

文章编号: 1000-7032(2007)03-0291-011

白光 LED 固态照明光转换荧光体

刘行仁

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 报道了当前热点固态照明白光 LED 对所用光转换荧光体的特殊要求, 从发光学和晶场理论出发, 提出研发白光 LED 用荧光体的几种方案和原则。依据多年成果, 特别阐述在稀土铝镓石榴石体系, 氯硅酸钙及某些钨钼酸盐中, Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 及 Mn^{2+} 离子的发光特性, 能量传递, Eu^{2+} 的特征“阶梯状”光谱以及激活剂在晶体中所占据不同晶体学格位与发光性质的关联性。这些材料都可用于白光 LED 之中。实践证明, 这些基础性研究和原理是研制白光 LED 用荧光体的基础。光转换荧光体与 $InGaN$ 蓝光芯片结合可以获得符合严格标准的全色温 (2 700~8 000 K) 的高显色性白光 LED 光源。白光 LED 及 $InGaN$ 蓝光 LED 的光电性能与正向电流 I_F 密切相关, 器件散热极为重要。提出的在不同 I_F 下, LED 的相关色温差 (ρ_c) 可用来表征 LED 色温变化幅度及稳定性。

关键词: 荧光体; 白光发光二极管; 发光; 固态照明; 稀土激活剂

中图分类号: O482 O482.31 **PACC:** 7855 **文献标识码:** A

1 引 言

1993 年 GaN 蓝光发光二极管 (LED) 技术上的突破^[1]为白光 LED 的出现奠定了基础。白光 LED 最早是由日本日亚公司研发。该技术的核心是由 GaN 蓝光 LED 芯片涂覆 Ce^{3+} 激活的稀土石榴石 ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (简称 YAG:Ce) 黄色荧光体组成。这种白光 LED 是一种新型固态照明 (Solid State Lighting 简称 SSL) 电光源, 其原理和结构不同于以往的白炽灯、荧光灯等真空电光源。SSL 光源有许多优点, 特别是光效高、节能、寿命长、无污染, 具有重大的应用价值和前景, 已深深地引起了许多国家政府及科技界和产业界的重视并制定发展规划, 注入重金发展^[2]。因为白光 LED 的发展涉及大家关注的节能战略问题, 以及巨大的商业价值, 因此我国将大力推动 SSL 的发展。

当今 SSL 的主流方案是荧光体光转换白光 LED^[3], 其中高效荧光体成为关键。因为荧光体决定白光 LED 的光转换效率、流明效率、光通、相关色温 (T_c)、色品坐标值及显色指数 (R_a) 等重要

特性和参数。所以, 发展白光 LED 用的先进发光材料具有重要意义。当前人们非常关注如何研发白光 LED SSL 光源用的荧光体, 也希望更多地了解白光 LED 对荧光体有怎样的特殊要求。

本文从发光学及其材料科学出发, 总结白光 LED 对光转换荧光体的特殊要求, 提出研发白光 LED 用荧光体的几种方案和原则及它们的优缺点。此外结合我们的工作, 系统地阐述在稀土石榴石体系, 氯硅酸钙体系及某些钨钼酸盐中 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 及 Mn^{2+} 离子的发光特性和能量传递, 以及由光转换荧光体和 $InGaN$ 蓝光芯片组合制取的全色温高显色性白光 LED 的光电性能。以期推动新型高效荧光体的研发及白光 LED 水平的提高。

2 白光 LED 对光转换荧光体的要求

白光 LED 对荧光体的要求与其他用途, 如荧光灯、PDP 显示器、CRT 等的要求有重大的区别。首先, 白光 LED 荧光体能被近紫外 (NUV) 光子或蓝光光子有效激发, 高效地发射所需要的可见光。换言之, 荧光体的激发 (吸收) 光谱应与 LED 芯片

收稿日期: 2007-01-04 修订日期: 2007-03-29

基金项目: 国家“863”计划 (715-0030060 2006AA03A138); 国家自然科学基金 (9574053 19774056 59272083 59782004); 吉林省科技厅发展计划基金 (953514) 资助项目

