

文章编号: 1000-7032(2008)06-0984-05

白光 LED 用 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的温度猝灭性质李慧娟¹, 邵起越¹, 董 岩¹, 蒋建清^{1*}, 梁 超², 何锦华²

(1. 东南大学材料科学与工程学院 江苏省先进金属材料高技术重点实验室, 江苏 南京 211189)

2. 江苏苏博特新材料股份有限公司, 江苏 南京 210008)

摘要: 荧光粉的温度猝灭性质是影响白光 LED 的光效、光色参数和可靠性的关键因素之一。研究了不同激活剂浓度, 不同元素掺杂的 Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂ (YAG:Ce³⁺) 荧光粉在 460 nm 光激发下的变温亮度和发射光谱。结果表明温度显著影响 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的发光性能, 随着温度的升高, 发光强度下降, 同时发射光谱红移。Ce 含量为 0.07 (原子数分数) 的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉, 150 °C 下亮度值约为室温时的 89%, 200 °C 时的发射光谱相对室温的红移了约 10 nm。Ce 含量的改变对 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的热猝灭性质影响较小。Lu 的掺杂使 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的发射波长蓝移, 同时会显著改善荧光粉的热猝灭性能。Gd 的掺杂使荧光粉的发射波长红移, 同时也会导致热猝灭性能的劣化。

关键词: 白光 LED; YAG:Ce³⁺ 荧光粉; 温度猝灭

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

白光 LED 作为新一代照明光源, 具有高效节能、绿色环保、寿命长、可靠性好等优点^[1-4], 已经被广泛应用于信号指示、汽车照明、液晶显示器的背光源等领域, 并且逐渐进入一般照明市场。实现白光 LED 有多种方案, 其中采用蓝光 LED 芯片和 Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂ (YAG:Ce³⁺) 黄色荧光粉组合来实现白光发射, 是当前制备白光 LED 最为成熟的技术方案。但在实际应用中, 随着结温升高, 蓝光 LED 芯片和荧光粉的发光强度都会下降, 而且荧光粉的发光强度下降更为显著^[1,5]。这使得白光 LED 的光度、色度学性能变差^[6-8]以及寿命缩短^[9]。荧光粉作为白光 LED 的关键材料之一, 其温度猝灭性能会显著影响白光 LED 的光效、光色参数和可靠性。

目前人们关于 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的制备工艺、掺杂改性、显色性、亮度、粒径控制等方面做了很多研究工作, 取得了具有重要意义的结果, 但是在温度稳定性方面的研究报道较少。为了真正实现大功率白光 LED 在传统照明领域的广泛应用,

需要研究 YAG:Ce³⁺ 的温度猝灭性质, 改善 YAG:Ce³⁺ 的热稳定性。

本文采用高温固相反应法制备 YAG:Ce³⁺ 荧光粉, 利用自制的变温光学性能测试系统, 研究了荧光粉的亮度、光谱对温度的依赖特性, 并系统研究了 Ce 含量、Lu 和 Gd 元素掺杂对 YAG:Ce³⁺ 荧光粉温度猝灭性质的影响。

2 实 验

按 Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂ 和 Y_{2.93-y}Ce_{0.07}M_yAl₅O₁₂ (M = Lu, Gd) 化学计量计算并称量各原材料 Y₂O₃ (99.99%), Al₂O₃ (99.99%), CeO₂ (99.99%), Lu₂O₃ (99.99%), Gd₂O₃ (99.99%)。x 取值为 0.005~0.4。对于 Lu, y 取值 0~2.93。对于 Gd, y 取值 0~2.5。加入一定量的 H₃BO₃ 和 BaF₂ 作为助熔剂, 混合均匀后, 在马弗炉中合成并在 H₂ 气氛中还原, 得到不同 Ce 含量和 Lu、Gd 掺杂量的系列 YAG:Ce³⁺ 荧光粉。经过研磨, 过筛处理后, 测试其发光性能。

采用自制的变温光学性能测试系统研究荧光粉发射光谱和相对亮度的温度依赖特性。加热测

收稿日期: 2008-02-25; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 教育部重大项目培育基金资助项目 (707029)

