

文章编号:1004-4213(2011)06-0907-5

白光 LED 用新型 Ce,Pr 掺杂的 YAG 单晶荧光材料的光谱性能研究

华伟¹, 向卫东¹, 董永军², 梁晓娟¹, 杨帆¹, 金怀东¹, 梁续², 吕春燕³

(1 温州大学 化学与材料工程学院, 浙江 温州 325035)

(2 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(3 湖州师范学院 化学系, 浙江 湖州 313000)

摘 要: 为了改善白光 LED 用荧光材料效率低、均匀性差、光衰大、寿命短及物化性能差等不足, 本文采用单晶荧光材料取代荧光粉来制备白光 LED, 并对白光 LED 用新型 YAG 单晶荧光材料的制备和光谱性能进行了研究. 采用提拉法生长了白光 LED 用 Ce:YAG 及 Pr,Ce:YAG 晶体, 并通过吸收光谱, 激发、发射光谱对晶体材料的光谱特性进行表征. 研究表明, Ce:YAG 单晶荧光材料可以被发射波长 460 nm 左右的蓝光芯片有效激发, 产生一个范围为 480~650 nm 宽峰发射. 通过 Pr³⁺, Ce³⁺ 离子共掺杂可以有效补偿 Ce³⁺ 离子单掺杂 YAG 荧光材料发光中的红色发光成分.

关键词: 荧光材料; 单晶; 光谱; Ce:YAG; 共掺杂; 白光 LED

中图分类号: O437

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20114006.0907

0 引言

LED 具有固体化、体积小、发热量低、耗电量小、寿命长、反应速度快和环保等优点^[1-3], 被广泛应用于通用照明和背光源等领域. 在白光 LED 器件的制备过程中, 荧光材料是一项非常重要的关键技术. 荧光材料的性能直接决定着白光 LED 的发光效率、转换效率、色坐标、色温及显色性等性能. 目前, 白光 LED 荧光材料主要以荧光粉为主体, 商品化白光 LED 产品以蓝光芯片与荧光粉组合产生白光为发展主流. 然而, 面向大功率白光 LED 照明的荧光粉材料却存在如下问题: 1) 荧光粉激发效率和光转换效率低; 2) 荧光粉颗粒及分散的均匀性很难得到有效彻底地解决; 3) 荧光粉缺失红色发光成分, 很难制备低色温、高显色指数的白光 LED; 4) 荧光粉光衰大, 白光 LED 寿命短; 5) 荧光粉物化性能差, 不适应大功率 LED 发展需求; 6) 荧光粉专利技术被国外垄断. 因此, 研究能满足下一代大功率白光 LED 器件所需的高效荧光材料, 如玻璃陶瓷、透明陶瓷^[4-7]、单晶材料等, 提升荧光材料的性能具有极其重要的实

际应用前景和科学意义.

本文提出采用单晶荧光材料替代荧光粉的方法来制备白光 LED, 以此来提高白光 LED 的性能. 相对于荧光粉而言, 单晶荧光材料具有其独特的优点: 1) 激发发射效率高; 2) 稀土发光离子分布均匀一致; 3) 物化性能稳定、寿命长、热导率高, 可应用于高功率白光 LED; 4) 可实现增加红色发光成分和调谐发光波段. 因此, 采用单晶荧光材料取代传统的荧光粉来制备白光 LED 具有光明的应用前景.

本文采用提拉法生长了 Ce:YAG 和 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料, 并研究了 Ce:YAG 和 Pr,Ce:YAG 单晶体的光谱特性, 以待为进一步提高白光 LED 的性能奠定基础.

