

白光 LEDs 用新型红色荧光粉的研究进展*

王志军 李盼来

(河北大学物理科学与技术学院 河北 保定 071000)

孙明生 张 坤

(河北大学工商学院 河北 保定 071000)

刘海燕

(河北大学计算机科学与技术学院 河北 保定 071000)

庞立斌

(河北大学公共外语教学部 河北 保定 071000)

高少杰

(河北大学继续教育学院 河北 保定 071000)

(收稿日期:2017-08-08)

摘 要:简要介绍了光转换型白光 LEDs 用红色荧光粉的发展现状,并展望了该方向的发展前景.

关键词:白光 LEDs 红色荧光粉

1 引言

近年来,以白光 LEDs 为代表的半导体照明技术得到了迅速发展和广泛应用. 荧光粉是实现白光 LEDs 的关键材料之一,其性能对白光 LEDs 的光效、光品质具有重要的作用. 目前,商业化的白光 LEDs 主要是“蓝光 LED 芯片 + YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉”型器件,但是,由于该类器件缺少红色发光成分,因此存在色温偏高、显色性较差等缺陷^[1]. 为了解决这个问题,研究者一方面寻找适于蓝光芯片激发,发射红光的新型荧光粉;一方面选用新的白光 LEDs 合成方式,如可以采用“紫外-近紫外 LED 芯片 + 三基色荧光粉”来构成白光 LEDs^[2],但是,这种方式同样需要性能优异的红色荧光粉,因此,红色荧光粉是该领域的研究热点之一.

2 基本原理

通常,荧光粉由两部分组成,如图 1 所示,即激活离子和基质. 基质主要是氮化物、硅酸盐、铝酸盐、

磷酸盐、硼酸盐、卤化物及氟化物等;激活离子主要是稀土及过渡金属离子. 而红色荧光粉主要以 Eu³⁺, Sm³⁺, Mn⁴⁺, Eu²⁺ 和 Mn²⁺ 等作为激活离子. 其中 Eu³⁺ 和 Sm³⁺ 掺杂材料的红色发射来源于 4f-4f 跃迁. 以 Mn⁴⁺ 作为激活离子的材料的红色发射由其⁵E → ⁴A² 跃迁产生. 而 Eu²⁺ 和 Mn²⁺ 在基质中的发光颜色或者说是发射光谱覆盖范围,与所处的

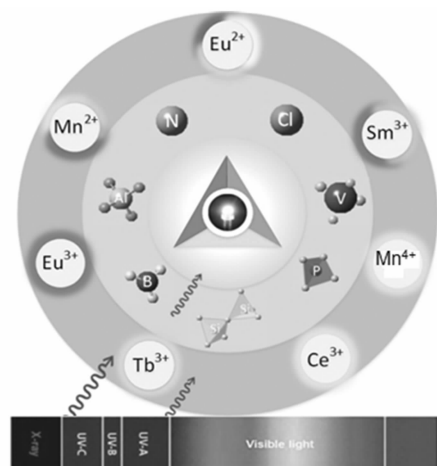


图 1 荧光粉常用的激活离子和基质

* 河北大学工商学院教育教学改革研究项目,项目编号:JX201527;河北大学研究生教育教学改革课题,项目编号:Yjs2016-7

晶体场环境或者说是基质组分有关, Mn^{2+} 的发光颜色由绿-近红外可变, 其红色发射与其 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁有关; Eu^{2+} 在不同的基质体系中发光颜色可由近紫外光变到红色光, 发射源于 $4\text{f}^6 5\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ 跃迁^[3].

3 发展现状

早期的红色荧光粉多是硫化物, 如呈现窄带发射的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 和宽带发射的 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 材料, 但是, 硫化物的稳定性较差, 因此, 研究者开始寻找新型的红色荧光粉. 为了满足“紫外-近紫外芯片+三基色荧光粉”型白光 LEDs 对红色荧光粉的需要, 研究者多采用 Eu^{3+} 或 Sm^{3+} 作为激活离子, 来获取红色荧光粉, 但是, 对于 Eu^{3+} 或 Sm^{3+} 掺杂的红色发光材料而言, 其吸收峰较窄, 且在 $300 \sim 390 \text{ nm}$ 附近吸收较弱, 因此, 为了拓展材料的吸收范围, 增强材料的发光强度, 进而提升材料的应用价值, 研究者尝试通过添加敏化离子, 利用敏化离子与激活离子间的能量传递, 来改善材料的发光性能. 通常, 采用的敏化离子多为 Ce^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{2+} 和 Bi^{3+} 等, 在基质中, 这类敏化离子的发射光谱与 Eu^{3+} 或 Sm^{3+} 的激发光谱有较好的交叠, 满足共振能量转移的必要条件, 因此, 有可能存在能量传递. 基于此, 可以有效地改善材料的发光性能, 例如已报道的 $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[4] 和 $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 等材料^[5]. 除了 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} , 研究者也开始尝试以 Mn^{2+} 作为激活离子获取红色荧光粉, 尽管 Mn^{2+} 的吸收带较宽, 但是, Mn^{2+} 在多种基质中的发光强度较弱甚至不发光, 因此, 只能借助于敏化离子对其的能量传递, 才会产生较强的发光, 而采用的敏化离子主要为 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} ^[3].

