

铈掺杂钷镱铝石榴石相玻璃陶瓷的光学及光谱参数

龚桦¹, 赵昕², 于晓波¹, Setsuhisa Tanabe³, 林海^{1*}

1. 大连工业大学化工与材料学院, 辽宁 大连 116034
2. 大连工业大学信息科学与工程学院, 辽宁 大连 116034
3. 日本京都大学大学院人间环境学研究科, 日本 京都 606-8501

摘要 根据 X 射线衍射图谱对铈掺杂的钷镱铝石榴石相玻璃陶瓷的晶体结构进行分析, 采用直径 10 英寸积分球结合 CCD(charge coupled device)探测器系统, 对蓝色半导体发光二极管激发下铈掺杂钷镱铝石榴石相玻璃陶瓷的荧光光谱进行测试, 解析出样品发光的绝对光谱功率分布, 推导出光量子数分布, 求得荧光量子产率和组合白光的色坐标及其相关色温。结果表明, 所调查的铈掺杂钷镱铝石榴石相玻璃陶瓷在蓝光 LED 激发下的荧光量子产率为 29.2%, 所获得组合白光的色坐标 $x=0.319$, $y=0.349$, 相关色温为 6 086 K。尽管该混晶陶瓷的荧光量子产率稍小于铈掺杂 YAG 玻璃陶瓷, 但其与蓝光 LED 组合后发光的色温也明显低于后者, 从而为舒适型 LED 照明玻璃陶瓷的进一步优化提供了新思路。

关键词 玻璃陶瓷; 晶相; 光谱功率分布; 量子产率; 相关色温

中图分类号: O433; O794 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0128-05

引言

随着白光 LED 的实现, 人们看到了 LED 应用于照明的希望。LED 以其效率高、功耗小、寿命长、固态节能以及绿色环保等显著优点, 真正点燃了“绿色照明的光辉”^[1]。就白光 LED 照明技术而言, 当前主要运用“蓝光 LED+黄色荧光材料”的组合方式, 它也是目前商品化白光 LED 产品的主流方式, 即利用波长为 460~470 nm 的 GaN 基蓝光发光二极管作为基础光源, 所发出蓝光的一部分用来激发荧光粉, 使其发出黄绿色光, 另一部分则透过荧光粉, 透过的蓝光与荧光粉发出的黄绿色光混合成为白光, 即白光=蓝+黄的机制。

目前国内外白光 LED 灯源一般采用二极管阵列方式, 发光二极管中荧光粉均采用涂抹方式, 光源照射方向性较弱, 色温调节性相对较差, 不符合高品质照明的苛刻要求^[2-7]。多晶玻璃陶瓷与荧光粉体相比, 厚度易调整, 发光均匀性好, 色温调节幅度宽。稀土掺杂的玻璃陶瓷得到了广泛的研究与应用^[8-17]。日本京都大学对 Ce^{3+} : YAG 玻璃陶瓷进行了先期研制, 在蓝光 LED 激发下, 铈(Ce^{3+})掺杂钷铝石榴石(YAG)多晶玻璃陶瓷片的发光强度空间均匀, 荧光量子

产率高, 发光效果理想。然而美中不足的是 YAG 玻璃陶瓷与蓝光 LED 组合后发光的色温通常比较高, 属冷白光。为获得低色温白光, 设计和优化新组分玻璃陶瓷刻不容缓, 玻璃陶瓷的科研和商业前景巨大^[18-21]。

本文旨在研究新改进的 Ce^{3+} 掺杂玻璃陶瓷样品的晶相组分以及光学和光谱参数。通过 XRD 分析确定样品结构, 估算晶相组成, 基于荧光测试系统, 解析出样品发光的绝对光谱功率分布, 推导出光量子数分布, 求得荧光量子产率和组合白光的色坐标及其相关色温。新的混晶玻璃陶瓷在蓝光 LED 激发下的荧光量子产率稍小于 YAG 玻璃陶瓷的荧光量子产率, 但其与蓝光 LED 组合后发光的色温明显小于后者, 能更有效的降低白光 LED 器件的相关色温, 使人眼感觉舒适, 从而为进一步优化舒适型 LED 照明玻璃陶瓷提供可能。