1 实验

晶体生长采用中频感应提拉法, 先将高纯氧化钇 (99.999%)、氧化铝 (99.999%)、氧化铈 (99.999%) 粉末在空气中适当预干燥, 然后按 $(\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 $(\text{Ce}_x, \text{Pr}_y\text{Y}_{1-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x=y=0.01$) 的化学计量比严格称量, 将粉末混合均匀

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60708021)、上海基础研究重点项目 (No. 09JC1414900)、上海光技术专项 (No. 09DZ1142002)、上海光技术专项 (No. 10DZ1140400)、温州科技计划项目 (No. G20090082)、浙江省科技厅重大科技专项国际科技合作项目 (No. 2008C14088) 和浙江省自然科学基金重点基金 (No. Z4110347) 资助

第一作者: 华伟 (1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为白光 LED 用荧光材料. Email: janghua_1@yahoo.com.cn

导师 (通讯作者): 向卫东 (1962-), 男, 教授, 主要研究方向为先进光电材料以及非线性光学材料. Email: weidongxiang@yahoo.com.cn

收稿日期: 2010-12-16; **修回日期:** 2011-02-21

后压成直径略小于坩埚内径的块体,在 1 200 °C 恒温预烧 10 h 后装入铌坩埚中开始生长晶体. 晶转速率 12~20 r/min,生长速率 1~2.5 mm/h. 测试样品是从不同晶体的相同部位切割、抛光后得到,尺寸为 $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$.

吸收光谱测试采用 Perkin Elmer 的 lambda950 分光光谱仪. 光致激发和发射光谱测试采用日本 JASCO 公司的 FP6500/6600 光谱仪,激发光源为 150 W Xe 灯,探测波长范围为 200~750 nm,电光源测试采用上海半导体照明工程技术研究中心的远方 PMS-50 系统,扫描范围 380~800 nm,扫描间隔 5 nm.

2 结果与讨论

2.1 Ce:YAG 单晶荧光材料的光谱性能

2.1.1 Ce:YAG 单晶荧光材料的吸收光谱

为了验证单晶荧光材料能否与蓝光芯片的发光波长(中心发光波长 460 nm)相互匹配,本文测试了 Ce:YAG 单晶荧光材料的吸收光谱,如图 1. 可以看到图中在 200~500 nm 范围内 3 个明显的吸收峰,分别位于 223 nm、340 nm、460 nm 处. 这些吸收峰均对应于 Ce^{3+} 离子从 4f 基态到 5d 激发态的能级之间的跃迁^[10]. 其中最强的吸收峰中心位于 460 nm 处,这与蓝光芯片的发光中心相匹配,这说明 Ce:YAG 单晶荧光材料能够有效的吸收蓝光 LED 芯片发射的蓝光.

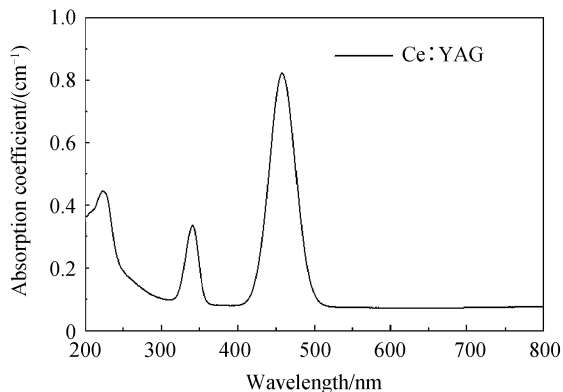


图 1 Ce:YAG 单晶荧光材料的吸收光谱

Fig. 1 The absorption spectrum of Ce:YAG single crystal

2.1.2 Ce:YAG 单晶荧光材料的激发和发射光谱

本文进一步研究了 Ce:YAG 单晶荧光材料的激发和发射光谱. 由于 Ce:YAG 单晶荧光材料对 460 nm 为中心的蓝光有强烈的吸收,以波长为 460 nm 的单色光为激发光源测试了 Ce:YAG 单晶荧光材料的发射光谱以及相对应的激发光谱,如图 2.