作者简介: 李慧娟 (1982-), 女, 陕西扶风县人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: lj_dolphin@gmail.com, Tel: (025) 52090630

*: 通讯联系人; E-mail: jjiang@seu.edu.cn, Tel: (025) 52090634

温部分由自制的加热平台和温控仪组成, 采用热电偶直接测量荧光粉的温度, 保证了测温的准确性。荧光粉在不同温度下的发光光谱和相对亮度分别由浙江大学三色仪器有限公司荧光亮度测试仪和光谱辐射分析仪获得, 激发光源采用发射波长为 460 nm 的蓝光 LED。此外, 用绝热瓷片隔离容器壁和加热平台, 以避免 LED 光源受热温度升高, 从而保证测试结果真实反映了荧光粉自身发光性能的温度依赖特性。为了便于比较, 测试某一类型荧光粉的亮度-温度关系时, 设定其自身在室温下的亮度为 100%。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ ($x=0.005\sim 0.4$) 的温度猝灭特性

不同 Ce 含量的 YAG:Ce^{3+} 荧光粉发光性能的研究表明, 常温下 Ce 含量 x 为 0.07 时亮度最高, 所以选择 $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ 作为主要对象来研究 YAG:Ce^{3+} 荧光粉的温度猝灭性质。

变温发射光谱的许多研究结果指出, 随着温度的升高发射光谱发生红移和热致宽化现象^[10-11]。图 1 是 $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ 的发射光谱随温度升高的关系, 可以看出, 发射光谱随着温度的升高强度降低, 峰值略有红移。从室温到 200 °C 发射峰红移了约 10 nm, 峰值强度下降比率 (下降幅度与室温强度的比值) 约 0.18。这样的温度猝灭效应影响了白光 LED 的光色参数以及可靠性。

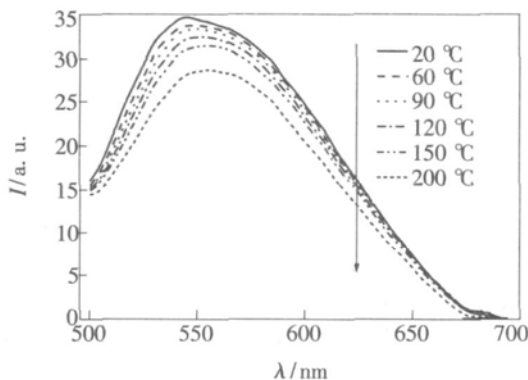


图 1 460 nm 光激发下 $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ 荧光粉在不同温度下的发射光谱

Fig 1 Emission spectra of $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ phosphor under 460 nm excitation at different temperature

图 2 中 $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ 在 460 nm 光激发下相对亮度与温度的关系曲线表明, $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ 发光亮度随着温度呈下降趋势, 在 150 °C 时

下降为室温的 89%, 200 °C 时下降为 79.5%。这一结果与文献 [12] 的报道基本一致, 与文献 [6] 却不同。在文献 [6] 中, YAG:Ce^{3+} 荧光粉的发光亮度在 150 °C 时约下降为室温的 40%。这是因为后者测试条件与本文不同, 本文的测试不包括 LED 芯片自身发光强度随温度升高的降低而引起的荧光粉亮度的下降。另外, 文献 [6] 是在驱动电流 20 mA 下测量 LED 亮度随环境温度的变化, 芯片上荧光粉涂层的温度比环境温度会更高。

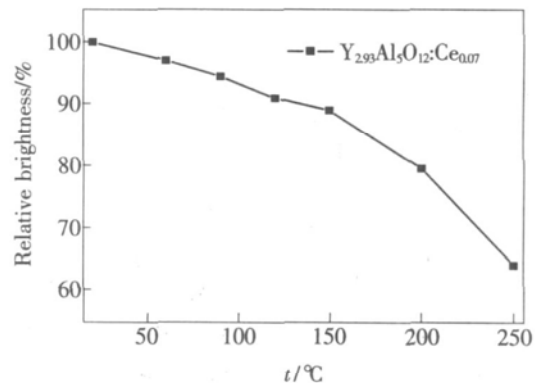


图 2 460 nm 光激发下 $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ 荧光粉的相对亮度随温度的变化

