

YAG:Ce fosfor za konverziju plave u žutu svetlost sa povećanim udelom crvene komponente

DUŠAN M. BUČEVAC, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča,

Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Beograd

ORCID: 0000-0002-2731-6182

MIA O. OMERAŠEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke Vinča,

Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Beograd

ORCID: 0000-0003-2993-3990

VLADIMIR D. KRSTIĆ, Queen's University, Kingston,

Mechanical and Materials Engineering, Kanada

ORCID: 0009-0009-5007-7931

Originalni naučni rad

UDC: 546.18:535.37

DOI: 10.5937/tehnika2506573B

U ovom radu opisana je priprema YAG:Ce³⁺ fosfora za konverziju plave u žutu svetlost sa povećanim udelom crvene komponente. U cilju povećanja udela crvene svetlosti, u komercijalni prah YAG:Ce fosfora je dodat Cr-dopirani Al₂O₃ sa jakom crvenom emisijom koji je sintetisan glicin-nitratnom metodom. Utvrđeno je da optimalna koncentracija Cr u Al₂O₃ iznosi 0.3 mol%. Nakon sinterovanja na 1600 °C dobijeni su gusti uzorci YAG:Ce sa udelom Cr-dopiranog Al₂O₃ koji je varirao od 1 do 10 mas%. Mikrostrukturalna analiza je pokazala da se zrna Cr-dopiranog Al₂O₃ nalaze u matrici YAG:Ce. Pokazano je da ovaj kompozitni fosfor konvertuje plavu svetlost u žutu svetlost sa povećanim udelom crvene boje. Najveći udeo crvene komponente je izmeren u uzorcima YAG:Ce koji su sadržali 5 mas% Cr-dopiranog Al₂O₃. Povećanje udela crvene boje je praćeno smanjenjem intenziteta žute emisije usled transfera elektrona sa Ce³⁺ na Cr³⁺ kao i apsorpcije plave svetlosti od strane Cr-dopiranog Al₂O₃.

KLjučne reči: fotoluminescencija, žuti fosfor, YAG, konverzija

1. UVOD

LED (light emitting diodes) sijalice su gotovo u potpunosti zamenile standardne ili inkadescentne sijalice usled znatno manje potrošnje električne energije i niske emisije toplotne energije [1,2]. Najčešće korišćene LED sijalice su kombinacije plave diode i žutog fosfora koji deo plave svetlosti prevodi u žutu. Dobijena žuta svetlost u kombinaciji sa osnovnom plavom svetlošću daje belu svetlost. Potrošnja ovakvih sijalica je značajno niža od potrošnje sijalica koje bi se bazirale na kombinaciji tri osnovne diode kao što su crvena, zelena i plava. Najvažniji fosfor za konverziju

plave svetlosti u žutu je itrijum aluminijum garnet (YAG, Y₃Al₅O₁₂) dopiran trovalentnim cerijumom, Ce³⁺ [3,4]. Široka emisiona traka na oko 550 nm je rezultat 5d→4f prelaza 4f elektrona Ce³⁺ pobuđenih plavom svetlošću [5, 6]. Ovako dobijena svetlost ima relativno mali udeo crvene komponente što je čini „hladnom” svetlošću. Stoga bi bilo značajno povećati udeo crvene komponente uz minimalni pad intenziteta žute koponenete i učiniti LED svetlost što sličnijom prirodnoj svetlosti.

Prelazni metali imaju delimično popunjene orbitale i obično grade obojene komplekse. Kada se Al₂O₃ dopira sa hrom (III) jonima nastaje mineral rubin izrazito crvene boje [7]. Međutim, jednostavna kombinacija tankih listova sinterovane YAG:Ce i Al₂O₃:Cr keramike nije poželjna jer svaka vrsta veziva između različitih komponenti izaziva pad intenziteta svetlosti. Sa aspekta proizvodnje takođe bi bilo poželjno da keramička komponenta bude jedan komad koji bi bio ugrađen u uređaj.

Adresa autora: Dušan Bučevac, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Beograd, Mike Petrovića Alasa 12-14

e-mail: bucevac@vinca.rs

Rad primljen: 12.12.2025.

Rad prihvaćen: 17.12.2025.