作者简介: 刘行仁 (1937-), 男, 湖北天门人, 研究员, 博士生导师, 主要从事发光材料基础和应用的研究。

E-mail Lindar_li@yahoo.com.cn Tel (0755) 25689360, (0431) 83176317

发出的 NUV 光或蓝光的发射光谱充分地匹配, 实现高效转换。目前已成熟的 InGaN 蓝色 LED 芯片的电致发光光谱的发射峰一般位于 (460 ± 10) nm, 半峰全宽 (FWHM) 较窄, 约 (25 ± 5) nm; 而较成熟的 NUV LED 发射光谱谱峰一般大约位于 390~410 nm 范围。因此, 在选用荧光体时应特别注意。

第二、荧光体应具有优良的温度猝灭特性。众所周知, 随着 LED 的正向电流 I_F 的增加, LED 的功耗增大, pn 结温升高, 可达到 120 °C 或更高。1 W 以上大功率 LED 工作时, 器件的温升更高。蓝光 LED 随 I_F 增加, 温度升高, 将导致器件的光功率或光效下降, 包括发射光谱和发射峰发生移动, 以及光谱半峰全宽和色品坐标等特性发生变化^[4]。而荧光体一般涂覆在芯片的表面及其周边, 与芯片紧密接触。由于热传导和很小的密闭空间致使荧光体的温度也可达到 100 °C, 甚至更高温度。在这样高温下, 一方面荧光体的发光产生温度猝灭, 发生效率下降; 另一方面, 蓝光芯片的明视光效下降, 将导致荧光体的明视光效更大程度地下降。这些结果导致 LED 器件流明效率降低, 光衰严重, 寿命变短, 封装材料劣化。因此, 选用猝灭温度特性优良的荧光体, 热稳定性佳的 LED 芯片和封装树脂以及采用器件散热等措施极为重要。

第三、荧光体的物理化学性能稳定、抗潮, 不与封装材料、半导体芯片、金属引线等发生作用。大多数荧光体符合此要求。用作白光 LED 中的碱土金属硫化物荧光体是一类高效红材料, 但其物化性能很不稳定, 易潮解, 产生腐蚀性强的 H_2S 。使用不当时, 与 LED 中的金属引线, 反射碗, 甚至芯片产生慢性腐蚀作用和中毒现象, 致使 LED 器件性能严重受损和毁坏。

第四、荧光体的颗粒应适中、分散性良好。颗粒大、团聚、会使点胶针孔堵塞。荧光体过细, 光效将下降。

3 研发白光 LED 用荧光体几种方案和原则

自 2000 年以来, 白光 LED 用的新型高效荧光体, 特别是发射黄-红光荧光体深受人们的关注。如何研发这类特殊的荧光体, 我们曾提出几种方案和原则^[5], 这里作进一步论述。

1. 依据发光学和晶场理论, 在合适基质中, Eu^{2+} , Ce^{3+} , Yb^{2+} 等离子的能量最低 5d 电子组态呈现大的劈裂, 劈裂后的最低子能级的能量位置位于光谱的 NUV-蓝绿区; 在这一光谱区域内可发生强的吸收和有效激发, 产生 $5d \rightarrow 4f$ 电子能级跃迁, 获得强的绿-红光宽带发射。

Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 离子是极重要的稀土激活剂。它们的 5d 能级的晶场劈裂在很大程度上受最近邻阴离子配位基控制, 它们的 5d 能级重心移动与阴离子极化率, 共价性, 电负性, 配位阴离子等密切相关^[6-7]。在各类无机化合物中, 硫化物, 氮化物及氮氧化物的阴离子极化率很强, 且这些阴离子和 Eu^{2+} , Ce^{3+} 离子间的共价性增强, 电子云扩展效应 (Nephelauxetic effect) 增大。这些因素使 Eu^{2+} , Ce^{3+} 的 5d 能级产生大的晶场劈裂, 5d 态能级的重心向低能移动加大, 呈现大的红移。图 1 示意在不同基质晶场中, Eu^{2+} , Ce^{3+} 的 5d 电子组态的能级劈裂。氟化物是离子性强化合物, 5d 态能级重心的能量位置高, 且电子云扩展效应弱。

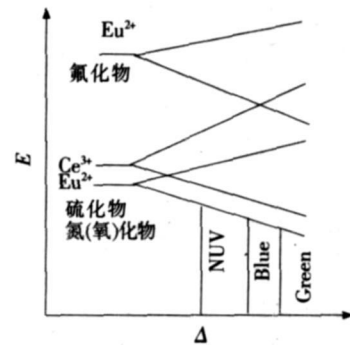


图 1 4f5d 电子组态的能级位置 (E) 与晶场强度 (Δ) 的关系
Fig 1 The energy levels (E) of the 4f5d configuration as a function of crystal field (Δ).