1 实验过程

1.1 样品制备

Ce^{3+} 掺杂钷镱铝石榴石相玻璃陶瓷片的前驱体玻璃配料包括 Gd_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Li_2CO_3 和 CeO_2 , 其中激活剂 CeO_2 掺杂浓度为玻璃基质摩尔组分的 1%。配料充分混合后放入铂金坩锅中, 于升温到 1 600 °C 的电炉中加热

收稿日期: 2009-02-06, 修订日期: 2009-05-08

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校科学研究基金项目(20060162)资助

作者简介: 龚桦, 女, 1986 年生, 大连工业大学化工与材料学院硕士研究生 e-mail: wjs@dlpu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: lhai@dlpu.edu.cn

1 h 后, 将玻璃液倒入模具中冷却后退火。将制成的玻璃置于氧化铝坩埚中, 1 400 °C 热处理 9 h 后取出。所获样品由上下清晰分界的两层组成, 上层呈半透明淡乳白色, 下层呈金黄色, 上层物质的晶相混杂, 有待进一步研究, 而本工作所希望获得的钆镓铝石榴石混晶为黄色, 因此本研究中所取玻璃陶瓷片来自下层, 样品尺寸为 5 mm × 5 mm × 0.573 mm。

1.2 样品测试

利用 X 射线衍射仪 (Shimadzu, XRD-6000) 分析玻璃陶瓷样品的晶格构成, 测试条件为 Cu $K\alpha$ 射线, 电压 40 kV, 电流 30 mA。采用直径 10 英寸积分球 (Labsphere Inc.) 结合 CCD 探测器 (Ocean Optics, USB2000), 在蓝色半导体发光二极管激发下 (驱动电流 20 mA), 对样品的荧光发射特性进行表征, 测试系统及测量步骤详见文献 [20]。

2 实验结果与分析

2.1 混晶玻璃陶瓷的实际物相

图 1 为玻璃陶瓷样品的 X 射线衍射图谱。与 JCPDS 数据库中的 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 和 $Gd_3Al_5O_{12}$ 标准图谱相比, 可知样品结构是与 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 相同的立方晶系。基于 XRD 谱, 根据三强线法则和布拉格公式, 计算出样品的晶格常数 $d = 1.2179$ nm, 介于标准样 $Gd_3Ga_5O_{12}$ ($d_1 = 1.2383$ nm) 和 $Gd_3Al_5O_{12}$ ($d_2 = 1.2111$ nm) 之间, 推断样品由 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 两种石榴石物相组成。

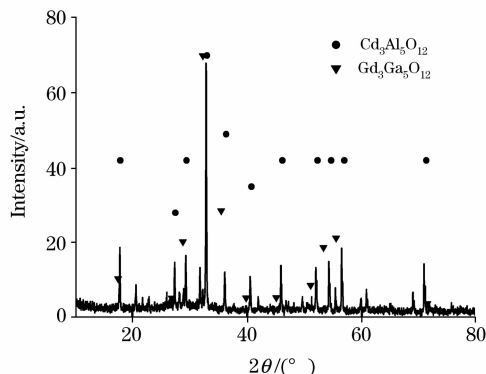


Fig. 1 X-ray diffraction pattern in the sample of glass-ceramics

混晶玻璃陶瓷片中, 若设 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 摩尔含量为 x , 则 $Gd_3Al_5O_{12}$ 摩尔含量为 $1-x$, 根据公式

$$d_1x + d_2(1-x) = d \quad (1)$$

得到样品中 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 和 $Gd_3Al_5O_{12}$ 的摩尔含量分别为 25% 和 75%, 即实际晶相为 $Gd_3(Ga_{1.25}Al_{1.75})O_{12}$, 文中简称为 GGAG 玻璃陶瓷。