U ovom radu je opisana sinteza kompozitnog fosfora koji se sastojao od YAG:Ce i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$. Pokazano je da prisustvo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ u matrici YAG:Ce povećava udeo crvene komponenete svetlosti.

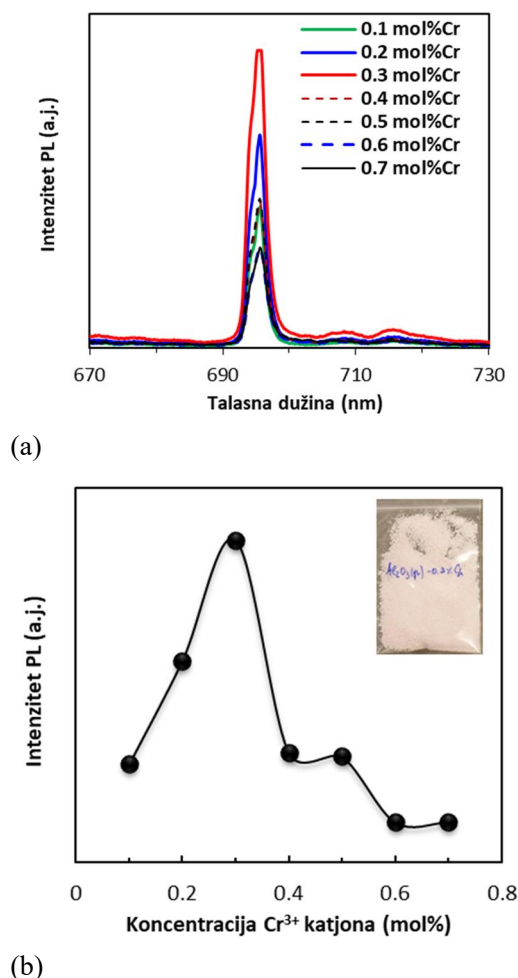
2. EKSPERIMENTALNI RAD

Al_2O_3 prahovi dopirani sa 0,1 – 0,7 mol% Cr^{3+} su dobijeni glicin-nitratnom metodom. Neophodne količine $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ su rastvorene u destilovanoj vodi zajedno sa glicinom koji je korišćen kao gorivo. Nakon intenzivnog mešanja rastvor je zagrevan brzinom od $1^\circ\text{C}/\text{min}$ do 600°C . Sa porastom temperature rastvor je postajao sve gušći sve do trenutka kada dolazi do samozapaljenja i intenzivne eksplozije nakon koje se dobija braon pepeo. Nakon kalcinacije na 900°C u trajanju od 1h dobijeni su crveni prahovi kod kojih je intenzitet crvene boje rastao sa povećanjem koncentracije hroma. Nakon merenja fotoluminescencije zaključeno je da prah dopiran sa 0,3 mol% Cr pokazuje najveći intenzitet emitovane crvene svetlosti. Stoga je $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0.3Cr}$ dodat u komercijalni prah YAG:Ce dopiran sa 0,2 mol% Ce proizveden od strane SkySpring Nanomaterials, Houston, USA. Količina $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0.3 Cr}$ dodatog u YAG:Ce je bila 0, 1, 3, 5, 10 mas%. Nakon mešanja u mlinu sa Al_2O_3 kuglama smeše su osušene i mehanički presovane u tablete prečnika 9 mm. Dobijeni kompakti su izostatski presovani pod pritiskom od 200 MPa a zatim sinterovani na 1.600°C u vazduhu, u trajanju od 10 h. Dobijeni uzorci su brušeni do debljine od 200 μm . Fazni sastav je potvrđen rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) na uređaju Rigaku, Japan u opesgu $15 - 80^\circ$. Relativna gustina uzoraka je određena Arhimedovom metodom koresteći pravilo smeše za izračunavanje teorijske gustine. Usvojeno je da je teorijska gustina YAG jednaka $4,56 \text{ g}/\text{cm}^3$ dok je gustina Al_2O_3 jednaka $3,98 \text{ g}/\text{cm}^3$. Nakon termičkog nagrizanja mikrostruktura je analizirana uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) dok je prisustvo Al_2O_3 faze potvrđeno elektronskom disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Fotoluminescencija (PL) je merena na sobnoj temperaturi uz pomoć Ocean Optics (Orlando, USA) fluorescentnog spektrofotometra pri čemu je 450 nm dioda korišćena za pobuđivanje uzoraka zalepljenih na aluminijumski nosač.

