

文章编号: 1003-7837(2006)01-0008-04

白光 LED 用 YAG : Ce³⁺ 荧光粉的性能研究

丁建红^{1,2}, 李许波^{1,2}, 倪海勇², 黄朝辉², 张震²

(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 : Ce³⁺)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Ce³⁺含量的增大,YAG荧光粉的发光强度先升高后降低;当Ce³⁺含量为0.06 mol时,发光强度最高,Ce³⁺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 : Ce³⁺; 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 Ce³⁺ 发光具有超短余辉的特点^[1]。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^[2]。

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_{3-x}Ce_x)Al₅O₁₂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 N₂-H₂ 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_{3-x}Ce_x) Al₅O₁₂ 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 Ce³⁺ 含量不同的 YAG 荧光粉,Ce³⁺ 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,当钇含量 x 为 0 时,YAG 荧光粉具有单相的石榴石结构。随着钇含

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 JCP-DS43-1002 卡确定杂相为 CeO₂ 的不纯物, 分别为 (111) 及 (220) 衍射面.

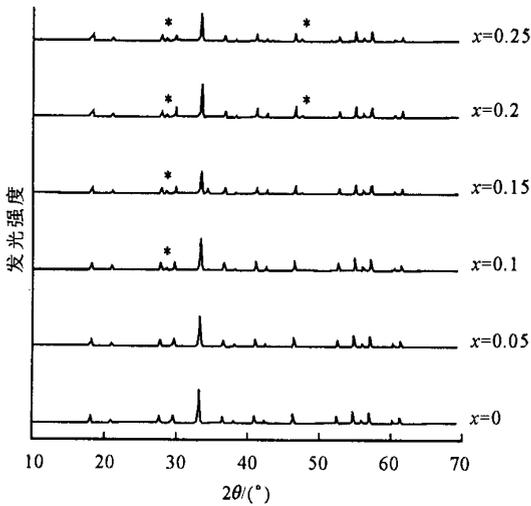


图 1 (Y_{3-x}Ce_x)Al₅O₁₂ 的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of (Y_{3-x}Ce_x)Al₅O₁₂

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 Ce³⁺ 的 4f-5d 电子跃迁产生的. 由图 3 可看出, YAG : Ce³⁺ 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 Ce³⁺ 的 4f 能级由于自旋耦合而劈裂为两个光谱支项 2F_{7/2} 和 2F_{5/2}, 其中 2F_{5/2} 为基谱项, 340 nm 处的激发峰对应于 2F_{5/2} → 5D 的跃迁, 460 nm 处的激发峰属于 2F_{7/2} → 5D 的跃迁^[3-4]. 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 : Ce³⁺ 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 : Ce³⁺ 荧光粉中 Ce³⁺ 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_{2.94-y}Gd_yCe_{0.06})Al₅O₁₂ 粉末的发光性能

2.2.1 粉末的 X 射线衍射分析

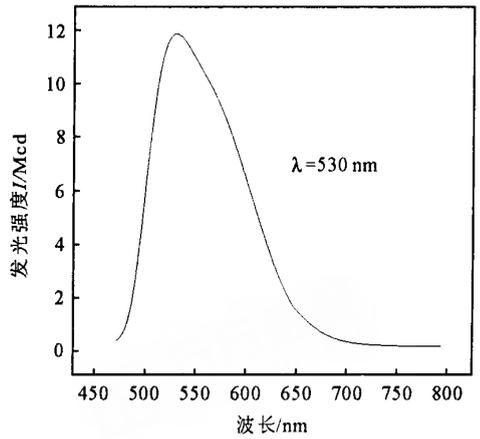


图 2 (Y_{3-x}Ce_x)Al₅O₁₂ 发射光谱图
Fig. 2 Emission spectra of (Y_{3-x}Ce_x)Al₅O₁₂

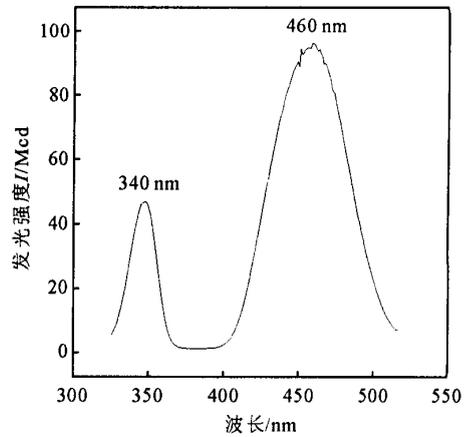


图 3 (Y_{3-x}Ce_x)Al₅O₁₂ 激发光谱图
Fig. 3 Excitation spectra of (Y_{3-x}Ce_x)Al₅O₁₂

研究钇含量对 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 为钇含量不同的 YAG 粉的 X 射线衍射图. 与 JCPDS9-310 标准卡对照发现, 当钇含量 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. 但随着钇含量的增加, 杂相也增加(用 * 表示). 参照 JCPDS30-15 卡确定杂相为 GdAlO₃ 的不纯物.

