

LED 用荧光玻璃的制备及性能研究

张 延¹, 刘 升¹, 许虹杰², 王连军¹, 江 莞¹

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620 2. 上海柯瑞冶金炉料有限公司, 上海 201908)

摘 要: 以行星球磨得到的 SiO₂ 粉体和商用 Ce:YAG 荧光粉为原料, 采用放电等离子体烧结技术(简称 SPS)成功制备块体荧光玻璃。利用 XRD、SEM、紫外/可见分光光度计和荧光光谱仪等研究了 Ce:YAG 荧光玻璃的物相、显微结构、吸收和发光性能等。研究结果表明: SPS 烧结制备的块体荧光玻璃样品主体是非晶相, 同时荧光粉颗粒在玻璃基质中均匀分布, 颗粒大小也未发生变化, 这表明荧光粉晶体在 SPS 烧结过程中没有发生化学分解反应, 在玻璃基体中得到很好地保存。该荧光玻璃吸收峰在 460 nm 左右, 发射波长在 530 nm 左右。通过对不同含量荧光粉的荧光玻璃进行发光性能表征, 发现荧光粉含量为 3wt% 的荧光玻璃性能最佳, 以此封装的白光 LED 样品在 800 mA 电流驱动下, 获得白光输出, 色坐标为(0.33, 0.38)。

关 键 词: 白光 LED; Ce:YAG; 荧光玻璃; 放电等离子体烧结

中图分类号:TQ174 文献标识码:A

Preparation and Performance of Ce:YAG Phosphor-in-glass

ZHANG Yan¹, LIU Sheng¹, XU Hong-Jie², WANG Lian-Jun¹, JIANG Wan¹

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Career Metallurgy Furnace Material Co., Ltd., Shanghai 201908, China)

Abstract: One-step spark plasma sintering (SPS) process was introduced to fabricate Ce:YAG phosphor-in-silica-glass (PiSG), of which the composite powder of glass powder/commercial Ce:YAG phosphor was directly obtained by ball mill grinding. The phase, microstructures, absorption spectrum and photoluminescence properties of PiSG samples were investigated by XRD, SEM, UV-Vis spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer, etc. The results showed that the as-sintered PiSG sample had amorphous phase and the Ce:YAG phosphor particles was uniformly distributed in glass matrix with no size change, indicating that Ce:YAG phosphor particles were well preserved in silica glass matrix without any decomposition reaction. There was a strong absorption peak around 460 nm and a broad emission band peaked at 530 nm of PiSG sample. The properties of PiSG samples were studied by adjusting the phosphor concentration, demonstrating that the photoluminescence intensity reached the highest when Ce:YAG phosphor concentration was 3wt%. Besides, the optimized 3wt% PiSG based LED modules fell into white light range(0.33, 0.38) under 800 mA current drive.

Key words: white LED; Ce:YAG; phosphor-in-glass; spark plasma sintering

收稿日期: 2014-11-10; 收到修改稿日期: 2015-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(11179028, 51432004); 上海市优秀技术带头人计划(15XD1525100)

National Natural Science Foundation of China (11179028, 51432004); Program of Shanghai Subject Chief Scientist (15XD1525100)

作者简介: 张 延(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: zy_hjh@live.com

通讯作者: 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

白光 LED 被誉为第四代照明光源,具有效率高、稳定性好、寿命长和体积小等优点,在室内照明、户外照明和特种照明领域得到越来越广泛的应用^[1-4]。但随着 LED 输出功率的增加,LED 芯片温度大幅上升,进而导致封装用环氧树脂/硅胶老化泛黄,最终导致 LED 器件的性能劣化,如光效损失、色温漂移、寿命减少等问题^[5]。