3. REZULTATI

Dopiranjem Al_2O_3 hromom nastaje mineral rubin koji poseduje oktaedarsku kristalnu strukturu i izrazito crvenu boju za razliku od Cr_2O_3 koji je zelen [11]. Očigledno da okruženje Cr^{3+} katjona u kristalnoj strukturi utiče na boju jedinjenja. Cr^{3+} katjon zamenjuje manji Al^{3+} katjon što utiče na promenu parametara kristalne rešetke a samim tim i na promenu jačine

kristalnog polja oko Cr^{3+} katjona tako da daje crvenu boju umesto zelene. Cr-dopiran Al_2O_3 pokazuje dobru apsorpciju plave svetlosti talasne dužine od 450 nm [12]. Tom prilikom elektroni prelaze na više energetske nivoe $^4\text{F}_1$ i $^4\text{F}_2$ a nakon toga se kroz metastabilno ^2E stanje vraćaju na osnovni nivo $^4\text{A}_2$. Relaksacija do metastabilnog stanja nije praćena emisijom dok su za $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ prelaz karakteristične dve veoma bliske emisijske linije na 692,9 i 694,3 nm [8, 9]. Fotoluminescentni (PL) spektri Al_2O_3 prahova dopiranih sa različitim količinama Cr^{3+} je data na slici 1a koja pokazuje dve emisijske linije oko 692-693 nm.

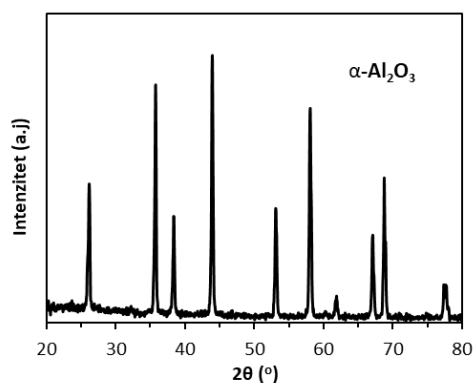


Slika 1 - (a) PL spektri Al_2O_3 prahova dopiranih različitim koncentracijama Cr^{3+} i (b) efekat Cr^{3+} koncentracije na intenzitet PL. Slika u gornjem desnom uglu pokazuje Al_2O_3 prah dopiran sa 0.3 mol% Cr. Pobuđivanje je izvršeno sa 450 nm

Najveći intenzitet karakterističnih linija je zabeležen za Al_2O_3 dopiran sa 0,3 mol% Cr^{3+} . S obzirom da se neke od PL linija preklapaju, efekat koncentracije na luminescenciju je pregledno sumiran na slici 1b koja pokazuje da intenzitet PL raste sa porastom koncentracije Cr^{3+} i dostiže maksimalnu vrednost u uzorku

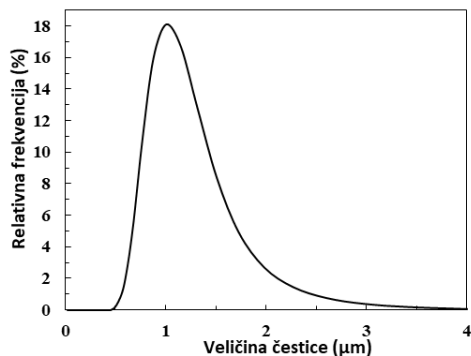
koji je dopiran sa 0,3 mol% Cr^{3+} . Dalje povećanje koncentracije Cr^{3+} je praćeno smanjenjem intenziteta luminescencije što se obično naziva koncentracionim gašenjem (quenching) koje je tipično za većinu neorganskih fosfora. Smatra se da se gašenje javlja zbog neradijacionih prelaza ekscitacione energije od jednog do drugog aktivacionog centra dok je na kraju ne absorbira neki od kristalnih defekata [10]. Verovatnoća ovog energetskog transfera je proporcionalna rastojanju između aktivacionih centara odnosno koncentraciji aktivatora/dopanta. S obzirom na najveći intenzitet luminescencije, Al_2O_3 dopiran sa 0,3 mol% Ce^{3+} je dodat u matricu komercijalnog YAG:Ce praha.

