

DOI:10.16356/j.1005-2615.2016.01.010

可被蓝光激发的白光 LED 用红色荧光粉 材料体系与发光性能研究

汤 晔 傅仁利 曹 冰 张鹏飞 杨 芳

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:综述并讨论了目前研究的可被蓝光 LED 芯片有效激发且具有宽发射带的红色荧光粉,可以得出:白光 LED 用红色荧光粉主要包括碱土金属硫化物、新型氮化物及硅酸盐等,这些红色荧光粉均可被 460 nm 蓝光激发,并具有宽发射光谱的特点。同时着重分析了其晶体结构与荧光性能之间的联系,并探讨了高显色指数和色温可调的白光 LED 用红色荧光粉下一步的研究方向与应用趋势。

关键词:红色荧光粉;蓝光激发;光谱宽化;白光 LED

中图分类号:TQ139.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2615(2016)01-0058-09

Luminescent Properties of Blue Light Activated Red Phosphors for White LED

Tang Ye, Fu Renli, Cao Bing, Zhang Pengfei, Yang Fang

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: The red phosphors which can be effectively excited by the blue chip and have broad emission bands are reviewed and discussed in this paper. It is obtained that the phosphors mainly include alkaline earth sulfides, novel nitrides and silicates, and have the same characteristics of broad emission band when excited by the 460 nm blue LED chips. Moreover, the correlation between the crystal structure and the luminescent properties is emphatically analyzed, and some view points on the investigation and application of the red phosphors for high color index and adjustable color temperature white LEDs are proposed.

Keywords: red phosphors; blue light activation; spectra broadening; white LEDs

照明方式对现代人们的生活有着重要的影响,自从 1879 年爱迪生发明白炽灯后,现代意义上的电光源照明开始出现,极大地改善了人们的生活质量。然而,传统的电光源照明,如白炽灯,因存在发热量大、能耗高及寿命短等一系列缺点,已经逐渐退出照明市场。随后发展起来的高压放电灯和荧

光灯虽然提高了发光效率,但依然存在能耗高和汞污染等问题。半导体发光二极管(Light emitting diode, LED)的出现,为固体照明的实现奠定了物质基础。1997 年,日本日亚化学在其发明的蓝光 LED 芯片基础上,结合黄色荧光粉首次推出第一支商用白光发光二极管^[1]。此后,白光 LED 作为

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-07-10;**修订日期:**2015-10-15

通信作者:傅仁利,男,教授,博士生导师,E-mail:renlif@nuaa.edu.cn。

引用格式:汤晔,傅仁利,曹冰,等.可被蓝光激发的白光 LED 用红色荧光粉材料体系与发光性能研究[J].南京航空航天大学学报,2016,48(1):58-66. Tang Ye, Fu Renli, Cao Bing, et al. Luminescent properties of blue light activated red phosphors for white LED[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016, 48(1): 58-66.

一种新型的全固态照明光源,其发光效率逐年提高。2013 年 4 月,荷兰飞利浦电子公司宣布了一项光效达 200 lm/W 的优质白光 LED 照明产品,远高于荧光灯 100 lm/W 和传统灯泡 15 lm/W 的光效,而能耗仅相当于市场上同类 LED 产品能耗的 50%,计划于 2015 年推向市场,有望淘汰白炽灯和荧光灯,成为新一代绿色照明光源^[2]。LED 产品的发展意味着固态照明的革新,也伴随着其他领域技术的不断发展^[3]。

目前市场上应用最普遍的白光 LED,其技术方案是在蓝光 LED 芯片上涂覆黄色荧光粉 YAG:Ce³⁺,蓝光 LED 芯片出射 460 nm 左右的蓝光,部分蓝光被荧光粉吸收,激发所涂覆的荧光粉发射 550 nm 左右黄光,与剩余的蓝光混合实现白光出射^[1]。然而,上述白光成分中缺乏红光成分,显色指数不高,难以满足室内照明和要求高显色指数的场合。目前主要采用两种方法提高蓝光激发白光 LED 的显色指数,调控出射白光的色温:(1)在“蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉”的基础上,加入可被蓝光芯片激发的红色荧光粉以补充光谱中的红色成分^[4];(2)运用红、绿、蓝三基色混合产生白光的原理,采用蓝光 LED 芯片激发绿色和红色宽带荧光粉,从蓝光芯片透射出来的蓝光与荧光粉被激发产生的红光、绿光进行混合,实现全光谱发射,从而获得低色温、高显色指数的白光 LED^[5]。上述方案中要求黄色、绿色和红色荧光粉的光致发光效率相互匹配。虽然商用黄色和绿色荧光粉的光致发光效率已经可以达到很高水平,但现有的硫化物体系红色荧光粉由于发光效率低、稳定性差及光衰较大等缺点,难以满足白光 LED 三基色荧光粉封装的需求^[6]。因此,寻求和开发高效、可被蓝光激发的新型红色荧光粉,对于提高白光 LED 的显色指数和发光效率,推动半导体固体照明光源在家居照明中的应用具有重要的理论意义和应用价值。

目前研究较多的可被蓝光激发的红色荧光粉的种类并不多见,主要有碱土金属硫化物体系、新型氮化物体系和硅酸盐体系等。本文对于近年来所研究的可被蓝光 LED 芯片有效激发的红色荧光粉的材料体系和发光性能进行了分析评述,并结合作者的研究工作提出蓝光激发的高显色指数和低色温白光 LED 用红色荧光粉的一些研究方向。