荧光玻璃^[6-7]和荧光玻璃陶瓷^[8-9]等新型无机块体荧光材料因为具有高稳定性、高热导率和长寿命等特点,是解决上述问题的一个有效途径。目前制备荧光玻璃陶瓷的主要方法是熔融淬冷法,如最早报道 Ce:YAG 荧光玻璃陶瓷的日本电气硝子公司即采用此方法^[10-11],这种方法类似传统的玻璃高温熔融法,具有技术简单的优点,但是使用该方法制备荧光玻璃陶瓷熔融温度高达 1500~1650℃,需要较长时间的熔融和热处理,且量子产率只有 30%。近几年,低熔点玻璃与荧光粉混合烧结荧光玻璃的方法^[12-13]使得烧结温度大大降低,并且量子效率也得到提高。但这种低熔点玻璃存在成本高、能耗大等问题,并且荧光粉在玻璃熔体中可能发生界面反应,降低荧光粉的发光性能。

本工作直接采用商用 Ce:YAG 荧光粉和球磨制备的 SiO₂ 玻璃粉为原料,利用 SPS 烧结制备荧光玻璃。在 1200℃/2 min, 50 MPa 条件下成功制备荧光玻璃,整个烧结时间为 11 min。结果表明:使用 SPS 烧结制备荧光玻璃,烧结温度远低于传统熔融法所需要的温度^[14]。

1 实验方法

1.1 样品制备

首先根据文献[15]采用球磨法将石英管破碎成所需 SiO₂ 粉体,系统研究了不同球磨时间与粉

体粒径的关系,制备出合适的 SiO₂ 粉体。然后按照一定的比例将 SiO₂ 粉体和商用 Ce:YAG 荧光粉球磨混合。称取一定量混合好的粉体,装入 $\phi 10$ mm 的石墨模具中再放入 SPS 装置中进行烧结。烧结温度为 1200℃,保温 2 min,烧结压力为 50 MPa。烧结样品经过双面磨抛处理成 $\phi 10$ mm \times 1 mm 的玻璃圆片。

1.2 表征

采用百特仪器有限公司 BT-9300ST 型激光粒度分布仪对玻璃粉体进行粒径分析;采用日本 RIGAKU(理学)公司的 D/max-2550 型 X 射线衍射仪对荧光玻璃样品进行物相分析;采用日本电子 JSM-5600LV 扫描电子显微镜进行形貌和元素分析;采用日本岛津公司 UV-3600 型紫外/可见光分光光度计测试荧光玻璃的透过率光谱;采用日本 JASCO 公司的 FP-6600 型荧光光谱仪测试荧光玻璃的光致发光光谱;最后将荧光玻璃与蓝光 LED 芯片组装成白光 LED 样品,使用杭州虹谱光电公司的 HSP-3000 型光谱分析仪测试色坐标参数。

2 结果与分析

2.1 粒径分析

为了获得粒径最优的 SiO₂ 粉体,实验研究了不同球磨时间对 SiO₂ 粉体粒径的影响。图 1 是不同研磨时间得到的 SiO₂ 粉体的粒径分布和中位粒径值。由图 1(a)可以看出,当球磨时间达到 12 h 以上, SiO₂ 粉体粒径分布开始宽化。而由图 1(b)更可以直观看出,随着球磨时间的增加,粉体中位粒径首先减小,当球磨时间达到 12 h 以上,粒径反而增大,这可能是由于粉体发生了团聚。因此实验将球磨时间确定为 12 h,此时粉体的粒径分布较窄,中位粒径在 2.95 μ m 左右。