XRD analiza data na slici 2 potvrđuje da je prah dobijen glicin-nitratnom metodom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Prah koji je korišćen za XRD analizu je kalcinisan na 1600°C što je bila i temperatura sinterovanja.



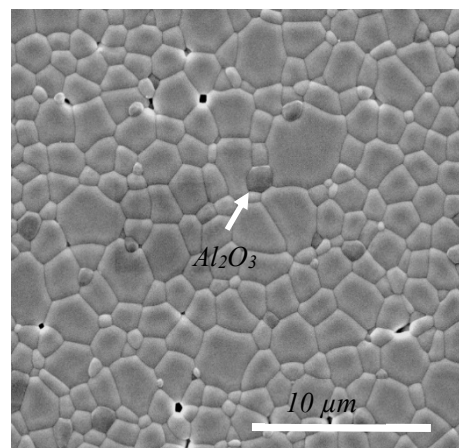
Slika 2 - XRD dijagram Al_2O_3 praha dopiranog sa 0,3 mol% Cr^{3+} kalcinisanog na 1600°C u trajanju od 2h

Al_2O_3 prah dopiran sa 0,3 mol% Cr^{3+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0,3Cr}$) je dodat u matricu komercijalnog YAG:Ce praha u količinama od 1, 3, 5 i 10 mas%. Nakon homogenizacije u mlinu sa Al_2O_3 kuglama analizirana je raspodela veličine čestica praha YAG:Ce sa 5 mas% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0,3Cr}$. Kao što slika 3 pokazuje, izmereno je da je srednja veličina čestica $1.18\ \mu\text{m}$.

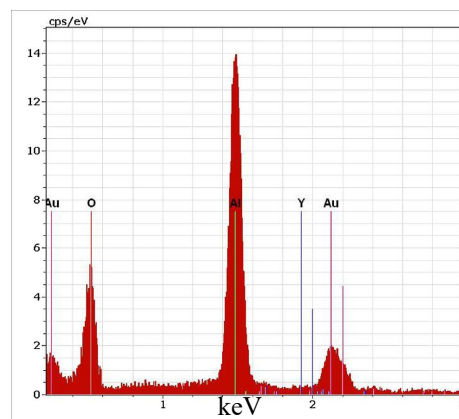


Slika 3 - Raspodela veličine čestica za prah dobijen dodatkom 5 mas% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0,3Cr}^{3+}$ u matricu komercijalnog YAG:Ce

Uzorci komercijalnog YAG:Ce praha koji su sadržali 1, 3, 5, 10 mas% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0,3Cr}$ su sinterovani na 1600°C u trajanju 10 h da bi se postigla visoka gustina. Količina dodatog Al_2O_3 nije pokazala uticaj na gustinu kompozitnog uzorka. Relativna gustina sinterovanih uzoraka je bila u opsegu 98,50-98,70 % od teorijske gustine. Eliminacija pora je značajna jer se pretpostavlja da su pore defekti koji utiču na smanjenje intenziteta dobijene svetlosti. Relativno dugo vreme sinterovanja je iniciralo i rast zrna. Kao što potvrđuje slika 4a, neka od YAG zrna mogu dostići veličinu od $6\ \mu\text{m}$. Umeren rast zrna je generalno poželjen jer se smanjuje udeo granice zrna koja se takođe može smatrati defektom koji ima negativan uticaj na intenzitet luminescencije. EDS analiza je potvrdila da tamna zrna koja su prisutna u strukturi predstavljaju Al_2O_3 fazu. Kao što slika 4b pokazuje, u tamnim zrnima su registrovani aluminijum i kiseonik ali ne i itrijum.



(a)

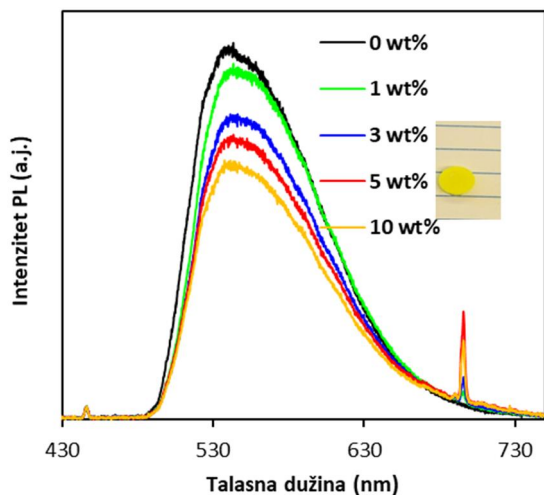


(b)

Slika 4 - (a) SEM mikrografija uzorka koji sadrži 5 mas% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0,3Cr}$ i (b) EDS analiza zrna Al_2O_3 .