1 碱土金属硫化物体系

以 CaS:Eu²⁺ 和 SrS:Eu²⁺ 为代表的碱土金属硫化物体系荧光粉是一类高效的红色发光材料,

在蓝光或紫外光的激发下,可以作为白光 LED 用红色荧光粉,发射波长分别为 650,620 nm,可用于制造低色温、高显色指数的白光 LED^[7-9]。将 CaS:Eu²⁺ 和 SrS:Eu²⁺ 复合物制成(Ca_{1-x}Sr_x)S:Eu²⁺,可在 430~500 nm 范围被有效激发,不仅如此,还可通过改变 Sr/Ca 的比值调控出射红光的波长。随着 Sr/Ca 比值逐渐增大,发射光谱的峰值向长波方向移动,主峰的相对强度也逐渐增大,图 1 为不同 Sr/Ca 比下 Ca_{1-x}Sr_xS:Eu²⁺ 的发射光谱^[10]。通过改变 Sr/Ca 比例,调制其激发光谱和发射光谱,可以实现与 LED 芯片的良好匹配。同样,若以 Mg 适量取代 Ca 位,也可增强荧光粉的发光强度,但发射峰会略微变窄^[9]。

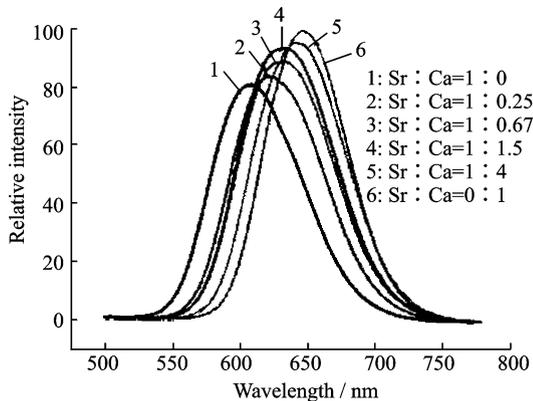


图 1 不同 Sr/Ca 比下 Ca_{1-x}Sr_xS:Eu²⁺ 的发射光谱(激发波长为 460 nm)

Fig. 1 Emission spectrum of Ca_{1-x}Sr_xS:Eu²⁺ under different Sr/Ca ratios($\lambda_{ex}=460\text{ nm}$)

然而在该体系荧光粉中硫元素容易析出,在大气中易与氧发生反应,化学性能很不稳定,且易潮解,因而使得晶体结构受到破坏,致使其发光效率和显色指数大大降低。虽然表面处理和添加辅助剂可以提高其化学稳定性^[7,10],但相较于其他体系的荧光粉,硫化物荧光粉的光衰仍然较大,目前已逐渐被其他体系的红色荧光粉取代。

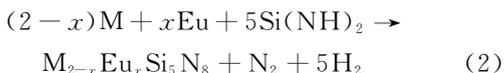
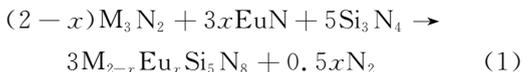
2 氮化物体系

氮化物发光材料的配体中,N³⁻电负性小,与配体 Eu²⁺ 之间的共价性较强,使得晶体场强度增大,电子云扩展效应增强,以致能级劈裂较宽,从而使激发带和发射带宽化,且稀土离子的 5d 轨道重心下降,故谱峰的位置易发生红移,从而实现长波发射。而且,由于[SiN₄]四面体的结构刚性很强,晶格振动较小,表现在光谱上为斯托克斯位移较小,此类荧光粉量子效率高,热猝灭性能好^[11-20]。

氮化物荧光粉由于具有独特的激发光谱(激发范围涵盖紫外到蓝光甚至绿光)以及优异的发光特性(热淬灭小、发光效率高等),其开发研制受到了科学界和产业界的极大关注。同时,鉴于氮化物荧光粉无毒、稳定性好,非常适合应用于白光 LED,特别是蓝色芯片的白光 LED 的产品中。

2.1 $M_2Si_5N_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 荧光粉

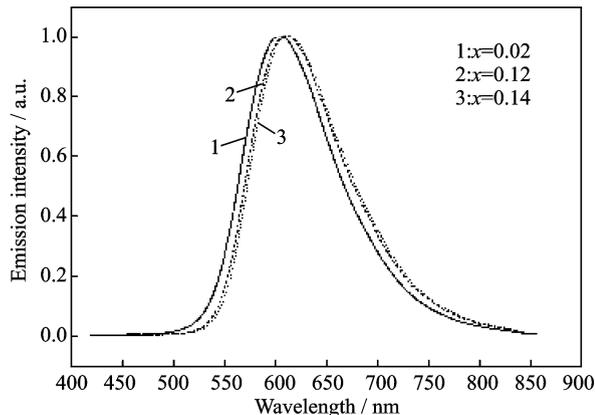
$M_2Si_5N_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 类荧光粉可通过高温固相法合成,大致有两种方法^[20],合成方程式分别如下



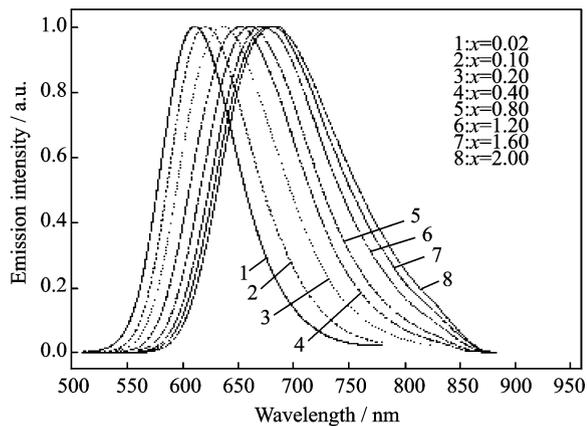
在 $M_2Si_5N_8$ 晶胞中,其晶体结构是基于共角的 $[SiN_4]$ 四面体组成的三维网状结构,有一半的 N 原子连接 2 个 Si 原子,其他 N 原子连接 3 个 Si 原子。其中 $Ca_2Si_5N_8$ 是单斜晶体结构,空间群号为 Cc, Ca^{2+} 离子占据 7 个氮配位的多面体格位; $Ba_2Si_5N_8$ 与 $Sr_2Si_5N_8$ 的晶体结构类似,均为正交晶系,其空间群为 $Pmn2_1$ ^[11]。 Eu^{2+} 在 $M_2Si_5N_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 晶格场的作用下可以出射 600~680 nm 的红光,因此, $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 作为重要的红色荧光粉得到研究者的广泛重视^[11-12]。