从图 2 中可以观察到,发射光谱是一个发光中心位于 528 nm 处的宽峰发射谱,属于黄绿光区,主

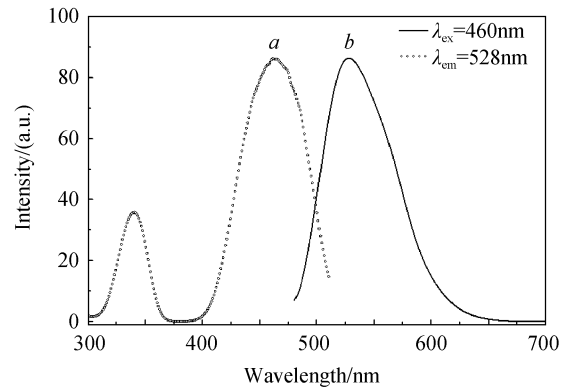


图 2 Ce:YAG 单晶荧光材料的激发和发射光谱

Fig. 2 The excitation and emission spectra of Ce:YAG single crystal

要对应于 Ce^{3+} 离子的 5d→4f 电子跃迁所发射的光,属于 Ce^{3+} 离子的特征发射. 以 528 nm 为监测波长测试了 Ce:YAG 单晶荧光材料的激发光谱. 从激发图谱上可以看到,激发光谱有两个明显的宽激发峰,中心分别位于 340 nm 和 461 nm 处,是 Ce^{3+} 离子 4f 能级到 5d 能级电子跃迁产生的吸收,它们分别对应于 Ce^{3+} 离子的 $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ 和 $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$ 的跃迁^[8].

由于最强激发峰和最强发射峰均与最低 5d 态能级相关,而激发态 5d 电子的径向波函数可以很好地扩展到 $5s^2 5p^6$ 闭壳层之外,其能级受外场的影响较大,因此,激发和发射光谱均表现为宽峰^[9].

2.2 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的光谱性能

从 Ce:YAG 单晶荧光材料的发射图谱中还可以发现,其发射中心位于 528 nm 处,发射波长缺少红色成分. 以这种荧光材料制备的白光 LED 所发射的白光主要由发光中心分别位于 460 nm 和 528 nm 处的蓝光和黄绿光混合生成. 由于缺少红光成分,这必将导致所发射的白光的显色指数偏低,色温高. 为了改善这种情况,本文希望通过增加荧光材料中的红色发光成分来提高显色指数,降低色温. 考虑到 Pr^{3+} 离子有丰富的红光发射^[10],本文希望通过 Pr,Ce 稀土离子的共掺杂来增加荧光材料中的红色发光成分.

2.2.1 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的吸收光谱

由于 Pr^{3+} 离子添加使得 Ce^{3+} 离子发光中心周围的晶体场发生了一定的变化,为了验证 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料能否与蓝光芯片的发光波长(中心发光波长 460 nm)相互匹配,测试了 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的吸收光谱,如图 3.

从图 3 中可以看到由于 Pr^{3+} 离子的添加,吸收光谱中在 238 nm、288 nm 处出现了两个强烈的窄吸收峰,它们对应于 Pr^{3+} 离子的 $4f^2(^3H_4) \rightarrow 4f5d$ 跃

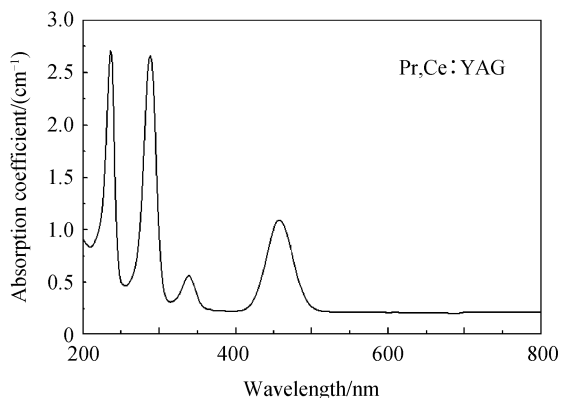


图3 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的吸收光谱
Fig. 3 The absorption spectra of Pr,Ce:YAG single crystal

迁^[11],同时在 340 nm、460 nm 处还存在两个 Ce:YAG 的特征宽吸收峰. 由于 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料在 460 nm 处依然存在强的吸收,能够有效吸收蓝光芯片发射的蓝光,所以,其荧光材料仍然能与蓝光芯片相匹配.

2.2.2 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的激发和发射光谱

本文同样以 460 nm 波长的单色光为激发光源,测试了 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的发射光谱及相对应的激发光谱,如图 4.

