白光 LED 蓝光转换材料的发光特性研究

郝海涛1,周禾丰1,梁 建1,刘旭光2,许并社1*

1. 太原理工大学教育部新材料界面与工程重点实验室,太原理工大学材料科学与工程学院,山西太原 030024

2. 太原理工大学化学化工学院,山西太原 030024

摘 要 用稀土氧化物作为原料,通过高能球磨与反应烧结的方法,在 1 300 e 合成了高纯度的铈激活和 铈、钆共激活的钇铝石榴石蓝光转换材料,采用 X 射线衍射分析了产物的晶体结构,采用发射光谱和激发光 谱研究了基质中 Ce³⁺ 的发光特性以及 Gd³⁺ 对它的影响。结果表明,产物为立方晶系的钇铝石榴石晶体,可 以被蓝光有效激发,通过调整掺杂离子的摩尔浓度,荧光粉的发射波长可覆盖 530~ 560 nm 的黄绿光范围。 利用荧光粉转换法制备了白光 LED(light emitting diode,发光二极管),在工作电流为 20 mA、工作电压为 31.5 V 的条件下,所制备的白光 LED 色坐标 x= 01.310, y= 01.323,光效 261.131 m# W⁻¹,显色指数 811.8, 色温 6.605 K。

关键词 钇铝石榴石; 激发光谱; 发射光谱; 白光 LED 中图分类号: 048213 文献标识码: A 文章编号: 100020593(2007)0220240204

引 言

20世纪90年代初, Nakamura^[1]采用 MOCVD 方法成 功制备了高亮度 InGaN 蓝光 LED、使得 LED 形成三基色完 备的发光体系。以 LED 产生的 蓝光为 激发 源, 配合适 当的 光转换材料、可得到发光效率高和适合于照明的白光LED。 这类白光光源具有驱动电压低、寿命长、能耗低、无污染等 诸多优点,因此,人们预计白光 LED 必将替代白炽灯、荧 光灯, 成为新一代照明光源^[224]。制备白光 LED 的光转换材 料分为无机和有机两类,有机材料以荧光颜料和金属鳌合 物^[5,6]; 无机材料以钇铝石榴石(Y₃Al₅O₁₂, 简称 YAG)和 碱土金属硫化物、硅酸盐掺杂稀土的荧光体为主、综合各种 物理、化学及发光特性后、YAG 成为首选的发光材料基质。 因为它们的吸收和激发光谱与 InGaN 芯片的蓝色发光光谱 匹配、最大限度满足了光子能量转换要求;发射光谱范围很 宽,覆盖从绿)黄)橙黄光很宽可见光光谱;斯托克斯位移 适中、发光效率高、性能稳定、耐辐射。本文的目的旨在研 究无机光转换材料、以制备性能稳定的白光 LED。

目前国内外制备这类材料的方法主要有:高温固相反 应法、溶胶凝胶法、共沉淀法等^[7]。高温固相反应法工艺流 程简单,但是合成温度太高(1 600 e),产物颗粒粗大,易 结块。后两种方法虽然可以制备纳米级的荧光粉材料,但是 工艺复杂,产物亮度低。本研究以稀土氧化物为原料,通过 高能球磨和反应烧结的方法^[8],在1300 e 制备了高纯度的 钇铝石榴石蓝光转换材料,系统研究了其光谱特性。利用荧 光转换法制备了性能优良的白光 LED,达到照明光源要求。

1 实 验

111 主要原料

Y₂O₃(99199%), CeO₂(9999%), Gd₂O₃(99199%), Al₂O₃(分析纯), HBO₃(分析纯), CH₃CH₂OH(分析纯)。 Il 2 YAGB Ce, Gd(Y_{3-x-y}Ce_xGd_yAl₅O₁₂)的制备和表征