图 2 为 $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 荧光粉的激发和发射光谱^[12]。 $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 在 400~470 nm 光谱范围内有高效的吸收,证明其能被蓝光有效激发,这恰好与 InGaN 基 LED 芯片(465 nm)所发出的蓝光相匹配。不论改变碱土金属离子类型、晶体结构还是 Eu^{2+} 的浓度, $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ 激发带的峰值位置几乎都无变化。然而,随着 Eu^{2+} 浓度的增加, $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 荧光粉的出射光从橘黄色($M=Sr$)或黄色($M=Ba$)向红光连续变化,最大发射波长可达 680 nm^[12]。此外, $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 荧光粉的热淬灭性能良好,热衰减程度却很低,是非常合适的应用于白光 LED 的光转换红色荧光材料之一。

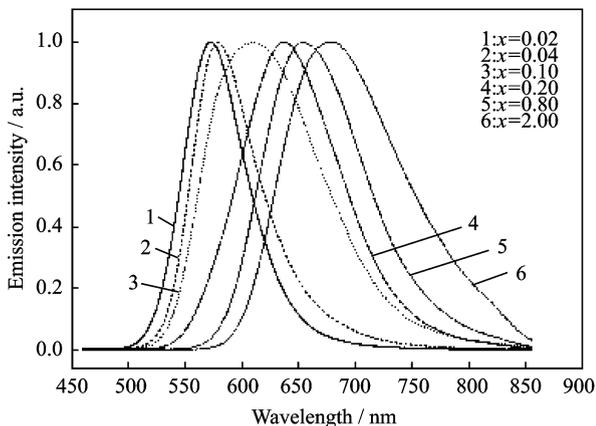
$Ca_2Si_5N_8$ 与 $Sr_2Si_5N_8$ 可组成 $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8$ 固溶体,其结构与 x 有关。通过 Ca^{2+} 离子部分置换 $Sr_2Si_5N_8$ 中的 Sr^{2+} 所制备的 $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ 荧光粉^[12-14],改变 Sr/Ca 的比例,可以改变或调控 $(Sr_{1-x}Ca_x)_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ 荧光粉的发射光谱位置。 $Sr_2Si_5N_8$ ($x=0$) 和 $Ca_2Si_5N_8$ ($x=1$) 分



(a) $M=Ca$



(b) $M=Sr$



(c) $M=Ba$

图 2 $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ 样品的激发和发射光谱^[12]

Fig. 2 Excitation and emission spectra of $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$

别对应 612 nm 和 605 nm 的红光发射,随着 Ca^{2+} 取代 Sr^{2+} 数量的增加,发射峰的位置向短波方向移动(图 3)。因此,可以通过改变稀土离子的掺杂浓度或者采用碱土金属离子之间的部分取代来实现光谱的可调性。但是,由图 2,3 比较可知,稀土离子的掺杂浓度的变化可以更大范围地改变发射峰的位置,而碱土金属离子的取代只可微调光谱,

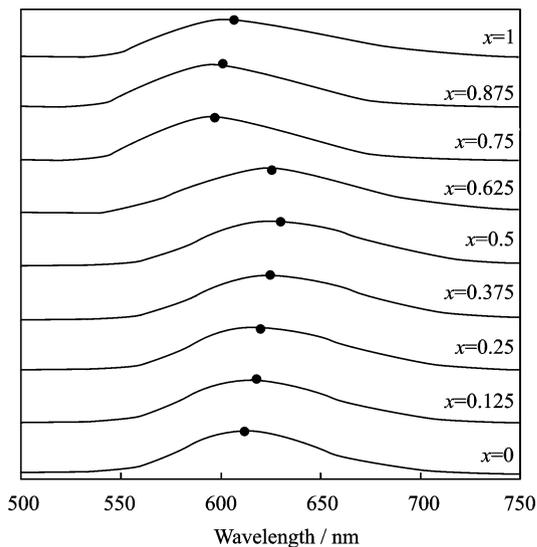


图 3 不同 Sr/Ca 比下 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱^[13]

Fig. 3 Emission spectrum of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors under different Sr/Ca ratios

前者影响更大,可得到很好的应用。

此外, $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 不仅是一种发光效率高的红色荧光粉,也常通过共掺 R^{3+} ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}$ 或 Tm) 作为长余辉材料^[21-23],越来越受人们的关注。

2.2 MAISiN_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 系列荧光粉

近年来,一种新型的适用于白光 LED 的红色高效荧光材料 $\text{MAISiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 逐渐发展起来。 CaAlSiN_3 具有正交结构,空间点群为 $\text{Cmc}2_1$,其晶体结构是由 $(\text{Si}/\text{Al})\text{N}_4$ 四面体作为基本单元构成的一个三维空间网格,在该网格中,有 $1/3$ 的 N 原子周围有 2 个 Si/Al 原子,剩下 $2/3$ 的 N 原子与 3 个 Si/Al 原子相连接,Al、Si 原子随机分布在 $(\text{Si}/\text{Al})\text{N}_4$ 的四面体格位上,而 Ca 原子占据由 M_6N_{18} 环 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Si}$) 形成的通道里的格点,配位氮原子数为 4^[15]。由于 MAISiN_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 强的晶体场作用, Eu^{2+} 离子能级劈裂较宽,出射位于 $610\sim 650$ nm 左右的红光,且发光效率较高,因而得到近年来学者的广泛关注。

传统 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉是以 Sr, Ca, RE (稀土), AlN, Si_3N_4 和 N_2 为原料在高温高压下合成。