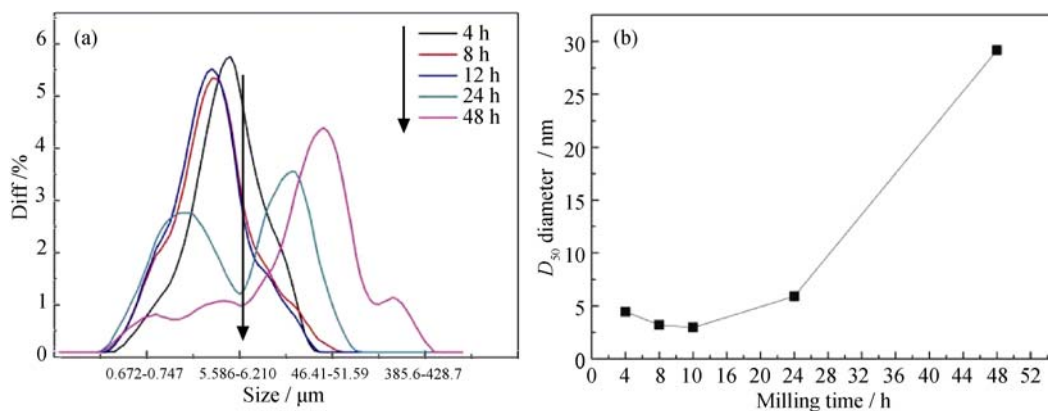


图 1 (a)不同研磨时间的 SiO₂ 粉体粒径分布和(b)中位粒径值

Fig. 1 (a) Size distribution and (b) median particle diameter of the SiO₂ powders milled for different time

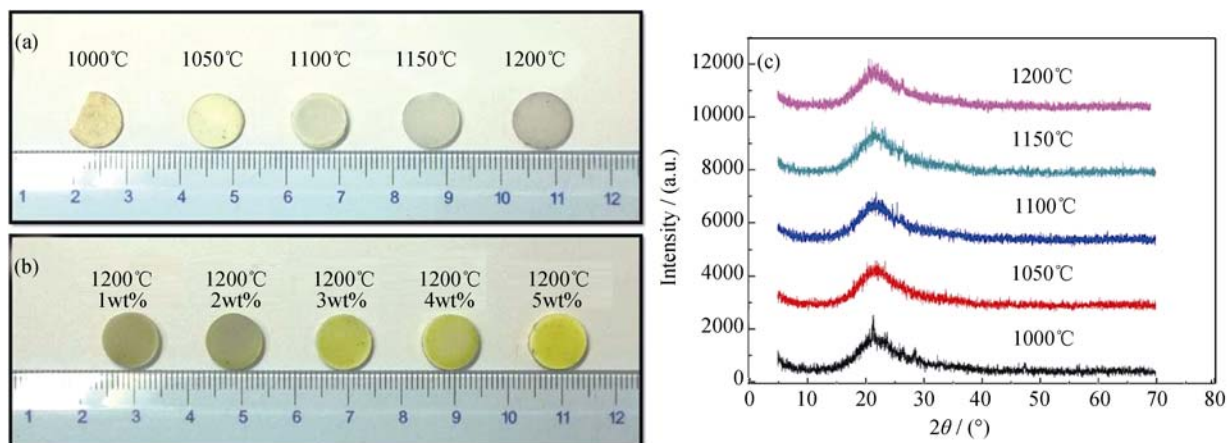


图 2 不同烧结温度制备的纯石英玻璃样品(a), 不同荧光粉浓度的荧光玻璃样品(b)的照片和不同烧结温度制备的纯石英玻璃样品 XRD 图谱(c)

Fig. 2 Pictures of (a) as-sintered quartz glass samples sintered at different temperatures and (b) PiSG samples with different phosphor concentrations (c) XRD patterns of quartz glass samples sintered at different temperatures

2.2 烧结性能分析

为了获得透明的玻璃样品, 实验首先研究了 SPS 制备纯石英玻璃的最佳烧结制度。图 2 是不同温度制备的纯石英玻璃实物照片。从图 2(a)可以看出, 当烧结温度从 1000℃ 递增到 1200℃, 玻璃样品逐渐变透明。图 2(c)是纯石英玻璃对应的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 当烧结温度从 1000℃ 递增到 1200℃, 玻璃样品的衍射峰逐渐呈现典型的玻璃馒头峰。为了使样品烧结成玻璃, 采用 1200℃ 的烧结温度比较合适。利用 SPS 技术制备了不同浓度的荧光玻璃, 如图 2(b)所示, 从图中可以看出, 随着荧光粉浓度增加, 荧光玻璃的颜色逐渐加深, 透明度也下降。