Fig 2 Relative brightness of $\text{Y}_{2.93}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.07}$ phosphor under 460 nm excitation at different temperature

图 3 是不同 Ce 含量的 YAG:Ce^{3+} 在 150 °C 时的亮度值。结果表明, Ce 含量对荧光粉的热猝灭性质影响较小, 当 Ce 含量 x 从 0.01 增加到 0.4 YAG:Ce^{3+} 荧光粉发光亮度相对于室温时的下降幅度基本在 10% ~ 13% 之间。

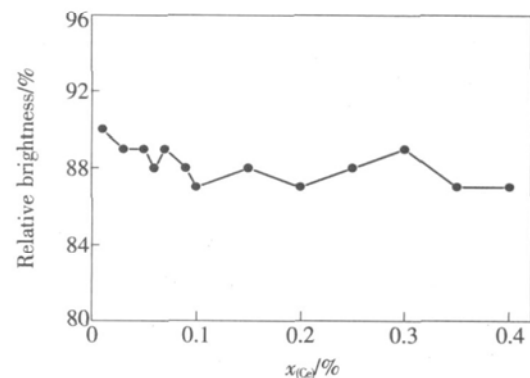


图 3 不同 Ce 含量的 YAG:Ce^{3+} 荧光粉在 150 °C 时的相对亮度 (激发波长为 460 nm)

Fig 3 Relative brightness of $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors with various x values at 150 °C ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$).

3.2 Lu 掺杂的 YAG:Ce^{3+} 的温度猝灭性质

温度猝灭效应源于在基态和激发态时电子-声子相互作用的温度依赖特性不同^[12], 所以为了

改善 YAG:Ce³⁺ 的热稳定性, 我们选择了重原子元素 Lu 来取代 Y 原子, 以减弱基质晶格在高温时的振动引起的温度猝灭效应。由图 4 可以看出 Lu 掺杂使 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的发射波长蓝移, Lu 含量 y 从 0~2.5 相应的发射光谱的峰值波长蓝移了约 15 nm。Lu³⁺ 离子半径略小于 Y³⁺ 的, 在 YAG:Ce³⁺ 内较小离子半径的元素替代 Y 一般会使得发射波长蓝移^[13]。图中 Lu_{2.93}Al₅O₁₂:Ce_{0.07} (LuAG:Ce³⁺) 的发射峰很平坦, 是由于当 Lu 完全取代 Y 时, 发射光谱蓝移很多, 而蓝光芯片的发射峰有一定的宽度, 所以荧光粉的发射峰与芯片的蓝光发射峰“接壤”而表现出平坦的高峰。虽然发射波长的蓝移现象使得 Lu 掺杂的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉与蓝光 LED 封装, 不利于获得低色温和高显色性的白色光, 但是 Lu 掺杂却能显著改善荧光粉的热猝灭性能。

Lu 的掺杂量对 YAG:Ce³⁺ 荧光粉在高温 150 °C 时的相对亮度的影响如图 5 所示。可以看出,

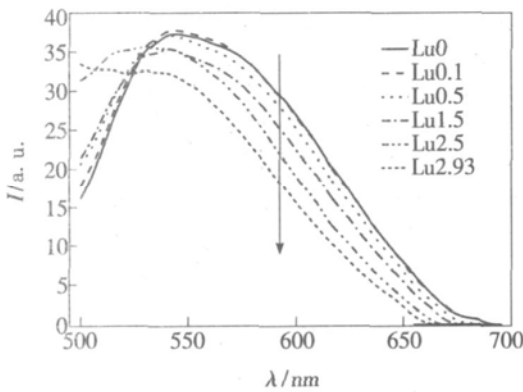


图 4 不同 Lu 掺杂量的样品在 460 nm 光激发下的发射光谱

Fig 4 Emission spectra of $Y_{2.93-y}Ce_{0.07}Lu_yAl_5O_{12}$ phosphors with various y values under 460 nm excitation

