

文章编号: 1003-7837(2006)01-0008-04

# 白光 LED 用 YAG : Ce<sup>3+</sup> 荧光粉的性能研究

丁建红<sup>1,2</sup>, 李许波<sup>1,2</sup>, 倪海勇<sup>2</sup>, 黄朝辉<sup>2</sup>, 张震<sup>2</sup>

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东广州 510651)

**摘要:** 对高温固相法制备的不同发射主峰的钇铝石榴石(YAG : Ce<sup>3+</sup>)荧光粉, 进行了X射线衍射分析和光谱特性的测试, 研究表明, 激发光谱不随钇含量的变化而改变, 发射光谱的主峰随钇含量的增加有红移现象; 随着Ce<sup>3+</sup>含量的增大, YAG荧光粉的发光强度先升高后降低; 当Ce<sup>3+</sup>含量为0.06 mol时, 发光强度最高; Ce<sup>3+</sup>的含量不影响YAG荧光粉的发射光谱和激发光谱。

**关键词:** 发光粉; YAG : Ce<sup>3+</sup>; 发光性能

**中图分类号:** TF123.2 **文献标识码:** A

白光LED以高效、节能及环保等特点迅速进入汽车、个人通讯设备、LCD背光源和照明等领域, 具有良好的市场前景。在制备白光LED的主要方法中, 在蓝光LED芯片上涂敷黄色荧光粉产生白光的方法, 相对来说, 具有涂敷工艺简单、显色性好及蓝光LED芯片和黄色荧光粉(YAG)相对成熟等优点, 是目前制造白光LED最为广泛采用的方法。在20世纪70年代人们就已对YAG荧光粉进行了研究, 当时的主要应用领域是飞点扫描仪, 即利用Ce<sup>3+</sup>发光具有超短余辉的特点<sup>[1]</sup>。1996年7月29日日亚化学公司研究发现, 发黄光的钇铝石榴石荧光粉配合发光二极管产生的白光可用来照明。它是利用蓝光LED照射荧光物质以产生与蓝光互补的蓝光, 再利用透镜原理将互补的蓝光、黄光予以混合, 产生白光<sup>[2]</sup>。

目前, 商用的蓝光发光二极管主要是采用有机金属气相沉积法制成InGaN, 因此, 很难控制产生固定波长的蓝光。本文系统地研究了适合不同波长的蓝光芯片的YAG荧光粉的发光性能。

## 1 试验部分

### 1.1 YAG 荧光粉的制备

将高纯氧化钇(99.99%)、氧化铝(99.99%)、氧化铈(99.99%)按(Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>化学式称料, 再加入一定量的助熔剂, 混合约20 h, 然后用刚玉坩埚盛装, 在高温箱式炉内灼烧3 h, 经破碎、过筛, 最后放入N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>还原炉内在1300℃条件下还原3 h, 即得所需样品。

### 1.2 测试仪器

采用日本D/MX 2200型的X射线衍射仪进行结构鉴定, 其光源的靶材为铜靶。利用日立F-4500激发光谱仪分析荧光粉的激发光谱及发射光谱特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 (Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>) Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 粉末的发光性能

#### 2.1.1 粉末 X 射线衍射分析

利用高温固相反应法制备Ce<sup>3+</sup>含量不同的YAG荧光粉, Ce<sup>3+</sup>含量 $x$ 为0~0.3 mol。图1为不同量Ce取代Y的钇铝石榴石的X射线衍射图。与JCPDS9-310标准卡对照之后发现, 当铈含量 $x$ 为0时, YAG荧光粉具有单相的石榴石结构。随着铈含