相对而言, 适于“蓝光 LED 芯片+YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉”型白光 LEDs 需要的红色荧光粉则相对比较集中, 主要是 Eu^{2+} 掺杂的氮化物红色荧光粉或者是 Mn^{4+} 掺杂的氟化物^[3]. 对于氮化物而言, 虽然材料的光谱覆盖范围以及发光亮度等性能都较突出, 但是, 氮化物材料具有复杂的物相结构, 制备工艺条件也较苛刻, 既需要很高的合成温度, 又需要较大的气压, 同时制备的材料多含有杂相, 且材料的粒度等不均匀, 因此, 目前的工作重点主要集中于简化合成工艺, 提高材料的成品率. 虽然 Mn^{4+} 掺杂的氟化物能很好地调节白光 LEDs 的显色指数和色温, 但是, 氟化物稳定性较差. 基于上述, 对光转换型白光 LED 用发光材料新体系的探索, 仍是发光材料领域的前沿课题. 目前, 国内外多家研究机构都在该领

域进行了尝试和探索, 也取得了一些有意义的研究结果, 如厦门大学的解荣军课题组、中国科学院福建物构所的陈学元课题组、北京科技大学的刘泉林课题组、河北大学的杨志平和李盼来课题组, 以及中国台湾的刘如熹和陈登铭等课题组, 都在这方面做了大量的探索性工作; 此外, 韩国、美国和日本等国的研究人员也作了大量的报道, 整体来看, 这些研究结果都在一定程度上推动了白光 LEDs 用红色荧光粉的发展.

4 展望

作为新型的照明光源, 白光 LEDs 的发展尚处于方兴未艾的阶段, 尤其是白光 LEDs 用荧光粉的研究工作还处于探索和发展阶段, 今后的工作重点既包含新体系的探索以及旧体系的改善, 又包括合成工艺的改进. 对于如何设计基质体系, 进而改变材料的光谱覆盖范围, 以及引入合适的敏化离子来增强材料的发光性能, 都需要细致地研究; 此外, 对于基质组分调控材料性能的机理, 以及能量传递的动力学过程及机理等, 都需要深入地分析和研究. 总之, 白光 LED 用荧光粉还处于探索阶段, 需要改进的地方还很多, 如基质组分及掺杂离子的选择, 发光效率提高的手段等, 都需要进一步深入、系统地分析和研究.

参考文献

- 1 Qiang Zhou, Yayun Zhou, Yong Liu, et al. A new red phosphor $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}^{4+}$: hydrothermal synthesis, photo-luminescence properties, and its application in warm white LED devices. *J Mater Chem C*, 2015, 3, 3055 ~ 3059
- 2 Mengmeng Jiao, Ning Guo, Wei Lü, et al. Synthesis, structure and photoluminescence properties of europium-, terbium-, and thulium-doped $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ phosphors. *Dalton trans*, 2013, 42, 12395 ~ 12402
- 3 Yamin Li, Shuai Qi, Panlai Li, et al. Research progress of Mn doped phosphors. *RSC Adv.*, 2017, 7, 38318 ~ 38334
- 4 Shuchao Xu, Zhijun Wang, Panlai Li, et al. Single-phase white-emitting phosphors $\text{Ba}_3\text{Ce}_{(1-x-y)}(\text{PO}_4)_3:\text{xTb}^{3+}, \text{yMn}^{2+}$ and $\text{Ba}_3\text{Ce}_{(1-x-z)}(\text{PO}_4)_3:\text{xTb}^{3+}, \text{zSm}^{3+}$: Structure, luminescence, energy transfer and thermal stability. *RSC Adv.*, 2017, 7, 19584 ~ 19592
- 5 Liwei Wu, Yuxing Bai, Li Wu, et al. Sm^{3+} and Eu^{3+} codoped $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: A red-emitting phosphor with improved thermal stability. *RSC Adv.*, 2017, 7, 1146 ~ 1153