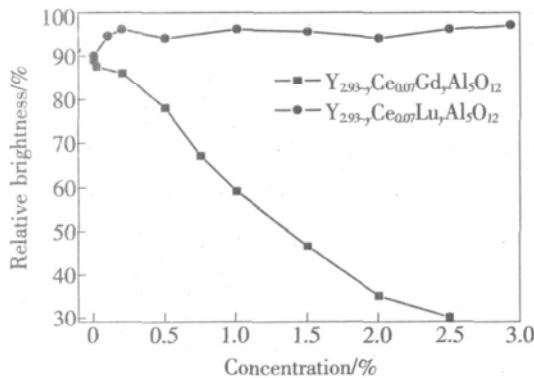


图 5 不同 Lu、Gd 含量的样品在 150 °C 时的相对亮度 (激发波长为 460 nm)

Fig 5 Relative brightness of $Y_{2.93-y}Ce_{0.07}M_yAl_5O_{12}$ at 150 °C with different y values ($\lambda_{ex} = 460 \text{ nm}$).

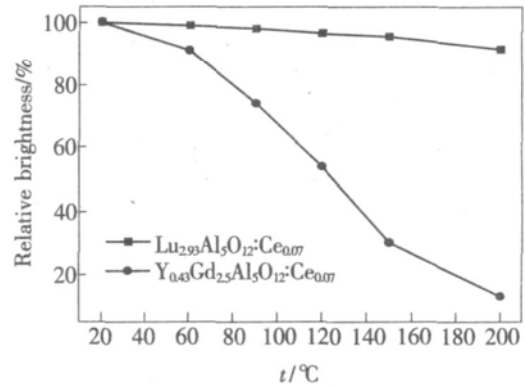


图 6 Lu_{2.93}Al₅O₁₂:Ce_{0.07}和 Y_{0.43}Gd_{2.5}Al₅O₁₂:Ce_{0.07}在 460 nm 光激发下的相对亮度随温度的变化

Fig 6 Relative brightness of $Lu_{2.93}Al_5O_{12}:Ce_{0.07}$ and $Y_{0.43}Gd_{2.5}Al_5O_{12}:Ce_{0.07}$ at different temperature under 460 nm excitation

不同 Lu 掺杂量 ($y = 0.1 \sim 2.93$) 下的 $Y_{2.93-y}Ce_{0.07}Lu_yAl_5O_{12}$ 荧光粉在 150 °C 时的相对亮度均能达到室温时的 94% 以上, 优于图 2 所示的无 Lu 掺杂的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉, 表明 Lu 的掺杂有利于改善 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的温度特性。特别是 Lu 完全取代 Y 的情况下, 随着温度的升高相对亮度下降很小, 如图 6 所示。Lu_{2.93}Al₅O₁₂:Ce_{0.07} 荧光粉 150 °C 的亮度值约为室温时的 97%, 甚至在 200 °C 时仍能够达到室温时亮度的 90% 以上, 显著优于无 Lu 掺杂的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉。

3.3 Gd 掺杂的 YAG:Ce³⁺ 的温度猝灭性质

Gd 元素的掺杂会使 YAG:Ce³⁺ 在 460 nm 激发下的发射光谱红移^[13, 14], 从而提高了白光 LED 的显色性。Gd 掺杂 YAG:Ce³⁺ 的发射光谱如图 7 所示, 随着 Gd 含量 y 从 0 增加到 2.5, 发射峰值波长红移了约 35 nm, 但是发射强度下降很多, 特别是在 Gd 全部取代 Y 时 460 nm 光激发下完全不发光。所以通过 Gd 掺杂来提高显色性必须控制 Gd 的掺杂量。

虽然 Gd 掺杂会使 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的发射波长红移, 有利于获得高显色性和低色温的白光 LED, 但同时也会导致温度猝灭性能的劣化。图 5 给出了不同 Gd 掺杂量的样品在 150 °C 时的相对亮度, 每种样品在室温下的亮度定为 100%。不同 Gd 掺杂量的样品在高温下的相对亮度值均低于无 Gd 掺杂样品高温时的相应值, 并且随着 Gd 含量的增加, 温度猝灭进一步加剧。在图 6 中, Y_{0.43}Gd_{2.5}Al₅O₁₂:Ce_{0.07} 的相对亮度随温度的变化的典型曲线表明, 随着温度升高, 相对亮度值急剧