因此, 我们认为应该注重集中在 Eu^{2+} , Ce^{3+} 激活的氮化物, 氮氧化物, 某些碱土金属硅酸盐, 铝酸盐以及性能稳定的含硫化合物等体系中研发白光 LED 用新的高效荧光体。最新研发的发射绿-黄-红光的氮化物, 氮氧化物及碱土硅酸盐新荧光体^[8-10]证实了这一方案和原理。

这一方案的优点是激活剂 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 离子的激发 (吸收) 光谱很宽, 能理想地覆盖蓝光和 NUV 光 LED 的发射光谱, 使 LED 发射能量充分地被荧光体吸收激发, 发射所需要的可见光, 光能转换效率高。但是, 研制这类新型高效荧光体存在相当大的难度, 特别是氮化物及氮氧化物合成

工艺复杂,且条件相当苛刻。

2. 利用某些三价稀土离子恰好在 NUV 区和蓝光谱区有几组强吸收的 $4f4f$ 能级,吸收 LED 的 NUV 光和蓝光后,产生特征的可见光,特别是红光,橙光发射。

Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{6,7}$ (NUV), 甚至 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (蓝) 跃迁具有强的吸收和高效激发,而 Eu^{3+} 离子又位于晶体中非对称中心格位上,主要产生 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 受迫电偶极跃迁,发射色纯度高的红色荧光。而 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}$ 能级吸收跃迁也发生在 410 nm 附近,被激发后产生橙红光发射。 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 共激活的荧光体,其目的使激发光谱范围增宽。这是近年来,为研发白光 LED 用 Eu^{3+} , Sm^{3+} 激活的钨钼酸盐红色荧光体的依据。

基于相同原理, Pr^{3+} 在光谱区有几组 $4f4f$ 能级跃迁,可被蓝光激发,产生 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 跃迁,发射大约 610 nm 锐谱线红光。这就是 InGaIn 蓝光 LED 芯片与 $\text{YAG}:\text{Ce}$, Pr 荧光体组合设计白光 LED 光色的原理。增加光谱中红成分,提高 LED 光色的显色指数 R_{∞} 。同理, Tb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子分别可被 ~ 380 nm 和 362 nm 有效激发,发射绿光 (544 nm) 及色纯度很好的 ~ 456 nm 蓝光。还有 Dy^{3+} 发射的橙黄光等。

这一方案可供选择的材料很多,合成方法较方便,有的发光效率很高。但最主要的缺点是由于 Eu^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} 等三价稀土离子的吸收是内层 $4f4f$ 电子能级跃迁,很窄很锐的吸收(激发)谱线,吸收截面很小,其半峰全宽远小于 LED 的发射光谱宽度,不能充分有效地吸收 LED 发射的能量,原则上导致光转换效率低。

3. 使金属-配位基,如 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$, $\text{V}^{5+}-\text{O}^{2-}$, $\text{W}(\text{Mo})^{6+}-\text{O}^{2-}$ 等构成的电荷转移态 (CTB) 扩展到 NUV 区,或利用掺杂离子如 Bi^{3+} 在长波 UV 区产生强吸收带。它们尽可能与 LED 发射的 NUV 光谱匹配,有效地吸收 LED 发射能量,然后将吸收的能量通过弛豫传递给 Eu^{3+} 离子的较低 $4f$ 能级,产生红色发射。

图 2 表示此方案的示意图。一个强的宽带为 CTB,较弱的锐谱线为 Eu^{3+} (Sm^{3+}) 的 $4f$ 能级吸收谱线。箭头指向 CTB 向右边长波红移,使之与 LED 的 NUV 发射光谱 (虚线) 交叠程度明显增加,此方案的原理是行之有效的。例如,在 $\text{LnVO}_4:\text{Eu}$ 中,掺杂少量 Bi^{3+} 部分取代 Ln^{3+} 成为

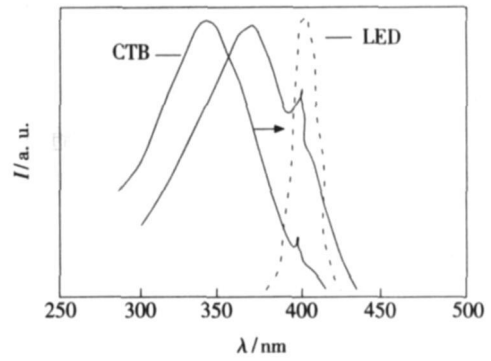


图 2 荧光体的电荷转移带 CTB 红移和 NUV LED 的发射光谱

Fig 2 CTB red shift of phosphors and emission spectrum of NUV LED.