Li 等^[24] 发现用 CaAlSi 合金和低浓度的 $\text{Eu}(\text{Ca}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{AlSi})$ 在氨气氛围下 $500\sim 800$ °C 即可获得铕离子掺杂的 CaAlSiN_3 ,大大降低了合成温度。

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱如图 4 所示,其激发光谱为宽带谱,从近紫外区延伸至绿光

区域($250\sim 600$ nm)都可以有效激发,适用于近紫外芯片和蓝光 LED 芯片。在 460 nm 蓝光激发下,发射光谱呈宽带发射,峰值位于 650 nm 左右。提高 Eu^{2+} 的掺杂浓度,发射光谱逐渐红移。通过温度猝灭性能测试,比较 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的性能差异,发现前者的热猝灭性能更稳定,可以更好地满足白光 LED 对红色荧光粉的市场要求。

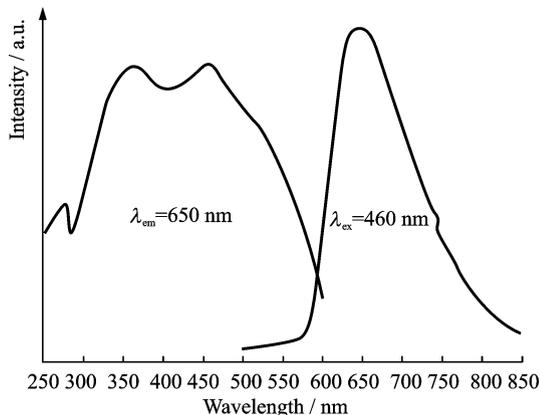


图 4 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱^[15]

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$

通过 Sr^{2+} 部分取代 Ca^{2+} 形成 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 固溶体^[16-17],可增加 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 基质晶格中大尺寸阳离子的浓度。图 5 为 455 nm 光激发下 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 样品的发射光谱。由图 5 可见,随着 Sr^{2+} 取代浓度的增加,发射峰值波长逐渐向短波方向移动, $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 样品的发射带位置由深红色 650 nm 蓝移至橙色 610 nm 处。与 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 类似,为实现光谱调控可通过改变激活离子的掺杂浓度或者采用合适的碱土金属离子取代形成固溶体。

通过 Ca^{2+} 位取代可以得到较好的荧光特性和热猝灭性,但具体的机制大多没有得到完善的解释。而 Wang 等^[25] 研制了 $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x})\text{N}_3:\text{Eu}$ 通过改变碱土金属阳离子价态,以 La^{3+} 或 Li^+ 部分取代 Ca^{2+} ,调整 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的比例以达到价态平衡的目的。图 6 是 La^{3+} 和 Li^+ 取代 Ca^{2+} 后荧光粉的热猝灭性能的变化,可以看到 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ ($x=0.00$) 发光强度随温度升高比 Li^+ 取代的稍快,但比 La^{3+} 取代的速率大大减慢,这种截然相反的现象说明了 Eu^{2+} 对所处晶体场环境很敏感,包括氮负离子和邻位上的钙离子。

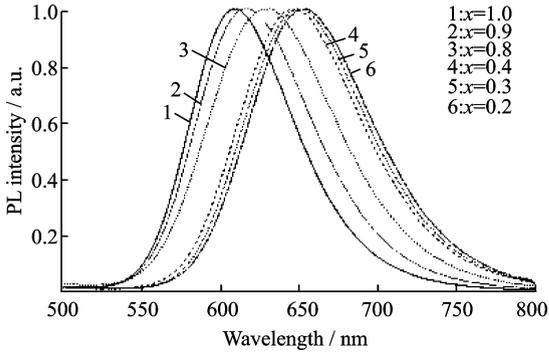
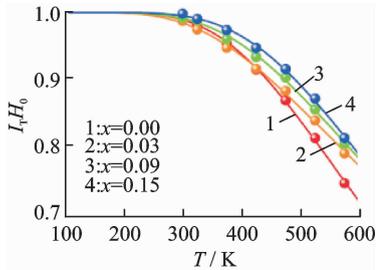
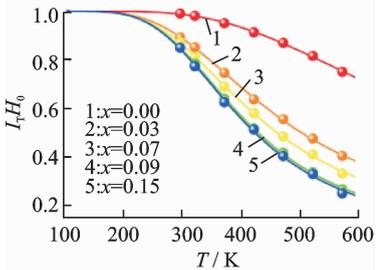


图5 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 样品的激发和发射光谱^[17]

Fig. 5 Excitation and emission spectra of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$



(a) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{N}_3:\text{Eu}$



(b) $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{N}_3:\text{Eu}$

图6 光致发光的热猝灭性能^[25]

Fig. 6 Thermal quenching properties of photoluminescence

对于 Eu^{2+} 激发的氮化物红色荧光粉,通过改变激活离子的浓度或形成固溶体,可以实现光谱显色性的调谐。然而,由于氮化物的相对惰性,传统氮化物荧光粉的合成通常需要高温、高压等苛刻条件,对生产设备的要求很高,不利于工业化生产,这极大地制约了该系列荧光粉的应用,生产成本高。因此,优化氮化物荧光粉的合成工艺,提高原料中 Eu , Ca , Sr 等的纯度对新型氮化物荧光粉的研制开发具有重要意义。

3 硅酸盐体系

近年来,由于硅酸盐原料丰富、合成方法简单、适应性强、晶体结构稳定及化学稳定性好等一系列优点,使其成为荧光材料理想的基质材料,因而得

到广泛的研究。在大部分硅酸盐基质材料中,由于晶体场强度不够高, $\text{Si}-\text{O}$ 键共价性较低, Eu^{2+} 中心的发射波长主要集中在近紫外光至绿光区域,关于 Eu^{2+} 稀土掺杂的硅酸盐基质红色荧光材料的研究早前罕有报道,而近两年来相关的研究被广泛研究和报道。