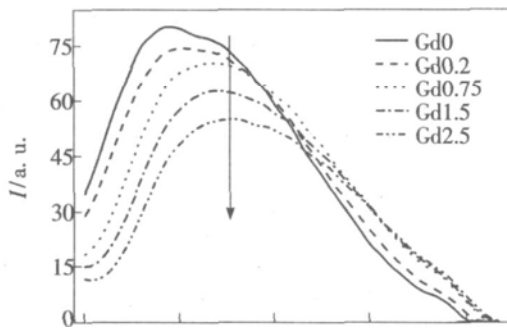


图 4 YAG:Ce³⁺ 荧光粉在不同 Gd 掺杂量下的相对亮度值

下降。在温度高于 60 °C 之后的相对亮度值已经低于 90%，150 °C 时则下降为室温的 30% 左右，而无 Gd 掺杂的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉在 150 °C 时的相对亮度为室温下的 89%。可见，Gd 掺杂导致了 YAG:Ce³⁺ 荧光粉发光性能的严重热猝灭。

4 结 论

(1) Ce 含量 x 为 0.07 的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉，150 °C 下亮度值约为室温时的 89%，发射光谱红移约 10 nm。Ce 含量的改变对 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的热猝灭性质影响较小。当 Ce 含量 x 从 0.01 增加到 0.4 YAG:Ce³⁺ 荧光粉发光亮度相对于室温

的情况下，荧光粉 150 °C 的亮度值约为室温时的 97%。

(3) Gd 的掺杂使荧光粉的发射波长红移，同时也会导致热猝灭性能的劣化。在 150 °C 时，Y_{2.43}Gd_{0.5}Al₅O₁₂:Ce_{0.07} 的亮度下降为室温的 78%。增大 Gd 的含量，会引起严重的热猝灭，150 °C 时，Y_{0.43}Gd_{2.5}Al₅O₁₂:Ce_{0.07} 亮度甚至会下降为室温时 30%。

参 考 文 献:

- [1] Su Qiang, Wu Haq, Pan Yuexiao, et al. Rare earth luminescent materials for white LED solid state lighting [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2005, 23(5): 513-517 (in Chinese).
- [2] Daniela Steigewald, Jerome C Bhat, Dave Collins, et al. Illumination with solid state lighting technology [J]. *IEEE, in Quantum Electronics*, 2002, 8(2): 310-320.
- [3] Wu Haq, Pan Yuexiao, Guo Chongfeng, et al. Fabrication and properties of rare earth phosphors and their applications in white-light LEDs [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2006, 27(2): 201-205 (in Chinese).
- [4] Yang Zhiping, Liu Yufeng, Li Xueqing. Luminescence properties of bright Ca₂SiD₃C_{1/2}:Eu²⁺ for white LED [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2006, 27(4): 629-632 (in Chinese).
- [5] Chen Ting, Chen Zhizhong, Lin Liang, et al. Methods for determining junction temperature of GaN-based white LEDs [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2006, 27(3): 407-412 (in Chinese).
- [6] Tetsushi Tamura, Tatsumi Setmoto, Tsunemasa Taguchi. Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100 V operation [J]. *J. Lum. in.*, 2000, 87-89: 1180-1182.
- [7] Chen Ting. Study on junction temperature and luminescence properties of GaN-based white LEDs [D]. *Beijing: Peking University*, 2004 (in Chinese).
- [8] Jin Shangzhong, Zhang Zaixuan, Hou Minxian, et al. Research on temperature property of illumination white LED [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2002, 23(4): 399-402 (in Chinese).
- [9] Lin Liang, Chen Zhizhong, Chen Ting, et al. Characteristics of the accelerated aging white LEDs [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2005, 26(5): 617-621 (in Chinese).
- [10] Chen Junfeng, Li Yun, Song Guilan, et al. Temperature dependence of luminescence and decay time under optical excitation from LiGd(BO₃)₃:Ce single crystals [J]. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 2007, 22(1): 25-29 (in Chinese).
- [11] Jong Su Kim, Yun Hyung Park, Snu Myung Kim, et al. Temperature-dependent emission spectra of M₂SiD₄:Eu²⁺ (M = Ca, Sr, Ba) phosphors for green and greenish white LEDs [J]. *Solid State Commun.*, 2005, 133(7): 445-448.
- [12] Sethur A A, Srivastava A M, Camanzo H A, et al. Ce³⁺ based phosphors for blue LED excitation [J]. *SPIE*, 2004