(Ln , Bi) $\text{VO}_4:\text{Eu}$ 红色荧光体,扩展在长波 UV 区的吸收范围。又如用 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 取代 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 前者 CTB 的最强位置 $27.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, 而后者为 $30.0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 。换句话说,和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 相比, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的 CTB 向长波 UV 红移 30.6 nm, 使 NUV LED 的激发效果大为提高。

此方案 CTB 光谱很宽,吸收强,容易将吸收能量传递给中心激活离子,性能稳定。(Y, Bi) $\text{VO}_4:\text{Eu}$ 的温度猝灭特性优良。但使 CTB 发生更大的红移难度较大。

4. Mn^{2+} 发光及 Eu^{2+} , $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递。 Mn^{2+} 具有 $3d^5$ 的电子结构。一般认为当 Mn^{2+} 占据氧八面体配位时,发射橙红光;而位于四面体时,发射绿光。在 NUV 区, Mn^{2+} 离子的直接激发效率很低。人们可依据无辐射能量传递原理,设计 Eu^{2+} (Ce^{3+}) $\rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递,敏化 Mn^{2+} 发光,如在某些碱土硅酸盐中的结果^[11, 12]。

该方案成熟,实例较多,在没有发光效率很高的红色荧光体时,采用此方案是有意义的。 Mn^{2+} 在 > 300 nm 长波紫外部分呈现弱吸收带,属宇称禁戒跃迁,主要靠无辐射能量传递敏化 Mn^{2+} 发光。因此,其发光效率受到限制。

5. 利用具有 $3d^3$ 电子组态的 Mn^{4+} 离子的 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 能级跃迁产生鲜艳红光。

依据晶场理论, Mn^{4+} 与 Cr^{3+} 具有相同的电子组态结构,在 UV 和蓝紫区有两个宽吸收(激发)带,而发射在 600~700 nm 红色光谱区。目前已实用的是 Mn^{4+} 激活的氟锆酸镁等红色荧光体。它们一直被用于高压荧光灯中,也可用于 NUV 白光 LED 中。

由于 Mn^{4+} 离子发射鲜艳红光, 发射光谱主要分布在 640~680 nm 范围, 这使光源的显色性显著提高。另一个优点是 Mn^{4+} 激活的氟锗酸镁的温度猝灭特性奇佳, 荧光体的发光亮度随温度升高而增强, 到 320 °C 时达到最大值, 是室温时的 2 倍。这一特性十分有利于材料在大功率 NUV LED 中应用, 是其他荧光体不可相比的。但是, 它们的流明效率低。

6. 硫化锌型 ($Zn_{1-x}Cd_x$)S ($0 \leq x \leq 1$) 高效荧光体, 这是一类高效的发光材料, 其合成工艺成熟, 已商品化, 以往主要用于显示器中。现在其中 ZnS:Ag, Cl; ZnS:Cu, Al 等可用作 NUV 白光 LED 的蓝色和绿色发光材料。高效的 ($Zn_{1-x}Cd_x$)S:Ag 中随 Cd 含量增加, 带隙能量间距减小, 发光从蓝光逐渐向绿光、黄光及橙光移动。但材料中含有有害的镉, 不宜选用。

4 稀土掺杂石榴石体系中, Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 及 Tb^{3+} 的发光特性和能量传递

具有石榴石晶体结构的发光材料通常称为石榴石荧光体, 它是一个庞大的家族。其组成可用 $[A]_3[B]_2(C)_3O_{12}$ 通式表示。石榴石又分铝(镓)酸盐、钨酸盐和硅酸盐等盐类。稀土掺杂和过渡金属离子激活的这些盐类都具有优良的发光和激光特性, 其中尤以稀土石榴石特别重要。