硅酸盐系红色荧光粉的激活离子主要包括两类: Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 。在被 Eu^{3+} 激发的硅酸盐红色荧光粉中,何晓林、王育华、邬洋等^[26-28] 分别成功制备出了 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 。金尚忠等^[29] 采用固相合成法在 1200°C 制备了成分为 $\text{M}_{1-x}\text{SiO}_3:x\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的红色荧光粉。利用 Eu^{2+} 激发的红色荧光粉相较于 Eu^{3+} 稍少,Choi 等^[30] 合成了 $(\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.74-x})_2\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}, 0.06\text{Mn}^{2+}$ (x 为 $0.02\sim 0.08$) 荧光粉,其中 $x=0.08$ 时发射峰强度最好。此外,除了 Eu 的阳离子可以作为激活中心外,何晓林等^[31] 用溶胶-凝胶法制备出了 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 红色荧光粉,并对其发光性质进行了研究。结果表明:所得样品为正方晶系,呈柱状颗粒。当 Sm^{3+} 的掺杂浓度为 2.5% ,发光强度最大,是一种适用于白光 LED 的红色荧光粉。

碱土硅酸盐硅钙石材料 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 是近年来在寻求白光 LED 荧光粉的过程中所发现的一种新型硅酸盐基质材料。 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 具有单斜结构,空间群号为 $\text{P}2_1/\text{a}$ 。在其单胞中,两个硅氧四面体通过氧桥接形成 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 基团,3 个 Ca^{2+} 配位多面体在两个 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 基团中间排列形成一个二维网格结构,这 3 个 Ca^{2+} 配位多面体为极不规则的 7 重态结构。由于 $[\text{CaO}_7]$ 基团中氧原子的排列方式不同,3 个 Ca^{2+} 的晶体场环境也有所差异。

图 7 为 1300°C 固相反应合成下 Eu^{2+} 掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱^[32]。从其激发光谱可以看出, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉的有效激发范围覆盖紫外到蓝光区域 ($350\sim 470\text{nm}$),可以与蓝光 LED 芯片很好地匹配;而且在红光区域产生强的单一对称的发射峰,峰值位于 600nm 左右。进一步研究 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉的晶体结构与发光性能之间的联系得出, Eu^{2+} 作为激活剂在 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶体中之所以呈现出与在大多数硅酸盐基质中不一样的红光出射,这是由于在 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶体中 Ca^{2+} 占据的畸变配位多面体形状极不规则,导致部分 $\text{Si}-\text{O}$ 键共价性增强,电子云扩展效应也随之增大,这样就使得 Eu^{2+} 的

5d 轨道重心下降,同时能级劈裂增强,导致谱峰位置红移,激发带和发射带宽化。由 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱可以看出, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 发射带的半峰宽达到 110 nm,这表明当采用蓝光芯片与 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉和 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 组合得到的白光 LED 将会得到更高的显色指数。改变 Eu^{2+} 的掺杂浓度^[33](图 8),发射峰位置同样也不发生变化,但光的发射强度变化很大,随 Eu^{2+} 的浓度增加,发射峰位的光强先增加后减小,当 Eu^{2+} 的浓度 $x=0.01$ 时,发射峰位置的光最强。因此,在实际应用中,尽管紫外或蓝光芯片的发射波长可能会出现漂移现象,但 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光材料的发射波长并不发生改变,有利于保持白光 LED 的光色稳定性。

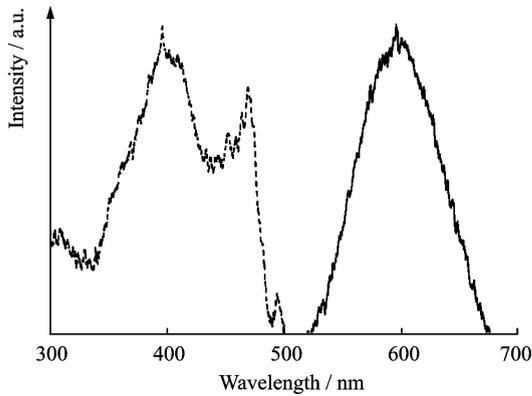


图 7 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱
Fig. 7 Excitation and emission spectra of $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor

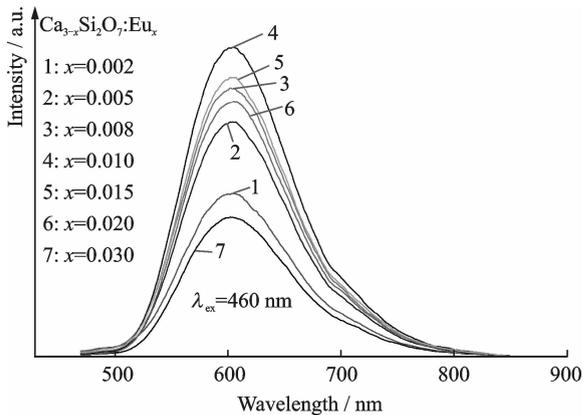


图 8 不同 Eu^{2+} 浓度掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 样品发射光谱
Fig. 8 Emission spectrum of $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ with different concentrations of Eu^{2+}

目前还没有关于新型 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光材料在商业白光 LED 中应用的报道。但可以

预见,若采用 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 红色荧光材料去补充目前商用 LED 中的红光成分,可以获得更高显色指数、低色温的暖白光 LED,对于白光 LED 成为新一代室内固态照明具有促进作用。