收稿日期: 2005-12-27

作者简介: 丁建红(1979-), 女, 山西朔州人, 工程师, 在读硕士研究生。

量的增加,杂相出现(杂相用\*来表示),参照JCPDS43-1002卡确定杂相为CeO<sub>2</sub>的不纯物,分别为(111)及(220)衍射面。

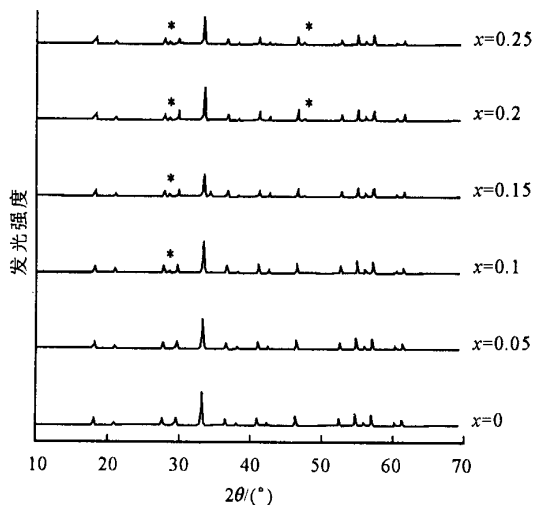


图1 (Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的XRD图

Fig.1 XRD patterns of (Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

### 2.1.2 铈含量对YAG荧光粉光谱的影响

铈取代钇的钇铝石榴石荧光粉的发射光谱与激发光谱如图2和图3所示。由图2可知,在发射波长530 nm处存在一宽谱带,这是由Ce<sup>3+</sup>的4f-5d电子跃迁产生的。由图3可看出,YAG:Ce<sup>3+</sup>荧光粉的激发光谱为双峰结构,在近紫外区激发波长340 nm处有一激发峰,在可见光区460 nm处有一最大激发峰。这是Ce<sup>3+</sup>的4f能级由于自旋耦合而劈裂为两个光谱支项2F<sub>7/2</sub>和2F<sub>5/2</sub>,其中2F<sub>5/2</sub>为基谱项,340 nm处的激发峰对应于2F<sub>5/2</sub>→5D的跃迁,460 nm处的激发峰属于2F<sub>7/2</sub>→5D的跃迁<sup>[3-4]</sup>。铈含量不同的YAG荧光粉的发射光谱和激发光谱的峰值和峰形不随铈含量的变化而改变。

### 2.1.3 铈含量对YAG荧光粉发光强度的影响

图4为在波长460 nm蓝光激发下,铈含量不同的YAG荧光粉的发射光谱。由图4可看出,YAG:Ce<sup>3+</sup>荧光粉发黄光,发光强度随铈含量的增加,先强后弱。当铈含量x为0.06 mol时,发光强度达到最大值,随后出现减弱趋势。这是因为在YAG:Ce<sup>3+</sup>荧光粉中Ce<sup>3+</sup>为激活中心,随铈含量的增加,发光中心的数量逐渐增加,发光强度增强。但当铈含量过大时,引起浓度淬灭,发光强度降低。

