_4$ 时产生 610.1 nm 的红光;另外 5d 还可以通过无辐射跃迁把能量传递给 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0$ 能级,当其跃迁回 $^3\text{H}_4$ 、 $^3\text{H}_5$ 和 $^3\text{H}_6$ 时分别产生峰值为 486.4 nm、565 nm 及 637.21 nm 的荧光.由于在 YAG 晶体场中 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 对 486.4 nm 处的荧光存在自吸收作用,所以荧光相对较弱.对照 Pr^{3+} :YAG 的荧光光谱可知, Pr^{3+} 离子 610.1 nm 处的发光有一部分也可通过 Pr^{3+} 本身吸收 465 nm 的蓝光获得.当 Pr^{3+} 发出的红光、 Ce^{3+} 发出的黄光和剩余的泵浦蓝光混合后即可得到白光.

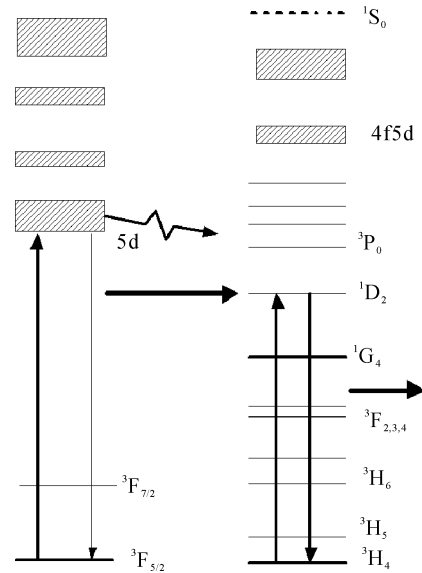


图 4 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 能级及其能量传递

Fig. 4 Energy-level diagram and transfer pathways of Ce^{3+} and Pr^{3+} codoped YAG

3 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺 YAG 单晶光纤白光光源性能

Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺 YAG 单晶光纤白光光源由大功率蓝色 LED、 $\text{Pr}^{3+},\text{Ce}^{3+}$:YAG 荧光光纤组成.将超高亮蓝色 LED 输出光直接耦合到白光光源用荧光光纤材料合成白光,通过光纤光谱仪测量输出白光光谱、色温及色坐标等.图 5 为光纤光谱仪测量的输出白光光源光谱分布,从图中可见输出光谱主要由三部分组成,即剩余蓝色 LED 泵浦光, Ce^{3+} 离子宽带荧光辐射和 Pr^{3+} 离子 610 nm 荧光辐射峰.同时可以通过控制荧光光纤长度,使得输出白光光源色性能达到最佳.

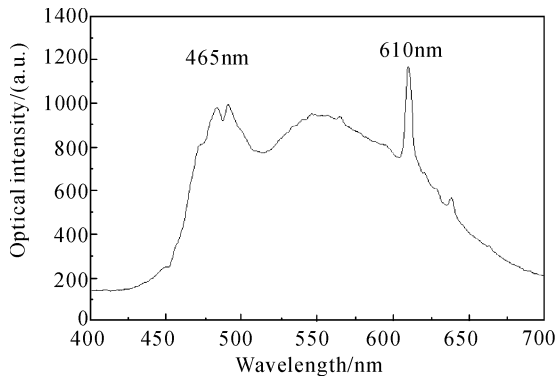


图5 Pr^{3+} , Ce^{3+} :YAG单晶光纤白光源合成光谱
Fig. 5 Pr^{3+} , Ce^{3+} :YAG fiber white light spectrum

实验测得 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺YAG单晶光纤白光光源色温5818 K,色坐标 $x=0.322$, $y=0.335$,与白光中心($x=0.333$, $y=0.333$)接近,显色指数为84.3,结果表明通过 Pr^{3+} 离子的共掺输出白光光源的品质有了明显改善.同时由于 Pr^{3+} , Ce^{3+} :YAG单晶光纤荧光材料波导特性,因此这种结构非常有望应用于未来大功率蓝光LED泵浦下合成输出光纤白光光源.