4.1 Ce^{3+} 激活的稀土石榴石

$Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (简称 YAG:Ce) 荧光体在 20 世纪 60 年代由 Blasse 报告。其发光起源于 Ce^{3+} 的能量最低的 5d 激发态的辐射跃迁至 4f 组态的 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 基态, 后两能级的能量间距约 2000 cm^{-1} 。在 $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce$ 体系中, 在蓝光激发下, 发射强的绿光至黄光, 其宽发射带从 470 nm 延展至 700 nm 附近。随 Gd^{3+} 部分取代 Y^{3+} 量增加, 发射光谱和发射峰有规律地向长波移动; 而随着 Ga^{3+} 部分取 Al 量增加, 则向短波移动^[3]。人们利用这些规律可以设计所需要的白光 LED 中蓝光光转换荧光体。

4.2 Ce^{3+} 激活的 $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGG:Ce) 镓酸钇石榴石

长期以来, 人们认为 YGG:Ce 钇镓石榴石不会产生荧光^[13]。后来, 我们成功地合成了高效 YGG:Ce 绿色荧光体并获得了许多荧光数

据^[14,15]。在这种立方结构中, Ce^{3+} 的 5d 态发生晶场劈裂, 在 240~500 nm 范围内, 观测到 3 个 5d 态子能级。和 YAG:Ce 相比, 最强的蓝激发峰向短波移动。在 430 nm 激发下, 宽发射谱从 440 nm 延展到 680 nm, 发射峰为 510 nm, 半峰全宽达到 105 nm。在 YGG 中 Ce^{3+} 的荧光寿命为 48 ns, 这些光学性质也与 Ce^{3+} 离子浓度密切相关。这样, Ce^{3+} 激活的稀土铝镓酸盐石榴石体系的荧光材料及发光性能的研究得以完善和系统化。

4.3 YAG:Ce,Pr 石榴石发光性质^[3]

图 3(a) 和 (b) 中分别给出 1987 年我们获得 YAG:Ce,Pr 荧光体发射和激发光谱。在室温下, 由 452 nm 蓝光激发得到的发射光谱是一个 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow ^2F_j$ 能级跃迁发射的强而宽的谱带以及在它上面 611 nm 及 638 nm 红区叠加两组分别属于 Pr^{3+} 的 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 及 $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ 能级跃迁锐发射谱线。而监测 611 nm 发射的激发光谱, 也就是说同时监测 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 发射的激发光谱, 如图 3(b) 所示。在 240~490 nm 范围内的激发光谱中呈现 4 个宽激发带。其中峰值为 288 nm 激发带为 Pr^{3+} 的 5d 带; 而其他三个为 Ce^{3+} 的 5d 激发带, 它们和在 YAG:Ce 中的结果完全相同。但 Ce^{3+} 的最强的蓝激发带上有一些 Pr^{3+} 的锐的弱激发峰: 446 452 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3P_2$)、460 464 468 476 nm ($^3H_4 \rightarrow ^1I_6, ^3P_1$) 以及 481 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3P_0$)。故用 (460 ± 10) nm 蓝光 LED 可以同时激发 (Y, Gd)₃Al₅O₁₂ 中 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 离子, 在 Ce^{3+} 的宽发射带上增加 Pr^{3+} 的特征红成分, 使白光 LED 的 R_a 提高。

我们曾在 Ce^{3+} 和 R^{3+} ($R = Eu, Sm, Cr$) 共掺杂的 YAG 中实验, 企图增加光谱中的红色成分,

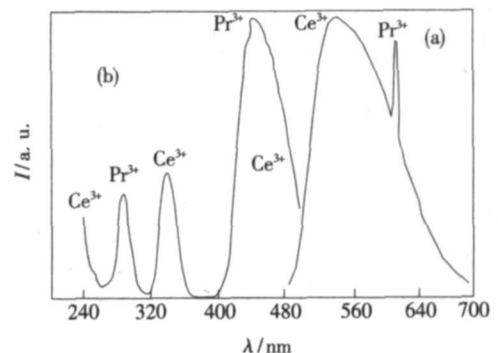


图 3 YAG:Ce,Pr 的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

Fig 3 (a) Emission spectra at $\lambda_{ex} = 452\text{ nm}$ and (b) excitation spectra for $\lambda_{em} = 611\text{ nm}$ of YAG:Ce,Pr