## 2.2 (Y<sub>2.94-y</sub>Gd<sub>y</sub>Ce<sub>0.06</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>粉末的发光性能

### 2.2.1 粉末的X射线衍射分析

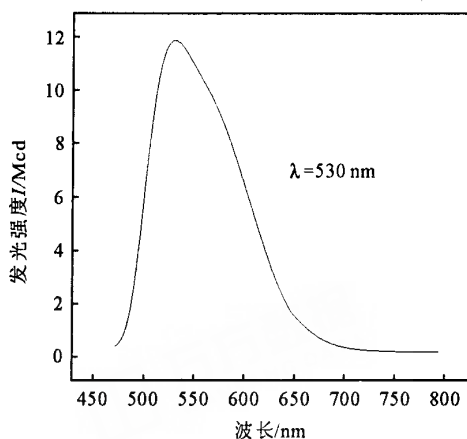


图2 (Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>发射光谱图

Fig.2 Emission spectra of (Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

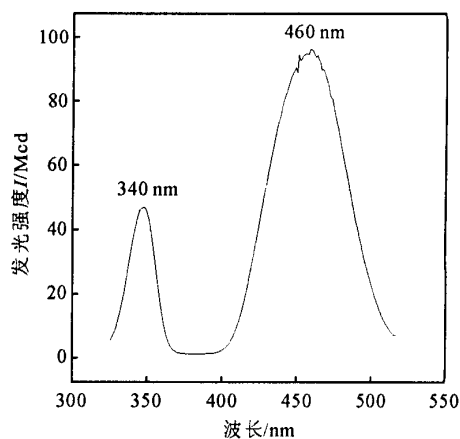


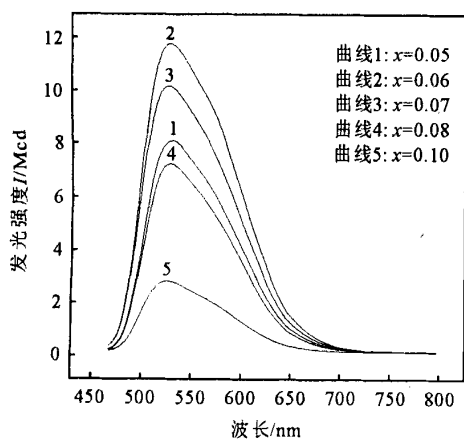
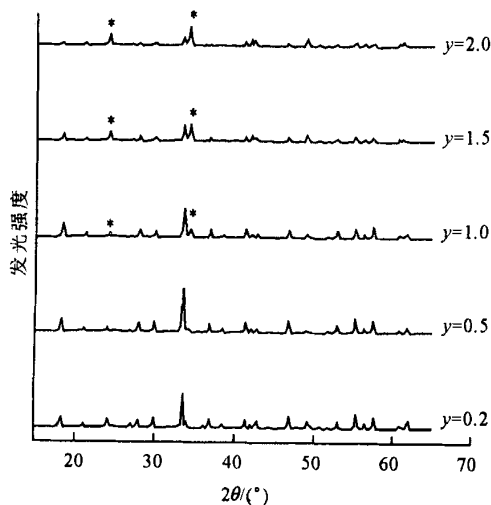
图3 (Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>激发光谱图

Fig.3 Excitation spectra of (Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

研究钆含量对YAG发射主峰的影响,以制备适应不同波长蓝光芯片的YAG粉。图5为钆含量不同的YAG粉的X射线衍射图。与JCPDS9-310标准卡对照发现,当钆含量y<1.0 mol时,无杂相出现,YAG荧光粉的结构仍接近原有的石榴石结构。但随着钆含量的增加,杂相也增加(用\*表示)。参照JCPDS30-15卡确定杂相为GdAlO<sub>3</sub>的不纯物。

### 2.2.2 钆含量对粉末光谱的影响

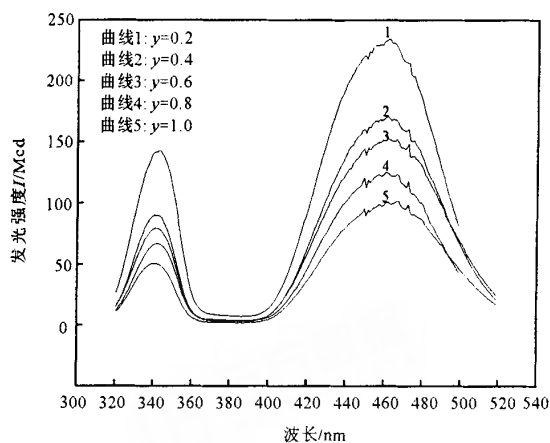
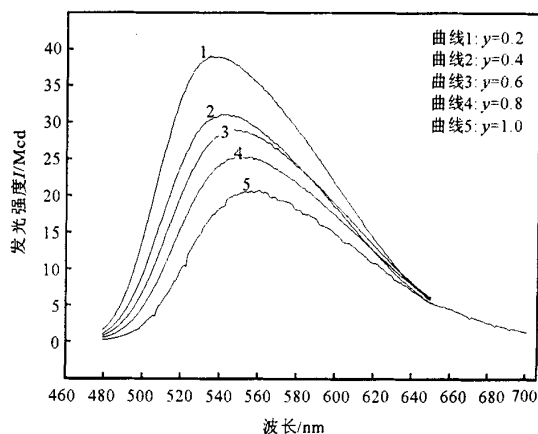
由上面的分析可知,钆含量的极限值为1.0 mol。分别取钆含量0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 mol,样品编号依次为1,2,3,4,5号。图6和图7分别是钆含量不同的YAG粉(Y<sub>2.94-y</sub>Gd<sub>y</sub>Ce<sub>0.06</sub>)Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>的激发光谱和发射光谱。由图6和图7可知,钆含量不同的YAG粉末的发射光谱和激发光谱的峰形不变,