5187: 142-149

- [13] Holloway W W, Kestigian Jr M. Optical properties of cerium-activated garnet crystals [J]. *J. Opt Soc Am.*, 1969, **59** (1): 60-63
- [14] Chen Du, Chen Chao. Enhancement of red emission on YAG:Ce³⁺ phosphors for white LED [J]. *J. Xiamen University (Natural Science)* (厦门大学学报, 自然科学版), 2007, **46**(5): 669-673 (in Chinese).

The Thermal Quenching of YAG:Ce³⁺ Phosphors for White LED Application

LI Huir-juan¹, SHAO Qiyue¹, DONG Yan¹, JIANG Jian-qing¹,
LIANG Chao², HE Jin-hua²

(1. *Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials School of Material Science and Engineering,
Southeast University, Nanjing 211189, China;*

2. *Jiangsu Subotek Nav Materials Co. Ltd., Nanjing 210008, China*)

Abstract The cerium-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Ce) phosphor is commonly used in white LED as the luminescence converter. The thermal quenching property of YAG:Ce³⁺ phosphor has important effects on the luminous efficiency, photochromic parameters and reliability of white LED at high temperature. In this paper, Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂ and Y_{2.93-y}Ce_{0.07}M_yAl₅O₁₂ (M = Lu, Gd) phosphors were prepared by the high temperature solid-state reaction method. The temperature-dependent photoluminescence properties of these phosphors were investigated under the excitation of 460 nm blue light. It is observed that the temperature has great influences on the photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors. With the temperature increasing, the relative brightness is decreased and the emission band shifts toward the red. For Y_{2.93}Al₅O₁₂:Ce_{0.07}, the relative brightness at 150 °C is only 89% compared with that at the room temperature, and the emission band shifts toward the red for about 10 nm. The Ce³⁺ concentration has no obvious effect on the thermal quenching properties of YAG:Ce³⁺. For Lu-doped YAG:Ce³⁺ phosphors, the blue shift of the emission spectra is observed because of the introduction of Lu³⁺ ion which has a smaller ion radius than that of Y³⁺ ion. The emission peak shifts to the blue for about 15 nm as the concentration of Lu increases from 0 to 2.5%. It is also noted that the Lu³⁺ substitution for Y³⁺ has an improvement on the thermal quenching property of YAG:Ce³⁺ phosphor. The relative brightness of Y_{2.93-y}Ce_{0.07}Lu_yAl₅O₁₂ phosphors with different y values retains above 94% at 150 °C compared with that at the room temperature. The relative brightness of Lu_{2.93}Al₅O₁₂:Ce_{0.07} phosphor changes very little at elevated temperature, and falls only by 3% at 150 °C compared with its brightness at room temperature. The Gd substitution for Y³⁺ can shift the emission spectra of YAG:Ce³⁺ toward longer wavelength, at the expense of deteriorating the thermal quenching property. The red shift of the emission peak with Gd-doped YAG:Ce³⁺ phosphors was measured up to 35 nm with the concentration of Gd increasing from 0 to 2.5%. At the same time, the emission intensity is falling down rapidly. With the concentration of Gd increasing, the thermal quenching properties of Gd-doped YAG:Ce³⁺ phosphors are also worsened. At 150 °C, the Y_{2.93-y}Gd_yAl₅O₁₂:Ce_{0.07} phosphor with y = 0.5 only can retain 78% of its luminescence at room temperature, lower than that of undoped YAG:Ce³⁺ phosphor. The relative brightness of Y_{2.93-y}Gd_yAl₅O₁₂:Ce_{0.07} phosphor with y = 2.5 is below 90% when temperature is above 60 °C, and drop to 30% at 150 °C.

Key words white LED; YAG:Ce³⁺ phosphors; thermal quenching