2.3 物相结构分析

图 3(a)为 SPS 烧结制备的荧光玻璃和荧光粉的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 荧光玻璃样品在 23.24° 处存在一个宽峰, 这是典型的 Si-O-Si 非晶衍射峰。除此之外荧光玻璃样品的衍射峰均来自 Ce:YAG 荧光粉的特征峰, 这表明虽然样品主体仍为玻璃相, 但是 SPS 烧结并没有破坏 Ce:YAG 晶体结构, 荧光粉被完好地固化在玻璃基体中。为了进一步考察荧光粉在玻璃基体中的形貌, 实验使用光学显微镜对荧光玻璃进行了光学分析, 图 3(b)是 3wt% 荧光玻璃的光学显微照片, 插图是相同放大倍数下的荧光粉的对比照片。由图 3(b)可以看出, 荧光粉颗粒在玻璃基质中均匀分布, 并没有出现被破坏的现象, 颗粒大小在 15~20 μm 之间, 与初始粉体的粒径相一致, 说明 SPS 烧结没有破坏荧光粉的形貌结构, 这与 XRD 分析结果相一致。

2.4 发光性能分析

为了考察荧光玻璃的性能, 实验研究了不同浓

度荧光玻璃的发光性能。图 4(a)是不同浓度的荧光玻璃透过光谱, 由图中可以看出, 随着荧光粉浓度从 1wt% 增加到 5wt% 时, 荧光玻璃在波长 400~780 nm 区间透过率从 20% 降低到 3% 左右。这是因为随着荧光粉浓度的增加, 玻璃样品透明度下降导致的。所有荧光玻璃样品在 450~470 nm 处有明显的吸收峰, 这是玻璃基质中 Ce:YAG 荧光粉的特性, 属于

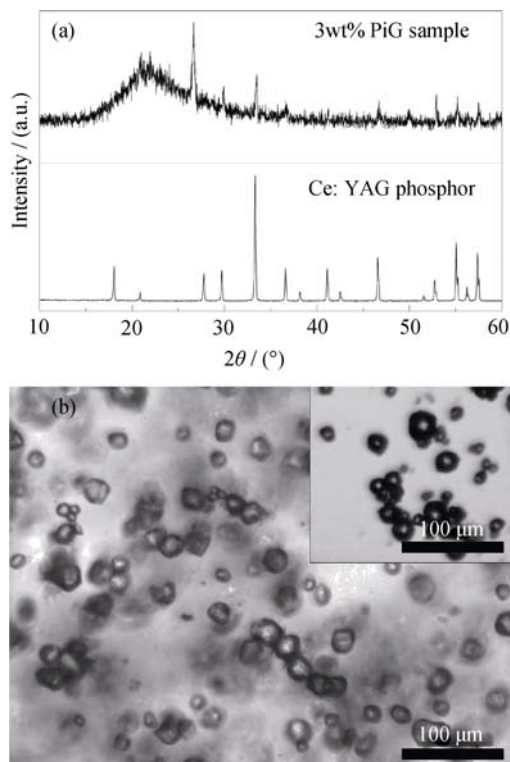


图 3 (a) 荧光玻璃和荧光粉 XRD 图谱和 (b) 3wt% 荧光玻璃光学显微图像, 插图为对应荧光粉图像

Fig. 3 (a) XRD patterns of the PiSG sample and commercial Ce:YAG phosphor and (b) optical micrograph of the 3wt% PiSG sample. Inset is the optical micrograph of Ce:YAG phosphor