2.2 荧光发射的绝对光谱功率分布

发光或激光材料光谱功率分布参量涉及光度学和辐射度学两个方面。光谱功率分布 (Spectral power distribution) $P(\lambda)$ 反映光源的光辐射强度与波长的关系, 表示不同波长下的辐射功率分布情况, 它的测量是发光材料性能评估的基础。

图 2 中曲线 1 为蓝光 LED 的绝对光谱功率分布, 曲线 2

表示蓝光 LED 激发下 Ce^{3+} 掺杂的 GGAG 玻璃陶瓷绝对光谱功率分布。为保证测试结果的准确性, 在测试蓝光 LED 绝对光谱功率分布时, 玻璃陶瓷样品侧立于 LED 旁, 以保证积分球内测试环境不发生显著改变, 减小测试误差。图中曲线表明: 在可见区内, 蓝光 LED 在 461 nm 处光谱功率分布最大; 加盖玻璃陶瓷样品后, LED 蓝光成分被部分吸收, 同时在 565 nm 处出现一个荧光光谱功率分布峰, 其峰值为 $6.32 \mu W \cdot nm^{-1}$ 。

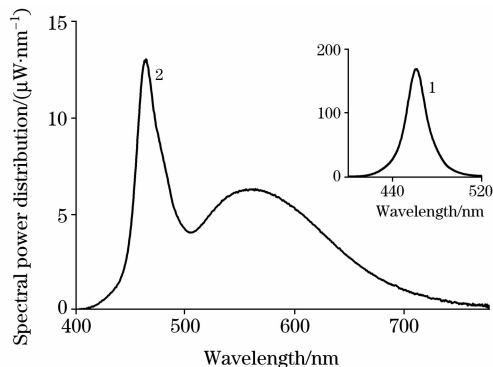


Fig. 2 Spectral power distribution of luminescence in the $Ce^{3+} : GGAG$ glass-ceramics under the excitation of a blue LED

在辐射度学中, 辐射通量可由光谱功率分布求得。整个可见区内的总辐射通量 (Φ_e) 表示为

$$\Phi_e = \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} P(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

根据 (2) 式计算得到在蓝光 LED 激发下 $Ce^{3+} : GGAG$ 玻璃陶瓷在可见区内的总辐射通量为 1.339 mW。

2.3 荧光发射的光通量分布

在可见光范围内, 光源发射的光和辐射将引起人眼的视觉效应, 光源发射的辐射通量中能引起人眼视觉效应的部分称为光通量 (Ψ_v), 单位流明 (lm), 光通量可以写为

$$\Psi_v = K_m \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} V(\lambda) P(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

这里 $P(\lambda)$ 是光源发射的绝对光谱能量分布, $V(\lambda)$ 是光谱光视效率, K_m 为 555 nm 对应下最大荧光效率 ($K_m = 683 \text{ lm} \cdot W^{-1}$)。

图 3 为蓝光 LED 激发下 $Ce^{3+} : GGAG$ 玻璃陶瓷的光通量分布曲线, 根据式 (3) 计算得到在蓝光 LED 激发下 $Ce^{3+} : GGAG$ 玻璃陶瓷在可见区内的总光通量为 0.402 lm。

2.4 蓝光 LED 激发下 $Ce^{3+} : GGAG$ 玻璃陶瓷的光量子分布及荧光量子产率

光量子分布 $N(\bar{\nu})$ 与光谱功率分布 $P(\lambda)$ 有如下关系

$$N(\bar{\nu}) = \frac{\lambda^3}{hc} P(\lambda) \quad (4)$$

式中, λ 和 $\bar{\nu}$ 分别为波长及波数; h 为普朗克常数; c 为真空中的光速。

荧光量子产率 (QY) 代表荧光体吸收光子发射荧光的效率。荧光量子产率可表示为:

$$QY = \frac{S_{em}}{L_{abs}} = \frac{S_{on} - S_{side}}{L_{side} - L_{on}} \approx \frac{S_{on}}{L_{side} - L_{on}} \quad (5)$$