图4  $\text{Ce}^{3+}$  含量不同的 YAG 粉末的发光强度曲线Fig.4  $\text{Ce}^{3+}$  concentrations dependence of the emission intensity图5  $(\text{Y}_{2.94-y}\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的 XRD 图Fig.5 XRD patterns of  $(\text{Y}_{2.94-y}\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 

但峰值发生变化. 激发光谱仍是由两个宽带构成, 且不随钆含量的变化而改变. 发射光谱的峰值随着钆含量的增加往长波方向移动<sup>[5]</sup>. 当钆含量从 0.2 mol 增加到 1.0 mol 时, YAG 荧光粉的发射主峰由波长 535 nm 移到 560 nm 处, 发生红位移.

### 3 结 论

利用高温固相法制备的  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉, 适合不同波长的蓝光 InGaN 芯片. YAG: $\text{Ce}^{3+}$  粉末的激发光谱不随钆含量的变化而改变, 发射光谱则随钆含量的增大, 发射主峰有红移的趋势. 随着  $\text{Ce}^{3+}$

图6  $(\text{Y}_{2.94-y}\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的激发光谱图Fig.6 Excitation spectra of  $(\text{Y}_{2.94-y}\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 图7  $(\text{Y}_{2.94-y}\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$  的发射光谱图Fig.7 Emission spectra of  $(\text{Y}_{2.94-y}\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 

含量的增大, YAG 荧光粉的发光强度先升高后降低, 当  $\text{Ce}^{3+}$  含量为 0.06 mol 时, 发光强度最高. 钽含量越大, 杂相即  $\text{CeO}_2$  的不纯物越多. 钆含量越大, 粉体中杂相即  $\text{GdAlO}_3$  的不纯物越多.

### 参考文献:

- [1] 庄卫东, 张书生, 黄小卫, 等. 一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉及其制备方法: 中国, 02130949.3[P]. 2002-09-13.
- [2] 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.
- [3] Zhou Y H, Lin J, Yu M. Synthesis-dependent luminescence properties of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Re}$  ( $\text{Re} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) phosphors[J]. Materials Letters, 2002, 56: 633.
- [4] Jacobs R R, Krupke W F, Weber M. Measurement of excited state absorption loss  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and impli-

cations for tunable 5d-4f rare earth lasers[J]. J Appl Phys Lett, 1978,33:409.

[5] 李强,高濂,严东生. YAG : Ce<sup>3+</sup> 微粉的制备及光谱性能[J]. 无机材料学报, 1997,(4): 567-568.

## Properties of different emission peak YAG : Ce<sup>3+</sup> powders

DING Jian-hong<sup>1,2</sup>, LI Xu-bo<sup>1,2</sup>, NI Hai-yong<sup>2</sup>, HUANG Chao-hui<sup>2</sup>, ZHANG Zhen<sup>2</sup>

(1. Materials Science and Engineering Institution, Central South University; 2. Rare Earth Metallurgy Research Department, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** YAG : Ce<sup>3+</sup> powders with different emission peak were prepared by high temperature solid method. Samples were checked by X-ray diffraction and F-4500 spectrophotometer. The results showed excitation spectra didn't change with Gd<sup>3+</sup> concentration and emission peak shift to red wavelength with the concentration of Gd<sup>3+</sup> ion increasing. Also, emission intensity increased with increasing Ce<sup>3+</sup> concentration and the highest emission intensity was observed at 0.06 mol Ce<sup>3+</sup> concentration. Emission spectra and excitation spectra didn't shift with Ce<sup>3+</sup> concentration.

**Key words:** phosphor; YAG : Ce<sup>3+</sup>; luminescent properties