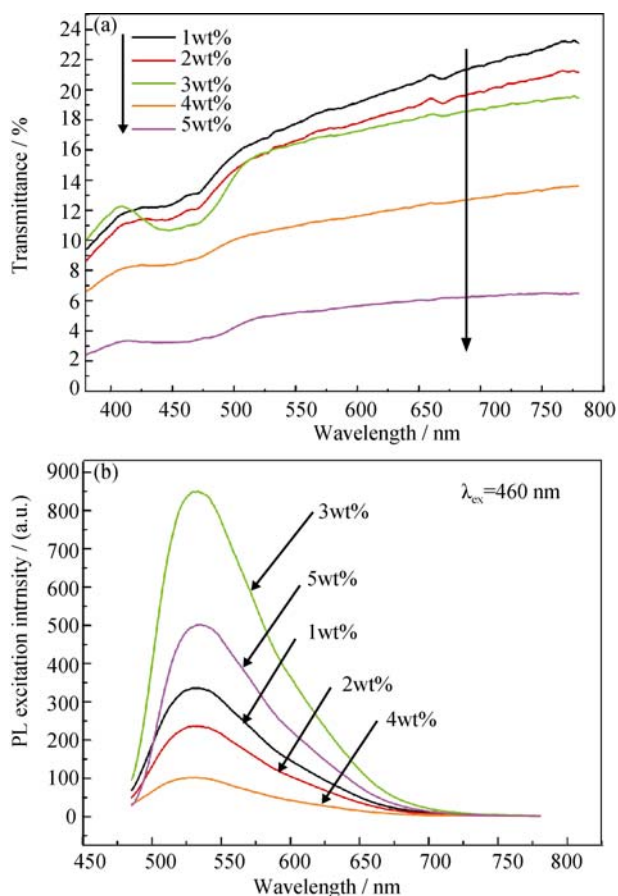


图4 不同浓度的荧光玻璃的透过光谱(a)和发射光谱(b)
Fig. 4 Optical transmittance (a) and photoluminescence spectra (b) of PiSG sample with various phosphor concentrations

Ce³⁺的5d-4f跃迁吸收。图4(b)是不同浓度荧光玻璃在460 nm激发下的光致荧光发射光谱,由图可以看出,在460 nm蓝光激发下荧光玻璃均具备530 nm的发射峰,当荧光粉浓度为3wt%时,荧光玻璃的发光强度最佳。这可能是因为荧光粉浓度太低会导致发光强度不高,而荧光粉浓度太高又会导致样品透明度大大下降,从而影响发光性能。

2.5 LED器件发光性能研究

实验采用商用10 W的蓝光LED集成芯片与玻璃片进行封装测试,具体过程如下:将 $\phi 20$ mm的荧光玻璃直接覆盖在上述LED芯片上面,周围使用导热膏粘好,制备成一个白光LED样品进行性能测试。图5是封装好的白光LED样品在8.80 V, 800 mA电源驱动下的色坐标图。在800 mA的电流驱动下,芯片发出的蓝光与荧光玻璃发出的黄光混合形成白光,此时白光LED样品的色坐标(x, y)=(0.33, 0.38),恰好落在白光区(0.33,0.33)附近。表明本实验采用SPS制备的荧光玻璃能够与蓝光LED芯片很好地匹配,形成白光输出,有望用于新一代白光LED器件。