将氧化物按化学计量比准确称量、混合,加入少量助熔 剂^[9]和乙醇后装入玛瑙球磨罐,置于行星球磨机上以300 r # min⁻¹的速度球磨3h,然后在80e的烘箱中烘干,装入 刚玉舟中,在碳还原气氛下于1300e烧结,冷却后出炉, 研磨,得最终产物。采用日本理学 Rigaku D/max 3CX 射线 衍射仪(Cu, K_A, 40 kV, 100mA)对产物进行物相结构分 析。用 Cary Eclipse EL05033883型荧光光谱仪测试其激发 光谱和发射光谱。采用 JEOL JSM26700F型场发射扫描电子 显微镜观察其微观形貌。

11 3 白光 LED 的制备及测试

收稿日期: 200@02215, 修订日期: 200@0@30

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划(90306014),国家自然科学基金国际合作项目(50311140138),国家自然科学基金(20271037, 20471041)和山西省留学人员科学项目(200523)资助

作者简介:郝海涛,女,1978年生,太原理工大学材料科学与工程学院硕士研究生 * 通讯联系人 @mail:xubs@public.ty.sx.cn

将购买的蓝光 LED 芯片装架、焊接,用自制的荧光粉 与透明树脂以 1B 8 的比例混合并涂覆在蓝光芯片表面,固 化后,封装成 53 规格的 LED^[10]。采用远方 PMS250 光谱分 析系统对 LED 进行性能测试。

2 实验结果与讨论

211 Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂的光谱特性

图 1 是产物的 XRD 图谱, 对照标准 PDF 卡片, 衍射三 强峰(211)(420)(640)均能与标准图谱(7921892)——对应, 这表明在掺入激活剂后晶体结构没有变化, 为立方晶系的 YAG 结构, 具有 $O_h(10)2I_a3d$ 的空间群。图中 a 与 b 都得到 纯的 YAG 相, 而 c 中出现 CeO₂ 的衍射峰, 这说明在不引入 杂相的前提下, Ce³⁺ 的最佳掺杂浓度为 x= 0 06。由产物 Y₂₁₉₄ Ce₀₁₆ Al₅O₁₂的场发射扫描电镜图可以看出, 颗粒尺寸 均在 1 Lm 以下, 完全适合作为白光 LED 用荧光粉。



Fig 1 \therefore ray diffration patterns of Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂ a: x = 01 04; b: x = 01 06; c: x = 01 08



图 2 是产物的激发光谱图,在 530 nm 的监测波长下, YAGB Ce³⁺ 的激发光谱为双峰,主峰位于 460 nm,与氮化 镓的蓝光发射完全匹配^[11,12]。图 3 为产物的发射光谱图, 该发射峰为 530 nm 处的一个宽带发射峰,可以看到,Ce³⁺ 的摩尔浓度 x 分别为 01 04, 01 06, 01 08 时,发射峰强度有 所变化,但发射峰位置没有任何变化。在 x= 01 06 时发射强 度最大,对应的半峰宽为 97 nm,该发射峰的能量低于游离 态 Ce³⁺ 的 5 d y 4f 能级跃迁的最小波数(30 000 cm⁻¹),这 是由于 5 d 轨道在离子的外层,4f 态在原子的内层,因此, 5 d 轨道受晶格的影响比较大,易受晶体场的作用而发生能 级分裂,而在钇铝石榴石结构中,掺杂的 Ce³⁺ 占据 Y 离子 的十二面体格位,该格位所处的晶体场比较强,5d 轨道的 分裂比较大,使得4f 基态与 5 d 激发态之间的能量差减小, 导致部分能量降低。当位于低能级上激发态电子返回基态 时就会产生长波发射。



21 2 Y_{2 94- y}Ce₀₁₀₆Gd_yAl₅O₁₂的光谱特性

基于上述实验,选用 Ce^{3+} 的摩尔浓度 x=0106 作为固 定值,改变 Gd^{3+} 的摩尔浓度来研究材料的光谱性质。图 4 为 $Y_{2194-y}Ce_{0106}Gd_yAl_5O_{12}$ 的 X 射线衍射图谱,可以看出, 当 Gd^{3+} 的摩尔浓度 y 取 0 06,0112,018 时,3 种产物都 没有改变材料基质的结构,仍然为立方晶系的钇铝石榴石 结构,这说明 Gd^{3+} 的引入只是替代了基质中部分原子,而 没有产生新的格位。