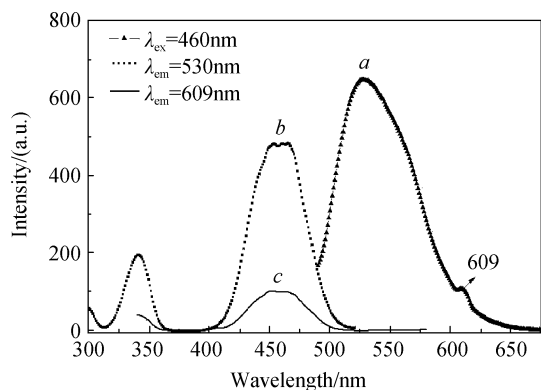


图4 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的激发和发射光谱
Fig. 4 The excitation and emission spectra of Pr,Ce:YAG single crystal

图 4 中谱线 *a* 是 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料用波长为 460 nm 的蓝光激发的发射光谱. 从谱线 *a* 上可以看到主发射峰是中心位于 528 nm 处的 Ce³⁺ 离子的特征宽带发射峰,而在 609 nm 处还存在一个弱的发射峰,它属于 Pr³⁺ 离子的发射峰,对应于 Pr³⁺ 离子的 ¹D₂→³H₄ 能级间的电子跃迁^[12].

谱线 *b* 和 *c* 分别是以 528 nm 和 609 nm 为监测波长所测的激发光谱. 从谱线 *b* 上可以看到,监测波长为 528 nm 时,发射光谱是强的 Ce³⁺ 离子的特征宽带激发峰,分别位于 340 nm 和 460 nm 处,对应于 Ce³⁺ 离子的 4f→5d 能级跃迁. 监测波长为

609 nm 时,发射光谱依然是中心位于 460 nm 处的强度较弱的宽带激发峰,也是属于 Ce³⁺ 离子的特征激发峰. 由于 460 nm 的单色光不能直接激发 Pr³⁺ 离子,所以 609 nm 处的 Pr³⁺ 离子的发光应该是来自于 Ce³⁺ 离子的能量传递. 即,蓝光激发 Ce³⁺ 后,处于激发态的 Ce³⁺ 离子再将能量传递给 Pr³⁺ 离子,使得 Pr³⁺ 离子能发出红光^[12-14].

2.2.3 Pr³⁺,Ce³⁺ 离子的能谱图

图 5 是 Pr³⁺,Ce³⁺ 离子的能谱图^[13]. 三价铈离子具有 4f¹ 基态电子结构,产生两个基态谱项 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2},而自由离子 4f⁰5d¹ 激发态中的 5d¹ 电子产生 2D 谱项,并且由于自旋偶合而分裂为 ²D_{3/2} 和 ²D_{5/2} 两个光谱支项^[12]. 当 460 nm 蓝光激发 Ce³⁺ 电子从 4f 基态跃迁到 5d 激发态后,大部分电子随即跃迁回基态并发射出黄绿光. 少部分电子从 Ce³⁺ 的 5d 能级通过辐射跃迁的形式将一部分能量传递到 Pr³⁺ 的 ¹D₂ 能级,另外,电子还能从 Ce³⁺ 的 5d 能级以非辐射跃迁的形式将一部分能量传递给 Pr³⁺ 离子的 ³P₀ 能级,最终跃迁到 ³H₄ 能级而发射出 609 nm 的红光^[12-13,15].