4 其他体系

除了硫化物、氮化物和硅酸盐为基质,作者课题组还研究了以铝酸盐 $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$ 为基质的红色荧光粉材料。蒋维娜等^[34]采用高温固相法在 1400°C 空气氛围下合成了以 Eu^{3+} 为发光中心的红色荧光粉,其光谱为具 Eu^{3+} 发射特性的线状谱,如图 9 所示,579,588,619,655 和 704 nm 处的发射峰分别归因于⁵ D_0 激发态能级到⁷ F_J ($J=0,1,2,3,4$)能级的跃迁。因 $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$ 自身较强的氧化性, Eu^{3+} 在还原气氛下也未能完全被还原为 Eu^{2+} ,故发射光谱不仅表现出有 Eu^{3+} 发射的特征线状谱,也具有 Eu^{2+} 发射特性的宽带谱,峰值位于 610 nm 处,这是由 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁造成的,如图 10 所示。不同于 320 nm 紫外光激发下出现的一系列 Eu^{3+} 的特征尖峰,在 445,460 和 480 nm 的蓝光激发下,光谱中均表现出较强的 Eu^{2+} 的宽带发射,为 530~750 nm。

Philipp 等^[35]合成了一种高效的红光发射的氮铝化物荧光粉 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4] : \text{Eu}^{2+}$,可被商用 GaN 芯片有效激发。当掺杂浓度为 0.4% 时,在 440 nm 蓝光激发下可发出峰值在 650 nm,半峰宽为 50 nm 左右的窄带红光。 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4] : \text{Eu}^{2+}$ 具有热猝灭小(200°C 时量子效率为 95%),发光效率高(比商用荧光粉提高了 14%),高显色指数 ($\text{Ra}=91, \text{R}_9=57$) 的特点,使其有望成为下一代

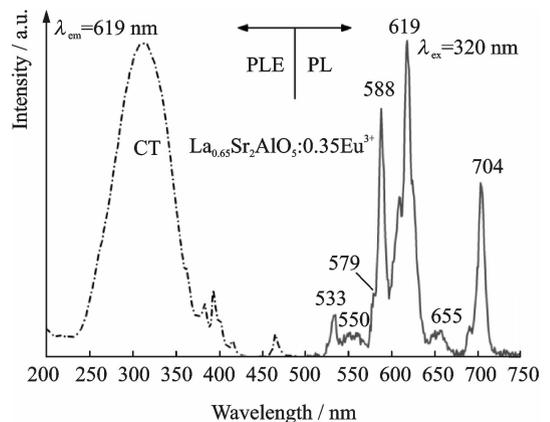


图 9 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_2\text{AlO}_5 : 0.35\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱^[34]
Fig. 9 Excitation and emission spectra of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_2\text{AlO}_5 : 0.35\text{Eu}^{3+}$ phosphor

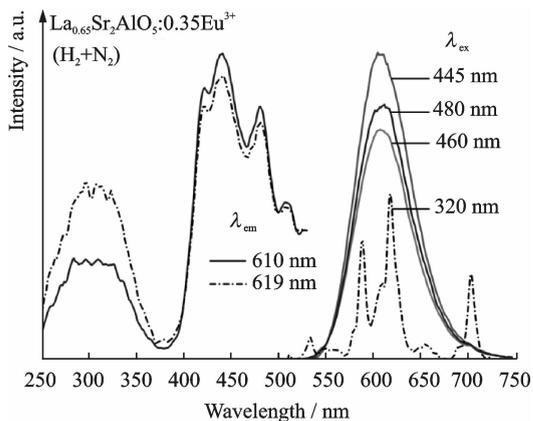


图 10 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_2\text{AlO}_5:0.35\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发和发射光谱^[34]

Fig. 10 Excitation and emission spectra of $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_2\text{AlO}_5:0.35\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ phosphor

LED 荧光粉材料。

综合以上可被蓝光激发的各类红色荧光粉的特点可以看到,基质材料本身是决定红色荧光材料发光性能的主要因素,并且通过调整晶体结构可以调控其光谱特性;另一方面, $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 常常作为红色荧光粉的激活中心,被激发后表现为红光区域的宽带发射。事实上,考虑降低成本等因素,并非所有荧光粉都必须掺入稀土元素, Mn 离子等也常被用作红色荧光粉的发光中心,并可用于多种基质材料中。Xia, Esra 和 Wang 等^[36-38] 分别研究了 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 激发的 BaZnOS , $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 和 AlN 红色荧光粉,但是多为紫外下激发。Peng 等^[39] 采用高温固相法在空气条件下合成了可被蓝光有效激发的 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉,为层状有序结构,并相比于商用红色荧光粉 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ (MMG: Mn^{4+}) 便宜得多。经低温光谱测试,发现最少有 3 种 Mn^{4+} 取代了机制中 Al^{3+} 的位置。

5 结 论

可被蓝光激发、具有宽发射带的红色荧光粉在高显色指数、低色温白光 LED 的制备中发挥着重要作用。传统硫化物基质荧光粉由于低的吸收效率、光衰大等缺点极大地阻碍了其在白光 LED 领域里的长远发展,并逐渐被各种新型的红色荧光粉所取代。氮化物基质红色荧光粉是一类新型的白光 LED 用红色荧光材料,化合物共价性较强,发光效率高、光衰减程度低,已在白光 LED 的研究中获得广泛的应用,但苛刻的制备条件极大地限制了其在工业上的大规模生产,因此寻求合适的制备

工艺、提高原料的纯度对氮化物荧光粉来说非常必要。新型的硅酸盐基质 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉发现较晚,但由于其激发带和发射带宽、晶体结构稳定性好等优异的特性,硅酸盐自身的原料丰富、合成工艺简单、成本较低等特点,使这种新型荧光粉颇受关注,为尽早实现高效率、高亮度以及高显色性的白光 LED 奠定了基础。

然而,目前对于白光 LED 用红色荧光粉的研究还不是很成熟,仍有较大的提升空间。因此,为了尽早实现高效率、高亮度以及高显色性的白光 LED,以满足国内外 LED 照明市场的需求,下一步研究工作应着重从以下几个方面入手:

(1) 提高现有体系荧光粉的发光性能。现有白光 LED 转换用红色荧光体存在一系列问题,如:粉体制备方法较滞后,主要以固相反应法为主,不易得到纯相物质,且存在颗粒尺寸较大、斯托克斯位移较大和能量损耗严重等问题。为此可通过提高原料的纯度和晶型,采用软化学合成方法获得粒度较小、比表面积较大的颗粒,以高反应的活性促进母料的合成,获得高性能、高强度的荧光材料。或者在不改变基质晶格结构的条件下,固溶其他半径相近的离子来调整基质组分,改善显色性。也可通过掺入敏化离子,通过能量传递增强激活离子的发射强度。

(2) 寻求发光效率高、色纯度和稳定性好的新型 LED 红色荧光粉。选择的基质化合物应具有较强的共价性,较小的斯托克斯位移,较好的热稳定性,以及较高的猝灭温度,以提高发光效率和显色性。另外,可在适当的时候引入计算机模拟研究^[40],以节省时间、提高效率。

(3) 研制出稳定性更好、光效更高的荧光粉。寻找可被同一激发波长激发掺杂的多种激活离子的基体材料,能通过调试掺杂比例使得到的红、绿、蓝混合成白光。此种荧光粉由于基体材料相同,荧光衰减一致,可以减少色差,而且在生产中不再需要调配,简化工艺。虽然这类荧光粉目前研究还很不成熟,但是已经有报道了这种荧光粉的可能性,甚至已实验装配出简易 LED 灯^[41-42]。

(4) 研究激发波长范围宽、适应性好的红色荧光粉。目前所制备的红色荧光粉大多激发波长的范围较窄,甚至有些荧光粉的高效激发范围局限在很小的范围内,所以这类荧光粉很不利于与芯片匹配。因此,在未来的研究中,通过优化工艺和寻找材料以使激发波长更宽,从而进一步研究出适合多种芯片的较为普适的红色荧光粉。

参考文献:

- [1] Nakamura S. The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers [M]. Berlin: Springer-Verlag,1997.
- [2] 万海滨,邓晶莹. LED 照明领域的一次突破:飞利浦研制出世界上最节能的暖白光 LED 光源[J]. 科技创新与品牌,2013(5):69.
Wan Haibin, Deng Jingying. A breakthrough in the field of LED lighting: Philips developed the most energy-efficient warm white LED light source in the world [J]. Sci-tech Innovations and Brands, 2013 (5):69.
- [3] 吴曰超,尹建华,刘玉,等. 关节软骨红外光谱成像及分析方法[J]. 南京航空航天大学学报,2015,47(3):421-427.
Wu Yuechao, Yin Jianhua, Liu Yu, et al. Fourier transform infrared spectroscopic imaging and analytical method of articular cartilage[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2015,47(3):421-427.
- [4] Yan X S, Li W W, Sun K. A novel red emitting phosphor $\text{CaIn}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ with a broadened near-ultraviolet absorption band for solid-state lighting [J]. Materials Research Bulletin, 2011,46(1):87-91.
- [5] Mao Z Y, Zhua Y C, Gan L, et al. Tricolor emission $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Ln}$ (Ln = Ce, Tb, Eu) phosphors for near-UV white light-emitting-diode [J]. Journal of Luminescence, 2013, 134:148-153.
- [6] 徐叙璐,苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
Xu Xurong, Su Mianzeng. Optical and luminescence materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [7] Gang S R, Kim D, Kim S M, et al. Improvement in the moisture stability of $\text{CaS} : \text{Eu}$ phosphor applied in light-emitting diodes by titania surface coating [J]. Microelectronics and Reliability, 2012, 52 (9/10): 2174-2179.
- [8] 王英,郝振东,张霞,等. 电子俘获材料 $\text{SrS} : \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Er}$ 的光谱特性和光存储特性[J]. 发光学报,2013,34(3):251-256.
Wang Ying, Hao Zhendong, Zhang Xia, et al. Optical storage and spectrum properties of electron trapping materials $\text{SrS} : \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Er}$ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013,34(3):251-256.
- [9] Han X B, Feng Y Z, Peng G H, et al. Synthesis of high brightness red long persistent phosphor $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S} : \text{Eu}, \text{Dy}$ by Sol-Gel thermolysis method [J]. Advanced Materials Research, 2013, 652/653/654: 581-584.
- [10] 胡运生,叶红齐,庄卫东,等. Sr / Ca 比变化对红色荧光粉的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S} : \text{Eu}^{2+}$ 的影响[J]. 中国稀土学报, 2004,22(6):854-858.
Hu Yunsheng, Ye Hongqi, Zhuang Weidong, et al. Influence of Sr/Ca ratio on red phosphor $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S} : \text{Eu}^{2+}$ [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004,22(6):854-858.
- [11] Eeckhout K F, Smet P F, Dirk P. Luminescent afterglow behavior in the $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ family (M = Ca, Sr, Ba) [J]. Materials, 2011,4(6):980-990.
- [12] Li Y Q, van Steen J E J, van Kreveld J W H, et al. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 417(1/2): 273-279.
- [13] Teng X M, Liu Y H, Liu Y Z, et al. Preparation and luminescence properties of the red-emitting phosphor $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ with different Sr/Ca ratios [J]. Journal of Rare Earths, 2009,27(1):58-61.
- [14] Kim Y I, Kim K B, Lee Y H, et al. Structural Chemistry of $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba) phosphor via structural refinement [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(4): 3443-3446.
- [15] Uheda K, Hirosaki N, Yamamoto Y, et al. Luminescence properties of a red phosphor $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2006,9(4):H22-H25.
- [16] Hua W W, Cai C, Zhu Q Q, et al. Preparation of high performance $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ phosphors with the aid of BaF_2 flux [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014,613:226-231.
- [17] Watanabe H, Kijima N. Crystal structure and luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ mixed nitride phosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,475(1/2):434-439.
- [18] Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent materials [M]. Los Angeles: Wises Press, 2008.
- [19] Wang C, Zhao Z Y, Wang X C, et al. Luminescence properties of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ prepared by gas-pressed sintering using BaF_2 as flux and cation substitution [J]. RSC Advances, 2014, 4: 55388-55393.
- [20] Chen C C, Xie E Q. Synthesis and luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ -based (M = Ca, Sr, Ba) phosphors by a simple nitrate reduction [J]. Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, 2014,57(3):433-436.
- [21] Smeta P F, Eeckhout K F, Bos A J J, et al. Temperature and wavelength dependent trap filling in