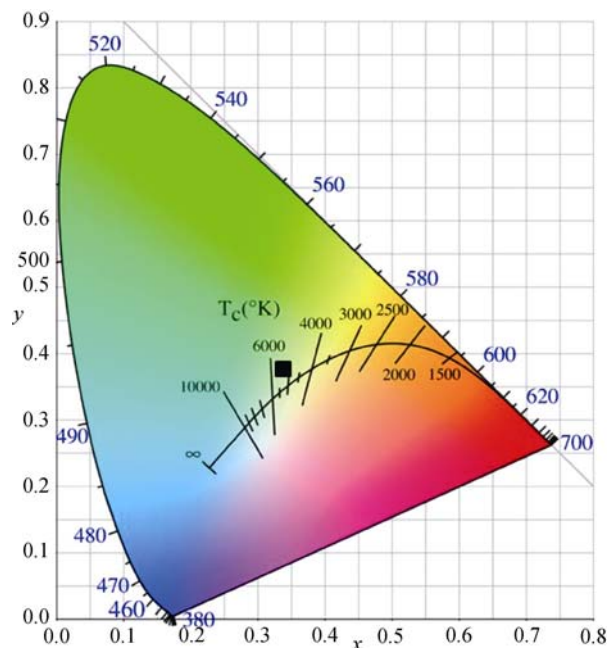


图5 荧光玻璃封装的白光LED色品坐标图
Fig. 5 Chromaticity color coordinates of the white LED modules employing 3wt% PiSG sample

3 结论

通过不同球磨时间制备出合适的SiO₂粉体,与商业荧光粉直接混合,利用放电等离子体烧结(SPS)技术制备出块体荧光玻璃。通过研究不同温度制备的石英玻璃来确定最佳的烧结工艺,再制备出最优性能的荧光玻璃。结果表明:Ce:YAG荧光粉经过SPS烧结没有发生物理化学性能变化,很好地固化在玻璃基体中,其中荧光粉浓度为3wt%的荧光玻璃性能最优,与LED蓝光芯片封装的LED样品能够获得白光输出,色坐标为(0.33, 0.38)。

参考文献:

- [1] ZHANG Q, ZHANG L, HAN P, *et al.* Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**(6): 1108–1122.
- [2] Ye S, XIAO F, PAN Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2010, **71**(1): 1–34.
- [3] CRAWFORD M H. LEDs for solid-state lighting: performance challenges and recent advances. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2009, **15**(4): 1028–1040.
- [4] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart. *Science*, 2005, **308**(5726): 1274–1278.

- [5] TSAI C C, HSU Y C, HUANG S B, *et al.* Investigation of Ce: YAG doping effect on thermal aging for high-power phosphor-converted white-light-emitting diodes. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2009, **9(3)**: 367–371.
- [6] WANG J, TSAI C C, CHENG W C, *et al.* High thermal stability of phosphor-converted white light-emitting diodes employing Ce: YAG-doped glass. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2011, **17(3)**: 741–746.
- [7] YI K L, JIN S L, JONG H, *et al.* Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications. *Optics letters*, 2012, **37(15)**: 3276–3278.
- [8] ZHU X H, FAN G H, WANG H L, *et al.* White LED packaged by novel Ce: YAG ceramic phosphor. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2010, **16(4)**: 389–393.
- [9] HUANG H Y, XIANG W D, ZHANG Z M, *et al.* Preparation and luminescence properties of cerium, manganese co-doping YAG glass ceramics. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2012, **06**: 726–731.
- [10] FUJITA S, YOSHIHARA S, SAKAMOTO A, *et al.* YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development. *Proceedings of the SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2005, **5941**: 594111–1–7.
- [11] FUJITA S, SAKAMOTO A, TANABE S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008, **14(5)**: 1387–1391.
- [12] TSAI C C, CHENG W C, CHANG J K, *et al.* Ultra-high thermal-stable glass phosphor layer for phosphor-converted white light-emitting diodes. *Journal of Display Technology*, 2013, **9(6)**: 427–432.
- [13] ZHANG R, LIN H, YU Y L, *et al.* A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, **8(1)**: 158–164.
- [14] YONG T O, FUJINO S, MORINAGA K. Fabrication of transparent silica glass by powder sintering. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, **3(4)**: 297–301.
- [15] WEEBER A W, BAKKER H. Amorphization by ball milling. A review. *Physica B*, 1988, **153(1/2/3)**: 93–135.