图 5 所示的激发光谱图表明该荧光粉同样可以被 460 nm 蓝光有效激发。图 6 的发射光谱显示,当掺杂 Gd³⁺ 的摩 尔浓度 y 从 0 06 增加到 01 18 时,发射峰从 535 nm 变化到 560 nm,发射波长向长波方向移动了 25 nm。在发射光谱中 未出现 Gd³⁺发射,只出现 Ce³⁺红移后的发射。这是因为 Gd³⁺的 4f 层半充满,产生非常稳定的 8 S₇₂基态,激发能级

高于 32 000 cm⁻¹,因而 Gd³⁺ 的发射一般处于紫外光区。所 以用 460 nm 的蓝光去激发该物质时,自然观察不到 Gd³⁺ 的发射峰。



(Monitored at 550 nm)

关于发射波长的红移现象。可以用位形坐标示意图定 性地加以解释。图 7 给出 Ce³⁺ 在石榴石晶格中的位形坐标 示意图。横坐标R表示中心离子和周围配位离子的位形,纵 坐标 E 表示晶体中发光中心的势能。抛物线 g 表示 Ce³⁺ 在石榴石晶格中的 $4f^{-1}$ 基态能量与位形的 关系、 R_0 表示 Ce^{3+} 处于基态平衡位置时的能量、4f 基态受基质影响不大、可 以用同一曲线描述、基态到激发态吸收的能量为 E_{ee}; 抛物 线 e₁ 和 e₂ 分别表示在 Y₃Al₅O₁₂和(Y, Gd)₃Al₅O₁₂晶格中 Ce^{3+} 的 5d¹ 激发态能量与位形的关系, R₁和 R₂分别表示 Ce^{3+} 处于激发态平衡位置时的能量, E_1 和 E_2 分别为电子 从激发态到基态跃迁发射的光子能量。Ce³⁺ 吸收能量 E_{ex}后 达到激发态的高振动能级,然后驰豫到最低的振动能级,通 过发射回到基态的高振动能级、然后再次驰豫回到基态的 最低振动能级。由于存在驰豫过程、发射谱峰要比激发谱峰 处于更低的能量区域,即存在斯托克斯位移。\$R 越大,斯 托克斯位移越大。由于 5d 激发态受局域振动模式的影响较 大, 其振动能级与中心离子与氧离子间的距离有关。因此, $E(Y, Gd)_3 Al_5 O_{12}$ 晶体中, 5d 激发态的位形坐标比较宽, R比较大;而在 Y₃Al₅O₁₂中比较窄, SR 比较小。因此, 掺 杂 Gd³⁺ 后荧光粉发射波长红移。

213 白光 LED 的性能测试与分析

采用上述合成的 YAG 蓝光转换材料均成功制备了白光 LED,如图 8 和表 1 所示。使用掺杂钆离子的荧光粉制备的 白光 LED,色坐标靠近白光中心(x = 0 33, y = 0 33),色温 降低,基本满足照明光源所需要求。但是,也有一个共性的 问题,那就是色坐标 x 偏低,说明蓝光芯片和荧光材料的组 合发光仍然缺少红色成分。



Figl 6 Emission spectra of $Y_{21 \ 94}$ Ce₀₁₀₆ Al₅ O₁₂ a: y = 01 08; b: y = 01 12; c: y = 01 18



Fig 7 Configurational coordinate diagram of Ce³⁺ in garnet



Table 1 The performance parameters of with LED prepared by different phosphors ($I_F = 20 \text{ mA}$, U = 315 V)