式中 S_{em} 为样品受激发后发出的光子数, L_{abs} 为样品吸收光子数, L_{side} 与 L_{on} 分别为蓝光 LED 发出(样品侧立于蓝光 LED 旁)和透过(样品覆盖蓝光 LED)的光子数, S_{side} 与 S_{on} 分别为样品侧立和覆盖两种情况下发出的光子数。

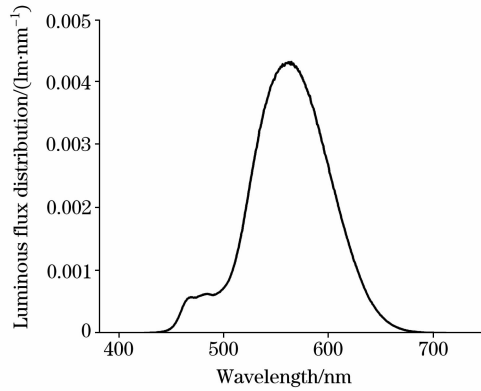


Fig. 3 Luminous flux distribution of luminescence in the Ce^{3+} : GGAG glass-ceramics under the excitation of a blue LED

图 4 中曲线 1 表示玻璃陶瓷样品侧立于蓝光 LED 旁的光量子分布, 曲线 2 表示蓝光 LED 激发 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷的光量子分布, 包含 a 与 b 两部分, a 对应 LED 激发玻璃陶瓷样品时剩余的蓝光成分, b 则表示样品被激发发出的黄光成分。因 a 与 b 两部分发生重叠, 因而对 2 个峰进行高斯拆分(图 5)。对上述光量子分布积分, 分别得到 L_{side} , L_{on} 和 S_{on} 的值, 代入(5)式, 计算出 Ce^{3+} 的 565 nm 高效黄色荧光发射的荧光量子产率为 29.2%。

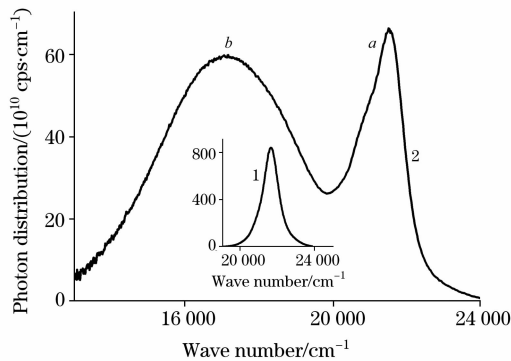


Fig. 4 Photon distribution of luminescence in the Ce^{3+} : GGAG glass-ceramics under the excitation of a blue LED

2.5 蓝光 LED 激发下 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷产生的组合白光的相关色温

色坐标和色温是描述光源或发光体特性的基本参数。实验中, 在蓝光 LED 激发下, 0.573 mm 厚度的 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷产生的组合白光的色坐标可通过光谱功率分布和 CIE1931 标准公式^[21]进行计算。在 XYZ 表色系统中, 色品坐标 x , y , z 与三刺激值的关系为:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (6)$$

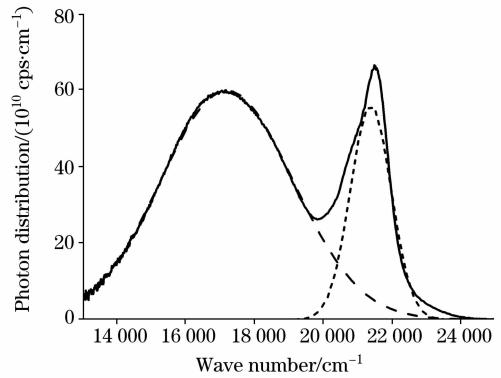


Fig. 5 Multi-peaks Gaussian fitting for photon distribution of luminescence

对于一光谱分布已知为 $P(\lambda)d\lambda$ 的光源来说, 其三刺激值可表示为

$$\begin{aligned} X &= \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \\ Y &= \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \\ Z &= \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ 和 $\bar{z}(\lambda)$ 为光谱三刺激值。基于 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷光谱功率分布, 经计算得到 $x=0.319$, $y=0.349$, 根据相关色温公式^[22, 23]