4 结论

采用LHPG法制备白光源用 Pr^{3+} , Ce^{3+} :YAG单晶光纤荧光材料;在 Pr^{3+} 和 Ce^{3+} 共掺后的发光过程中, Pr^{3+} 离子的发光一部分通过吸收465 nm的蓝光获得,另一方面也可通过 Ce^{3+} 敏化作用使得其610 nm谱线荧光强度得到有效增强,得到显色性能良好的光纤白光源,同时由于单晶光纤材料的晶体光学特性和波导特性,使得这种光纤白光源结构非常有望用于未来大功率光纤白光源.

参考文献

- [1] MA Chun-lei, BAO Chao. Study on measurement method of thermal performances for high power LED and its applications [J]. *Acta photonica Sinica*, 2005, **34**(12):1803-1806.
马春雷,鲍超.高功率LED热特性测试方法研究与应用[J].光子学报,2005,**34**(12):1803-1806.
- [2] ZHAO Hua-long, LIANG Zhi-yi, SHI Xing-chun, et al. The design of LED using in optical projector[J]. *Acta Photonica*

Sinica, 2007, **36**(2):244-246.

赵华龙,梁志毅,石兴春,等.利用LED的投影系统光源设计[J].光子学报,2007,**36**(2):244-246.

- [3] SHEN Mo, LI Hai-feng, LU Wei, et al. The Method of reflective fly eye lens design for LED illuminating projection system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(2):324-327.
沈默,李海峰,陆巍,等.用于LED照明的反射型复眼设计方法[J].光子学报,2006,**35**(1):93-95.
- [4] LU C H, JAGANNATHAN R. Cerium-ion-doped yttrium aluminum garnet nanophosphors prepared through sol-gel pyrolysis for luminescent lighting[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(13):3608-3610.
- [5] KOTTAISAMY M, THIYAGARAKAM P, MISHRA J, et al. Color tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphor and their blend for white LEDs[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008(43):1657-1663.
- [6] LEEZ S H, SEO S Y. Optimization of yttrium aluminum garnet: Ce^{3+} phosphors for white light-emitting diodes by combinatorial chemistry method[J]. *J of The Electrochemical Society*, 2002, **149**: J85-J88.
- [7] JOUNG P K, K C H, Park S H R, et al. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(10):1647-1649.
- [8] YU Ru-ijin, WANG Jing, ZHANG Jian-hui, et al. Luminescence properties of Eu^{2+} -and Ce^{3+} -doped CaAl_2S_4 and application in white LEDs [J]. *Journal of Solid State Chem*, 2008(181):658-663.
- [9] LEE S H, SEO S Y, SOHNB K S, et al. Optimization of $(\text{Gd}_2, \text{Al})\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ red phosphors for displays and YAG:Ce phosphors for White LEDs by combinatorial chemistry [C]. *SPIE*, 2001:4445-4450.
- [10] FUJITA, YOSHIHARAA S, SAKAMOTOA A, et al. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development[C]. *SPIE*, 2005, 5941:594111-1-7.
- [11] TANABE S, FUJITAB S, YOSHIHARAB S. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II): Luminescence characteristics[C]. *SPIE*, 2005, 5941: 594112-1-6.
- [12] JANG H S, IM W B, LEE D C, et al. Enhancement of red spectral emission intensity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs. [J]. *Lumi*, 2007, **126**(2): 371-377.

Growth and Characteristics of Pr^{3+} and Ce^{3+} ions doped YAG Crystal Fiber for White LED

YE Lin-hua, ZHOU Xiao-fen, SONG LI, Li Gang, LIU Xiang-fang
(Physics Department, College of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Pr^{3+} , Ce^{3+} : YAG crystal fibers were grown by laser heated pedestal growth method as the white LED materials. The Luminescence properties of the materials was investigated, and the results show that in Ce^{3+} ions and Pr^{3+} ions codoped fluorescence emission process the Pr^{3+} ions 610 nm fluorescence intensity can be increased by Ce^{3+} ions sensitization. High efficient white LED was gotten by combined Blue LED and grown Pr^{3+} , Ce^{3+} : YAG crystal fiber. The white LED was improved with the CIE color coordinates ($x=0.322$, $y=0.335$) and 84.3 of the CRI. It can be used for high efficient power white LED in future.

Key words: White LED; Single crystal optical fiber; Luminescence materials; Pr^{3+} , Ce^{3+} : YAG; Sensitization



YE Lin-hua received the Ph. D. degree in 2006 from Zhejiang University. He is now an associate professor at Physics Department, Zhejiang University. His main research focuses on single crystal optical fibers and its applications.