编号	荧光粉组成	色坐标	显色指数	光效/(lm# W ⁻¹)	色温/K	_
1#	$Y_{21 94} Ce_{0106} Al_5 O_{12}$	x= 01 286, y= 01 297	7818	241 83	8 653	
2#	$Y_{2188}Ce_{0106}Gd_{0106}Al_5O_{12}$	x= 01 299, y= 01 308	8112	251 45	7 451	
3#	$Y_{2182}Ce_{0106}Gd_{0112}Al_5O_{12}$	x= 01 302, y= 01 316	8115	251 04	6 733	
4#	$Y_{2176}Ce_{0106}Gd_{0118}Al_5O_{12}$	x= 01 310, y= 01 323	811 8	261 13	6 605	

第2期

参考文献

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. J. Appl. Phys., 1994, 76(12): 8189.
- [2] Bergh Arpad, Craford George, Duggal Anil, et al. Physics Today, 2001, 54(13): 42.
- [3] JIANG Da2 peng, ZHAO Cheng2jiu, HOU Feng qin, et al(蒋大鹏,赵成久,侯凤勤,等). Chinese Journal of Lumin escence(发光学报), 2003, 24(4): 385.
- [4] LIU Ru2xi, SHI Jing ren(刘如熹, 石景仁). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2002, 20(6): 495.
- [5] WANG Jin, WANG Jing, ZHENG Ron ger, et al(王 进,王 晶,郑荣儿,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1266.
- [6] WANG Jing, WANG Jin, MIAO Hong2li, et al(王 晶,王 进,苗洪利,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 672.
- [7] LI Dong2ping, LIAO Chun2yan, LIU Ting(李东平, 廖春燕, 刘 婷). Jian gxi Chemical Technology(江西化工), 2005, (1): 15.
- [8] FU Sh2liu, DAI Jun, ZHOU Fu2fang(符史流,戴军,周甫方). Chinese Journal of In organic Chemistry(无机化学学报), 2004, 20(6): 698.
- [9] ZHANG Shu2sheng, ZHUANG Wei2dong, ZHAO Chun2lei, et al(张书生, 庄卫东, 赵春雷, 等). Journal of the Chinese Rare Earth S& ciety(中国稀土学报), 2002, 20(6): 605.
- [10] Yum Jun2Ho, Kim Seok2Soon, Sung Yung Eun. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects., 2004, 251: 203.
- [11] Rosario Del, Ohara S, Mancic L, et al. Applied Surface Science, 2004, 238: 469.
- [12] Pan Y X, Wu M W, Su Q. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65: 845.

Luminescence Properties of White LED Blue Light Conversion Materials

HAO Ha2tao¹, ZHOU H2feng¹, LIANG Jian¹, LIU Xu2guang², XU Bing2she^{1*}

- Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China
- 2. College of Chemistry and Engineering of Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

Abstract U sing rare earth oxides as raw materials, yttrium aluminum garnets activated by cerium and gadolinium ions were pre2 pared by high energy ball milling and solid2state reaction at 1 300 e. The crystal structures of the products were studied by XRD, and the luminescence characteristics of Ce ion and the influence of Gd ion were studied by emission and excitation spectra. The results indicated that the products were yttrium aluminum garnet crystals of cubic system, and they were excited by blue light chips effectively. The emission peak of phosphors could change among 53@560 nm by adjusting the mole density of doping ions. The red shift of emission spectra could be interpreted with the configuration coordination figure. White LEDs were fabrica2 ted by phosphor conversion. When electric current is 20 mA, and the working voltage is 315 V, the white light LED chromatic2 ty coordinates are x = 01310 and y = 01323, the lumen efficiency is 20131 m# W⁻¹, the color rendering index is 811.8, and the color temperature is 6 605 K.

Keywords Yttrium aluminum garnets; Excitation spectrum; Emission spectrum; White LEDs

(Received Feb. 15, 2006; accepted Jun. 30, 2006)

* Corresponding author