$$T = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514.31 \quad (8)$$

$$n = (x - 0.3320)/(y - 0.1858) \quad (9)$$

可知在蓝光 LED 激发下 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷产生的组合白光的相关色温为 6 086 K。

采用相同方法, 对文献[20]中报道的 Ce^{3+} : YAG 玻璃陶瓷(厚度为 0.536 mm)进行类似计算, 获知其组合白光的色坐标为 $x=0.260$, $y=0.284$, 相关色温为 12 650 K。相比可知, 在蓝光 LED 激发下厚度基本相同的 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷产生的组合白光的相关色温远小于 Ce^{3+} : YAG 玻璃陶瓷的相关色温, 说明在蓝光 LED 激发下 GGAG 混晶组分掺杂玻璃陶瓷比 YAG 玻璃陶瓷更利于相关色温的降低, 从而获得暖白光, 因此 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷较 Ce^{3+} : YAG 玻璃陶瓷来说是一种对人眼更为舒适的 LED 激发发光材料。

3 结 论

通过 X 射线衍射图谱对 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷的物相组分和晶格进行分析, 样品是由 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和 $Gd_5Ga_5O_{12}$ 两种石榴石物相混合组成的混合晶体, 采用积分球光谱测试系统, 在蓝色半导体发光二极管激发下, 对 Ce^{3+} : GGAG 玻璃陶瓷的荧光光谱进行测试, 解析出样品的绝对光谱功率分布, 并求得荧光量子产率为 29.2%, 进一步计算出组合白光的色坐标 $x=0.319$, $y=0.349$, 相关色温为 6 086 K。分析结果表明, 尽管掺杂 GGAG 玻璃陶瓷在蓝光 LED 激发下

的荧光量子产率稍小于 YAG 玻璃陶瓷的荧光量子产率, 但其与蓝光 LED 组合后发光的相关色温也明显小于后者, 能更有效的降低白光 LED 器件的相关色温, 使人眼感觉舒适, 因而 GGAG 玻璃陶瓷是一种相对舒适型 LED 激发发光材料。