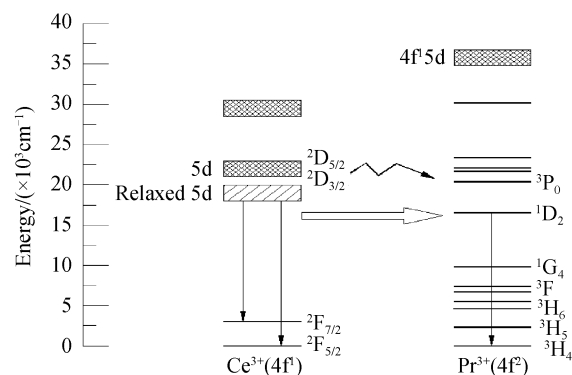


图5 Ce³⁺ 离子 Pr³⁺ 离子的能级图
Fig. 5 Schematic diagram energy level diagrams of Ce³⁺ and Pr³⁺ ions

2.2.4 Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的白光源性能

从发射图谱中可以看到有红光发射,但是红光强度比较弱. 为了验证这能否有效增加发射白光的红光成分,降低色温,本文测试了单晶荧光材料白光源的电光性能. Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料的白光源由大功率蓝光 LED,Pr,Ce:YAG 单晶荧光材料组成,将超亮蓝光 LED 输出光直接耦合到单晶荧光材料合成白光,通过光谱仪测量输出白光的光谱、色温、基色坐标等.

图 6 是用以 Pr,Ce:YAG 单晶为荧光材料的白光 LED 的电致发光光谱. 从图中可以观察到,其发射光主要有三部分组成,即剩余的蓝光 LED 泵浦光,Ce³⁺ 离子的宽带发射荧光和 Pr³⁺ 离子 609 nm 的红光发射,这一强烈的红光发射能够有效增加白

光中的红光成分,为进一步提高白光的显色指数,降低色温奠定基础.分别测试了厚度为 0.6 mm, 1.0 mm, 2.0 mm 的样品的相关参量,结果显示样品越薄其显色指数越高,色温越高,0.6 mm 厚的 PrCe : YAG 样品的显色指数最高,为 65.2,色温为 4 992 K,比相同厚度的 Ce : YAG 晶体的显色指数 62.7 稍高,对显色指数略有提高.由于大部分泵浦蓝光被吸收导致发射白光中蓝光成分不足,从而使全部样品的显色指数均偏低,这有待在后续的实验中进行改进.

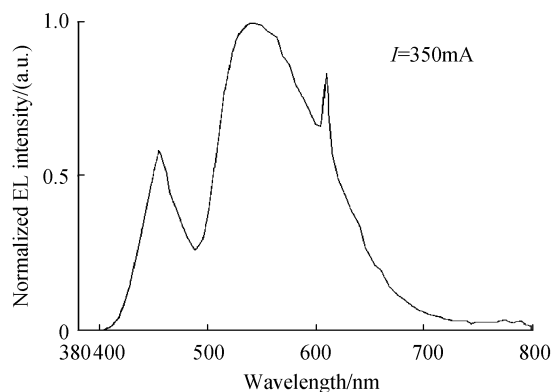


图 6 以 Pr,Ce : YAG 单晶荧光材料制备的白光 LED 的电致发光光谱

Fig. 6 Electroluminescence of white LED with Pr,Ce : YAG single crystal luminescence material

3 结论

本文采用提拉法生长出 Ce, YAG 和 Pr, Ce : YAG 晶体,通过测试晶体的吸收光谱和荧光光谱发现,Ce, YAG 和 Pr, Ce : YAG 单晶荧光材料在 460 nm 处均有较强的吸收;能被 460 nm 蓝光有效激发,这与蓝光 LED 芯片的发光波长相匹配.由于 Ce-Pr 之间存在能量的传递,所以,在波长为 460 nm 光源的激发下,相对于 Ce³⁺ 单掺杂的晶体而言,Pr³⁺, Ce³⁺ 离子双掺杂的晶体除了在 528 nm 处有较强的 Ce³⁺ 离子的特征发射峰外,在 609 nm 处还有一个的 Pr³⁺ 离子的特征发射峰,Pr³⁺ 离子发射的红光能够增加发射光谱中的红光成分,其显色指数比 Ce³⁺ 离子单掺杂晶体有所提高.另外由于泵浦蓝光的大量被吸收,使得白光 LED 发射的白光中蓝光成分不足,导致几组样品的显色指数均不够高.