- $M_2Si_5N_8 : Eu$ ($M = Ca, Sr, Ba$) persistent phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132(3):682-689.
- [22] Li J F, Lei B F, Qin J L, et al. Temperature-dependent emission spectra of $Ca_2Si_5N_8 : Eu^{2+}, Tm^{3+}$ phosphor and its afterglow properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3):873-878.
- [23] Zhang H R, Dong H W, Lei B F, et al. Enhanced performance of $Ca_2Si_5N_8 : Eu^{2+}, Tm^{3+}$ reddish-orange afterglow phosphor by co-doping with Dy^{3+} [J]. *Optical Materials*, 2014, 36(11):1846-1849.
- [24] Li J W, Watanabe T, Sakamoto N, et al. Synthesis of a multinary nitride, Eu-Doped $CaAlSiN_3$, from alloy at low temperatures [J]. *Materials Chemistry*, 2008, 20(6):2095-2105.
- [25] Wang S S, Chen W T, Li Y, et al. Neighboring-cation substitution tuning of photoluminescence by remote-controlled activator in phosphor lattice [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(34):12504-12507.
- [26] 何晓林, 杨定明, 胡文远, 等. $Li_2ZnSiO_4 : Eu^{3+}$ 红色荧光粉的制备及其发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(3):309-313.
He Xiaolin, Ying Dingming, Hu Wenyuan, et al. Synthesis and luminescence properties of $Li_2ZnSiO_4 : Eu^{3+}$ red phosphor [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(3):309-313.
- [27] Wang L S, Wang Y H. Luminescent properties of Eu^{3+} -activated $Sr_3B_2SiO_8$: A red-emitting phosphor for white light emitting diodes[J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(7):1479-1481.
- [28] 邬洋, 王永生, 何大伟, 等. 溶胶-凝胶法制备 $Zn_2SiO_4 : Eu^{3+}$ 红色荧光粉[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(4):890-893.
Wu Yang, Wang Yongsheng, He Dawei, et al. Synthesis of the $Zn_2SiO_4 : Eu^{3+}$ red phosphor by sol-gel method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(4):890-893.
- [29] 金尚忠, 杨翼, 沈常宇, 等. 一种可用于白光 LED 的硅酸盐红光荧光粉发光特性的研究[J]. *中国稀土学报*, 2009, 27(3):344-347.
Jin Shangzhong, Yang Yi, Shen Changyu, et al. Luminescent properties of a silicate red-emitting phosphor for white-LED[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2009, 27(3):344-347.
- [30] Choi N S, Park K W, Park B W, et al. $Eu^{2+} - Mn^{2+}$ energy transfer in white light emitting T-phase (Ba, Ca) $_2SiO_4 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ phosphor[J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(4):560-566.
- [31] 何晓林, 杨定明, 廖其龙, 等. 溶胶-凝胶法制备 $Li_2ZnSiO_4 : Sm^{3+}$ 红色荧光粉[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(3):532-536.
He Xiaolin, Ying Dingming, Liao Qilong, et al. Preparation of red phosphor $Li_2ZnSiO_4 : Sm^{3+}$ by sol-gel method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(3):532-536.
- [32] Toda K, Kawakami Y, Kousaka S I, et al. New silicate phosphors for a white LED [J]. *IEICE Trans Electron*, 2006, E89:1406-1412.
- [33] Qian F J, Fu R L, Agathopoulos S, et al. Synthesis and luminescence properties of a broad-band red phosphor $Ca_3Si_2O_7 : Eu^{2+}$ for warm white light-emitting diodes[J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132:71-75.
- [34] Jiang W N, Fu R L, Gu X G, et al. A red-emitting phosphor $LaSr_2AlO_5 : Eu^{3+}/Eu^{2+}$ prepared under oxidative and reductive atmospheres[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 157:46-52.
- [35] Philipp P, Volker W, Cora H, et al. Narrow-band red-emitting $Sr [LiAl_3N_4] : Eu^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9):891-896.
- [36] Xia Y J, Huang F Q, Wang W D, et al. A novel red-emitting Mn-activated $BaZnOS$ phosphor[J]. *Optical Materials*, 2008, 31(2):311-314.
- [37] Esra Ö, Nilgun O K. Mn^{4+} -, $Tb^{3+·4+}$ -, and Er^{3+} -activated red phosphors in the $MgAl_2Si_2O_8$ system [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(1):573-577.
- [38] Wang X J, Xie R J, Dierre B, et al. A novel and high brightness $AlN : Mn(2+)$ red phosphor for field emission displays[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(16):6120-6127.
- [39] Peng M Y, Yin X W, Tanner P A, et al. Orderly-layered tetravalent manganese-doped strontium aluminate $Sr_4Al_{14}O_{25} : Mn^{4+}$: An efficient red phosphor for warm white light emitting diodes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(9):2870-2876.
- [40] Sohn S, Lee J M, Shin N. A search for new red phosphor using a computational evolutionary optimization process [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(24):2081-2084.
- [41] Lü W, Jia Y C, Lü W Z, et al. Cerium-, terbium- and europium-activated $CaScAlSiO_6$ as a full-color emitting phosphor [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 147:159-162.
- [42] Mao Z Y, Zhu Y C, Gan L, et al. Tricolor emission $Ca_3Si_2O_7 : Ln$ ($Ln = Ce, Tb, Eu$) phosphors for near-UV white light-emitting-diode [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 134:148-153.