参 考 文 献

- [1] YANG Yi, JIN Shang-zhong, SHEN Chang-yu, et al(杨 翼, 金尚忠, 沈常宇, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2008, 29(5): 800.
- [2] CHEN Li, ZHANG Jia-hua, ZHANG Xia, et al(陈 力, 张家骅, 张 霞, 等). Journal of Optoelectronics · Laser(光电子·激光), 2008, 19(5): 632.
- [3] SU Qiang, WU Hao, PAN Yue-xiao, et al(苏 锵, 吴 昊, 潘跃晓, 等). Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2005, 23(5): 513.
- [4] CHEN Zhi-hui, LI Jiang-tao, HU Zhang-gui, et al(陈智慧, 李江涛, 胡章贵, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2008, 23(1): 130.
- [5] LAI Hua-sheng, CHEN Bao-jiu, XU Wu, et al(赖华生, 陈宝玖, 许 武, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2005, 26(3): 354.
- [6] LI Pan-lai, YANG Zhi-ping, WANG Zhi-jun, et al(李盼来, 杨志平, 王志军, 等). Acta Phys. -Chim. Sin.(物理化学学报), 2008, 24(1): 179.
- [7] MENG Chun-xia, HUANG Shi-hua, YOU Fang-tian, et al(孟春霞, 黄世华, 由芳田, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 54(11): 5468.
- [8] HOU Zhao-xia, SU Chun-hui, ZHANG Hong-bo, et al(侯朝霞, 苏春辉, 张洪波, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2006, 26(6): 869.
- [9] LI Jiang, YANG Zhi-yong, WU Yu-song, et al(李 江, 杨志勇, 吴玉松, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2008, 23(3): 429.
- [10] WU Jia-lu, ZHANG Jun-jie, WANG Guo-nian, et al(吴家禄, 张军杰, 汪国年, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2007, 27(8): 1449.
- [11] YANG Zhi, REN Min, LIN Jian-hua, et al(杨 智, 任 敏, 林建华, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(9): 1339.
- [12] LI Yan-hong, ZHANG Yong-ming, ZHANG Yang, et al(李艳红, 张永明, 张 扬, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2008, 24(10): 1675.
- [13] LIU Chun-xu, ZHANG Jia-hua, LÜ Shao-zhe, et al(刘春旭, 张家骅, 吕少哲, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2004, 53(11): 3945.
- [14] ZHAO Shi-long, LI Shun-guang, HU Li-li, et al. Chinese Optics Letters, 2006, 4(4): 228.
- [15] ZHANG Jun-jie, HU Li-li, JIANG Zhong-hong(张军杰, 胡丽丽, 姜中宏). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2007, 35(S1): 59.
- [16] BAO Jin-rong, ZHU Xiao-wei, WANG Xin-bo, et al(宝金荣, 朱晓伟, 王新波, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(3): 527.
- [17] LUO Yong-shi, ZHANG Jia-hua, WANG Xiao-jun(骆永石, 张家骅, 王笑军). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2008, 29(2): 274.
- [18] Fujita S, Yoshihara S, Sakamoto A, et al. Proc. of SPIE, 2005, 5941: 594111-1.
- [19] Tanabe S, Fujita S, Yoshihara S, et al. Proc. of SPIE, 2005, 5941: 594112-1.
- [20] LI Chang-min, YU Xiao-bo, ZHAO Xin, et al(李长敏, 于晓波, 赵 昕, 等). Glass and Enamel(玻璃与搪瓷), 2008, 36(1): 1.
- [21] XU Xu-rong, SU Mian-zeng(徐叙谟, 苏勉曾). Luminescence and Luminescent Materials(发光学与发光材料). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004. 651.
- [22] McCamy C S. Color Research & Application, 1992, 17(2): 142.
- [23] ZHANG Hao, XU Hai-song(张 浩, 徐海松). Optical Instruments(光学仪器), 2006, 28(1): 54.

Optical and Spectral Parameters in Ce³⁺-Doped Gadolinium Gallium Aluminum Garnet Glass-Ceramics

GONG Hua¹, ZHAO Xin², YU Xiao-bo¹, Setsuhisa Tanabe³, LIN Hai^{1*}

1. School of Chemical Engineering and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

2. School of Information Science and Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

3. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto-Ku 606-8501, Japan

Abstract The crystalline phases of Ce³⁺-doped gadolinium gallium aluminum garnet (GGAG) glass-ceramics were investigated by X-ray diffraction, and the fluorescence spectra were recorded under the pumping of blue light-emitting diode (LED) using an integrating sphere of 10-inch in diameter, which connected to a CCD detector. The spectral power distribution of the glass-ceramics was obtained from the measured spectra first, and then the quantum yield was derived based on the photon distribution. The quantum yield of Ce³⁺ emission in GGAG glass-ceramics is 29.2%, meanwhile, the color coordinates and the correlated color temperature (CCT) of combined white light were proved to be $x=0.319$, $y=0.349$ and 6 086 K, respectively. Although the quantum yield is a little smaller than the value in Ce³⁺-doped YAG glass-ceramics, the CCT of the combined white light is much smaller than that in the latter. The optical behavior of GGAG glass-ceramics provides new vision for developing comfortable LED lighting devices.

Keywords Glass-ceramics; Crystalline phases; Spectral power distribution; Quantum yield; Correlated color temperature

(Received Feb. 6, 2009; accepted May 8, 2009)

* Corresponding author