有一定效果,但对 Ce^{3+} 的发光强度猝灭严重,不如 Pr^{3+} 掺杂的情况。

4.4 $Y_3M_5O_{12}:Ce,Tb(M=A,Ga)$ 的发光性质和能量传递

1983年,我们首先在 $YAG:Ce,Tb$ 荧光体中发现能量从 Tb^{3+} 传递到 Ce^{3+} 的罕见现象^[16],在这之前的许多报道是 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递。之后我们对 $Y_3M_5O_{12}:Ce,Tb(M=A,Ga)$ 石榴石中 $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的能量传递的机理和过程进行了系统研究^[17-19]。

晶体中施主和受主离子是随机分布的,忽略施主间的相互作用及能量传递后,由 Förster-H理论,可用下式描述受主 (Ce^{3+}) 存在时,施主 (Tb^{3+}) 的布局密度与时间关系:

$$I(t) = I(0) \exp[-t/\tau_0 - 4/3\pi\Gamma(1-3/s) \cdot N_A R_0^3 (t/\tau_0)^{3/2}] \quad (1)$$

式中 τ_0 为施主的本征寿命, N_A 为受主浓度, R_0 为临界距离, s 为静电多极-多极相互作用的不同类型的指数。对 ${}^5D_3(Tb^{3+}) \rightarrow {}^2D_{3/2}(Ce^{3+})$ 无辐射能量传递来说,当 $s=6$ 时,利用方程式 (1) 对 $YAG:0.01Th_xCe$ 样品进行实验和理论计算,结果表示在图 4 中,它们吻合得非常好。当 $s=8$ 或 10 时,实验结果偏离理论曲线。在 $YGG:Th_xCe$ 体系中的结果也是如此。这些结果证明,在 $YMG:Ce,Tb$ 石榴石中,控制从 ${}^5D_3(Tb^{3+}) \rightarrow {}^2D_{3/2}(Ce^{3+})$ 能级间的无辐射传递机理是偶-偶极 ($d-d$) 相互作用,其他电多极相互作用可以忽略。计算的临界传递距离 R_0 在 YAG 和 YGG 中分别为 1.51, 1.63 nm。

由能量传递速率方程 ω (式 (2)) 和传递效率

η 式 (3):

$$\omega = \tau^{-1} - \tau_0^{-1} \quad (2)$$

$$\eta = 1 - (t/\tau_0) \quad (3)$$

可以得到在某一受主浓度下的 ω 和 η 值。随受主浓度增加, ω 和 η 值逐渐增大。

对 ${}^5D_4(Tb^{3+}) \rightarrow {}^2D_{3/2}(Ce^{3+})$ 无辐射能量传递情况来说,结果表明,起主导作用的也是 $d-d$ 相互作用。但是在 $YGG:Th,Ce$ 体系中,偶极-四极 ($d-q$) 相互作用不可忽略。

在 $YMG:Th,Ce$ 中,也存在 $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的辐射能量传递。我们提出利用 5D_3 和 ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ 跃迁荧光分支发射相对强度比与 Ce^{3+} 浓度关系,可以处理和证实存在这种辐射传递发生和变化规律。

这些工作表明, $Y_3(A_{1-x}G_x)_5O_{12}:Ce,Tb$ 是一个很重要的发光材料。在这类体系中,许多辐射、无辐射过程以及辐射和无辐射能量传递过程可以发生。人们可以依据需要,调节 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的浓度, Al^{3+} 和 Ga^{3+} 及 Y^{3+} 与 Gd^{3+} 的配比,或 Pr^{3+} 的共掺,即可得到光学性质不同的发光材料。这就是当前白光 LED 用光转换荧光体 $YAG:Ce \rightarrow YAG:Ce,Pr$ ($Y_{1-x}Th_x$) $_3Al_5O_{12}:Ce$ 体系发展的一些依据。其中 Y 代表钇,或者钇和钪。后者当 $x=1$ 时,即 $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ (TAG:Ce)。我们上述的一些工作已被著名的盖墨林 (Gmelin) 化学手册收录^[20]。