2.2.2 钇含量对粉末光谱的影响

由上面的分析可知, 钇含量的极限值为 1.0 mol. 分别取钇含量 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 分别是钇含量不同的 YAG 粉 (Y_{2.94-y}Gd_yCe_{0.06})Al₅O₁₂ 的激发光谱和发射光谱. 由图 6 和图 7 可知, 钇含量不同的 YAG 粉末的发射光谱和激发光谱的峰形不变,

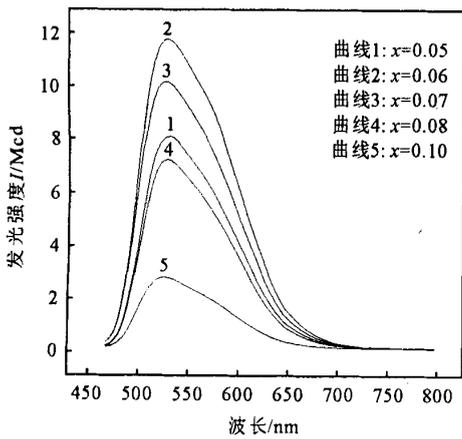


图4 Ce^{3+} 含量不同的 YAG 粉末的发光强度曲线

Fig.4 Ce^{3+} concentrations dependence of the emission intensity

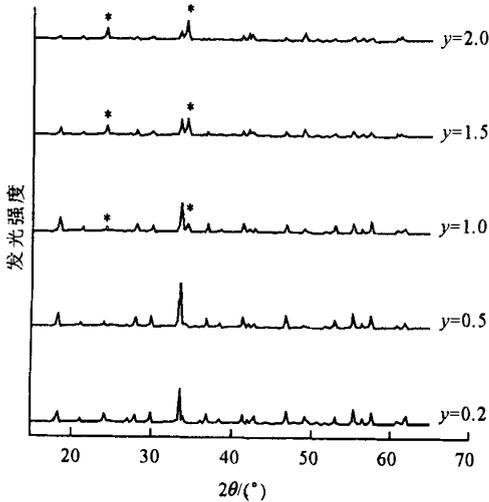


图5 $(\text{Y}_{2.94-y}, \text{Gd}, \text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of $(\text{Y}_{2.94-y}, \text{Gd}, \text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$

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^[5]. 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: 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 Ce^{3+}

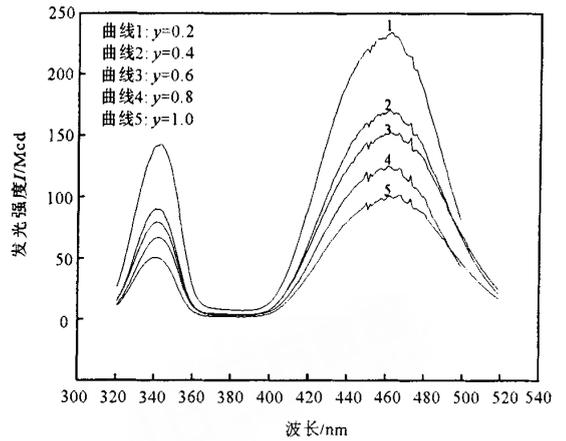


图6 $(\text{Y}_{2.94-y}, \text{Gd}, \text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的激发光谱图

Fig.6 Excitation spectra of $(\text{Y}_{2.94-y}, \text{Gd}, \text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$

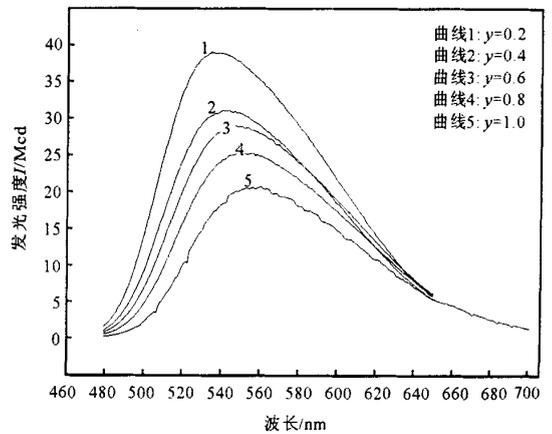


图7 $(\text{Y}_{2.94-y}, \text{Gd}, \text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的发射光谱图

Fig.7 Emission spectra of $(\text{Y}_{2.94-y}, \text{Gd}, \text{Ce}_{0.06})\text{Al}_5\text{O}_{12}$

含量的增大, YAG 荧光粉的发光强度先升高后降低, 当 Ce^{3+} 含量为 0.06 mol 时, 发光强度最高. 钆含量越大, 杂相即 CeO_2 的不纯物越多. 钆含量越大, 粉体中杂相即 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 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 : Ce³⁺ 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 : Ce³⁺ powders

DING Jian-hong^{1,2}, LI Xu-bo^{1,2}, NI Hai-yong², HUANG Chao-hui², ZHANG Zhen²

(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 : Ce³⁺ 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 Gd³⁺ concentration and emission peak shift to red wavelength with the concentration of Gd³⁺ ion increasing. Also, emission intensity increased with increasing Ce³⁺ concentration and the highest emission intensity was observed at 0.06 mol Ce³⁺ concentration. Emission spectra and excitation spectra didn't shift with Ce³⁺ concentration.

Key words: phosphor; YAG : Ce³⁺; luminescent properties