Fotoluminescencija uzoraka YAG:Ce koji u sebi sadrže različite udele $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:0,3Cr}$ je izmerena i predstavljena na slici 5. Najveći intenzitet PL je

izmeren u uzorku koji ne sadrži Cr-dopiran Al_2O_3 . Široka emisiona traka na ~ 550 nm potiče od $5d \rightarrow 4f$ prelaza Ce^{3+} . Svetlost talasne dužine od 450 nm pobuđuje elektrone Ce^{3+} koji prelaze na viši energetski nivo, $5d_1$, tačnije na više stanje označeno sa $^2D_{5/2}$. Elektroni se potom vrlo brzo relaksiraju do nižeg stanja $5d_1$ nivoa označenog sa $^2D_{3/2}$. Nakon toga elektroni se vraćaju na osnovni $4f$ nivo pri čemu emituju žutu svetlost. Sa dodatkom dopiranog Al_2O_3 intenzitet PL opada što ukazuje na transfer kako elektrona tako i energije između energetskih nivoa Ce^{3+} i Cr^{3+} . Smatra se da elektroni sa $^2D_{3/2}$ nivoa Ce^{3+} mogu preći na $^4T_{2g}$ nivo Cr^{3+} a nakon toga relaksirati do osnovnog nivoa Cr^{3+} uz emisiju crvene svetlosti [13,14]. Očekivano je da ovi prelazi smanjuju intenzitet emisije žute boje koja potiče od relaksacije Ce^{3+} elektrona do osnovnog nivoa. Intenzitet široke emisije trake je takođe smanjen usled apsorpcije plave svetlosti (450 nm) od strane $\text{Al}_2\text{O}_3:0,3\text{Cr}$ što je već pokazano na slici 1. Takođe je važno skrenuti pažnju na emisiju traku na oko 694 nm koje potiču od emisije Cr^{3+} . Najveći intenzitet crvene emisije je izmeren za uzorak koji sadrži 5 mas% $\text{Al}_2\text{O}_3:0,3\text{Cr}$. Očigledno je da u uzorcima sa 10 mas% $\text{Al}_2\text{O}_3:0,3\text{Cr}$ dolazi do koncentracionog gašenja usred velike koncentracije aktivacionih centara. Možemo zaključiti da je optimalna količina $\text{Al}_2\text{O}_3:0,3 \text{ Cr}$ u YAG:Ce oko 5 mas% jer se pri tom udelu dobija žuta svetlost sa najvećim udelom crvene boje.



Slika 5 - Intenzitet PL uzoraka YAG:Ce sa različitim udelima $\text{Al}_2\text{O}_3:0,3\text{Cr}$. Slika u gornjem desnom uglu pokazuje sinterovan uzorak YAG:Ce sa 5 mas% $\text{Al}_2\text{O}_3:0,3\text{Cr}$.

4. ZAKLJUČAK

Cr-dopiran Al_2O_3 sa jakom crvenom emisijom je sintetisan glicin-nitratnom metodom. Optimalna koncentracija Cr u Al_2O_3 je iznosila 0,3 mol%. Cr-dopiran Al_2O_3 je dodat u komercijalni YAG:Ce fosfor za konverziju plave u žutu svetlost. Mikrostrukturalna analiza

je potvrdila da se zrna Al_2O_3 nalaze u matrici YAG:Ce. Pokazano je da ovaj kompozitni fosfor konvertuje plavu svetlost u žutu svetlost sa povećanim udelom crvene boje. Najveći udeo crvene boje je izmeren u uzorcima YAG:Ce koji su sadržali 5 mas% Cr-dopiranog Al_2O_3 . Povećanje udela crvene boje je praćeno smanjenjem intenziteta žute emisije usled transfera elektrona sa Ce^{3+} na Cr^{3+} kao i apsorpcije plave svetlosti od strane Cr-dopiranog Al_2O_3 .