参考文献

- [1] BANDO K, SAKANO K, NOGUCHI Y. Development of High-bright and pure-white LED Lamps [J]. *Journal of Light and Visual Environment*, 1998, **22**(1): 2-5.
- [2] EVANS D L. High-luminance LEDs replace incandescent lamps in new applications[C]. *SPIE*, 1997, **3002**: 142 - 153.
- [3] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart[J]. *Science*, 2005, **308**(5726): 1274-1278.
- [4] FUJITA S, SAKAMOTO A, TANABE S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED [J]. *IEEE Journal of Selected in Quantum Electronics*, 2005, **14**(5): 1387-1391.
- [5] FUJITA S, YOSHIHARA S, SAKAMOTO A, et al. YAG glass-ceramic phosphor for white LED [C]. *SPIE*, 2005, **5941**: 11-17.
- [6] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, et al. Preparation and optical properties of transparent Ce : YAG ceramics for high power white LED [C]. AA. Rare-Earth Related Material Processing and Functions, IUMRS-ICA 2008 Symposium: Materials science and engineering 1, 2009, 012031: 1-5.
- [7] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, et al. Properties of transparent Ce : YAG ceramic phosphors for white LED [J]. *Optical Materials*, 2011, **33**(5): 688-691.
- [8] WUISTER S F, de MELLO DONEGA C, MEIJERINK A. Efficient energy transfer between nanocrystalline YAG : Ce and TRITC [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**(8): 1633-1636.
- [9] LOU Tian-jun, WANG Tian-xi, GU Yong-qing, et al. Synthesis and characterization of YAG : Ce nanoparticle phosphors by the citrate decomposition [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36**(4): 931-934.
- 娄天军, 王天喜, 谷永庆, 等. YAG : Ce 荧光粉体的柠檬酸盐分解法制备和表征 [J]. *人工晶体学报*, 2007, **36**(4): 931-934.
- [10] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 96-97.
- [11] WISNIEWSKA M, WISNIEWSKI D, WOJTOWICZ A J, et al. Luminescence and scintillation properties of YAG : Pr [J]. *Nuclear Science*, 2002, **49**(3): 926-930.
- [12] JANG H S, IM W B, LEE D C, 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.
- [13] YANG H S, KIM Y S. 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] ZHANG Jia-hua, WANG Lei, JIN Ye, et al. Energy transfer in Y₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺, Pr³⁺ and CaMoO₄ : Sm³⁺, Eu³⁺ phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2011, **131**(3): 429-432.
- [15] YE Lin-hua, ZHOU Xiao-fen, SONG LI, et al. Growth and characteristics of Pr³⁺ and Ce³⁺ ions doped YAG crystal fiber for white LED [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(8): 2059-2061.
- 叶林华, 周小芬, 宋丽, 等. LED 白光光源用 Pr³⁺, Ce³⁺ : YAG 光纤制备与特性 [J]. *光子学报*, 2009, **38**(8): 2059-2061.

Spectra Characteristics of New Developed Ce, Pr doped YAG Phosphor for White-LED

HUA Wei¹, XIANG Wei-dong¹, DONG Yong-jun², LIANG Xiao-juan¹,
YANG Fan¹, JIN Huai-dong¹, LIANG Xu², LÜ Chun-yan³

(1 *College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035 China*)

(2 *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(3 *Department of Chemistry, Huzhou Teachers College, Huzhou, Zhejiang 313000, China*)

Abstract: In order to improve the shortages of the phosphor for white LED, including low efficiency, poor uniformity, large light decline, short life, and poor physical and chemical characteristics, etc., single crystals phosphor was studied as a substitute. Growth and spectra characteristics of Ce doped and Ce, Pr-codoped YAG single crystals phosphor used for white LED were investigated. Ce : YAG and Pr,Ce : YAG single crystals were grown by Czochralski method, and its luminescence properties were studied by means of absorption, emission and excitation spectra. Date analysis reveals that broad emission band ranging from 480~650nm, is produced with blue light excitation. It has been found that red light component of Ce : YAG phosphor, which is important to improve the color rendering index, can be efficiently compensated by Pr-codoping.

Key words: Phosphor; Single crystal; Spectrum; Ce : YAG; Co-doped; White LED