5. ZAHVALNICA

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije. Evidencioni broj Ugovora o realizaciji i finansiranju naučnoistraživačkog rada je 451-03-136/2025-03/200017.

LITERATURA

- [1] Pimputkar S, Speck J.S, Denbaars S.P, Nakamura S. Prospects for LED lighting, *Nature Photonics*, Vol. 3, pp. 180–182, 2009.
- [2] Schubert E.F. Solid-state light sources getting smart, *Science*, Vol. 308, pp. 1274–1278, 2005.
- [3] Bando K, Sakano K, Noguchi Y, Shimizu Y. Development of high-bright and purewhite LED lamps, *Journal of light and visual environment*, Vol. 22, pp. 2-5, 1998.
- [4] Gibney E. Blue LED wins physics Nobel, *Nature*, Vol. 514, pp. 152–153, 2014.
- [5] Robbins D. J. The effects of crystal field and temperature on the photoluminescence excitation efficiency of Ce^{3+} in YAG, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 126, pp. 1550–1555, 1979.
- [6] Chen L, Chen X, Liu F, Chen H, Wang H, Zhao E, Jiang Y, Chan T.S, Wang C.H, Zhang W, Wang Y, Chen S. Charge deformation and orbital hybridization: intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ luminescence by doping Gd^{3+} for warm white LEDs, *Scientific Reports*, Vol. 5, pp. 1–17, 2015.
- [7] Rodrigues J, Carvalho A.F, Zanon J, Fernandes A, Costa F.M, Monteiro T. Red-Emitting Cr^{3+} on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ Spheres Obtained in Seconds Using Laser Processing, *Applies Sciences*, Vol. 14, pp. 528, 2024
- [8] Chandler D, Majumdar Z, Heiss G, Clegg R. Ruby Crystal for Demonstrating Time - and Frequency-Domain Methods of Fluorescence Lifetime Measurements, *Journal of Fluorescence*, Vol. 16, pp. 793-807, 2006.
- [9] Sorokin E, Solid-State Materials for Few-Cycle Pulse Generation and Amplification, in: Kärtner F. X. (Ed), *Few-Cycle Laser Pulse Generation and Its Applications*, Ch. 1, Springer, Berlin, 2004.

- [10]Liu Q, Yang Q, Guang Z, Shen L, Hao Z. The thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of Cr-doped alpha alumina transparent ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 579, pp. 259-262, 2013.
- [11]Blasse G. and Grabmaier B. C. *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994.
- [12]Liu D. Effects of Cr content and morphology on the luminescence properties of the Cr-doped alpha Al_2O_3 powders, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 4765-4769, 2013.
- [13]Jumpei U, Kuroishi K, Tanabe S. Yellow persistent luminescence in $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ -codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation, *Applied Physics Express*, Vol. 7, pp. 062201, 2014.
- [14]Feng S, Qin H, Wu G, Jiang H, Zhao J, Liu Y, Luo Z, Qiao J, Jiang J. Spectrum regulation of YAG:Ce transparent ceramics with Pr, Cr doping for white light emitting diodes application, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 37, pp. 3403-3409, 2017.

SUMMARY

YAG:CE PHOSPHOR FOR CONVERTING BLUE LIGHT INTO YELLOW LIGHT WITH AN INCREASED RED COMPONENT

In this work, a YAG:Ce³⁺ phosphor for the conversion of blue light into yellow light with an increased red component was synthesized. The red component was enhanced by adding Cr-doped Al_2O_3 with strong red emission, synthesized by the glycine-nitrate method, to a commercial YAG:Ce phosphor powder. It was found that the optimal Cr concentration in Al_2O_3 was 0.3 mol%. After sintering at 1600 °C, dense YAG:Ce samples containing Cr-doped Al_2O_3 in amounts ranging from 1 to 10 wt% were obtained. Microstructural analysis revealed that Cr-doped Al_2O_3 grains were distributed within the YAG:Ce matrix. It was demonstrated that this composite phosphor converts blue light into yellow light with an enhanced red component. The highest red contribution was measured in YAG:Ce samples containing 5 wt% Cr-doped Al_2O_3 . The increase in the red component was accompanied by a decrease in the intensity of the yellow emission due to electron transfer from Ce to Cr as well as absorption of blue light by the Cr-doped Al_2O_3 .

Key Words: photoluminescence, yellow phosphor, YAG, conversion