稀土激活的 YAG 石榴石荧光体不仅可用固相反应合成,也可用软化学方法合成^[21,22]。产物物相纯且颗粒均匀,尺寸小。

与 $YAG:Ce$ 石榴石同构的 Ce^{3+} 激活的 $Ca_3Al_2Si_2O_{12}$ 硅酸盐和 $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$ 锆酸盐的荧光光谱性质也表现 Ce^{3+} 的 $5d^2F_J$ 能级跃迁发光特性,但两者性质存在很大差异,也与 $YAG:Ce$ 不同。在硅酸盐中 Ce^{3+} 的发光强。但是,掺杂 Er^{3+}, Yb^{3+} 的这类锆酸盐具有优良的红外发光和上转换荧光特性^[23,24],它们可以形成玻璃和光纤。因此在光通信中具有潜在应用。

5 氟硅酸钙中 Eu^{2+}, Ce^{3+} 发光及能量传递

一种新的高效 Eu^{2+} 激活的 $Ca(A(SO_4)_4)Cl$ ($A=Mg,Zn$) 氟硅酸盐荧光体首先被我们发明^[25,26]。在这种新基质中, Eu^{2+}, Ce^{3+} 的光谱特性, $Eu^{2+}-Mn^{2+}$ 及 $Ce^{3+}-Eu^{2+}$ 的能量传递以及掺杂

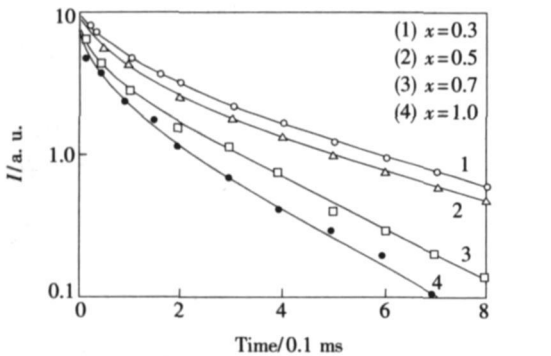


图 4 298 K 下, $YAG:0.01Th_xCe$ 中 Tb^{3+} 的 418 nm 发射的荧光衰减方式与 Ce^{3+} 浓度关系

Fig 4 Fluorescence decay patterns of 418 nm emission of Tb^{3+} as a function of Ce^{3+} concentration in $YAG:0.01Th_xCe$ at 298 K.

离子占据的晶体学格位与光谱性质关系等被系统研究^[27-30],并申请了相关专利。

5 1 Eu^{2+} , Ce^{3+} 及 Mn^{2+} 的发光性质

Eu^{2+} 激活的 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\text{Cl}_2$ (简称 CMSC) 和 $\text{Ca}_3\text{Zn}(\text{SO}_4)_4\text{Cl}_2$ (简称 CZSC) 荧光体,在紫外光和蓝光激发下,发射很强的蓝-绿光。发射光谱为一个宽带,发射峰在 507 nm 附近。随 Eu^{2+} 浓度增加,620 nm 红区有所增强,特别是 CZSC:Eu 在 77 K 下更明显。

室温下,CMSC:Eu 的激发光谱表示在图 5 中。该激发光谱呈现两个特征:一个特征是表现两个宽激发带,其中一个相对弱的位于短波 UV 区,可能是基质吸收,另一个位于长波 UV 至可见光蓝区;另一个特征是在低能激发带上叠加有分辨开的七个弱窄谱峰的精细结构。晶体中, Eu^{2+} 的 5d 电子能态受晶场环境影响发生劈裂。Dorenbos^[7]利用我们的结果^[25-30],计算出在 CMSC 中 Eu^{2+} 受晶场劈裂影响红移 (D) 高达 $12\,723\text{ cm}^{-1}$,延至光谱蓝区,而 Stokes 位移 ρS 只有 $1\,592\text{ cm}^{-1}$,比较小。这是发光效率高的原因之一。在 CZSC:Eu 也具有相同结果。

CMSC: Ce^{3+} 在 UV 激发下,发射强的蓝紫光,发射峰 424 nm,与激发波长有关。 Ce^{3+} 的 5d 激发态劈裂为 4 个子带,晶场劈裂达 $14\,785\text{ cm}^{-1}$ 。在 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 共掺杂的这类体系中,通过无辐射能量传递, Ce^{3+} 可敏化 Eu^{2+} 发光。

由锰掺杂的 CZSC 样品的 ESR 谱的一阶微分曲线上 Mn^{2+} 的六条超精细结构谱线可知,锰离子是以二价存在晶格中,劈裂因子 $g = 2.008$ 耦合

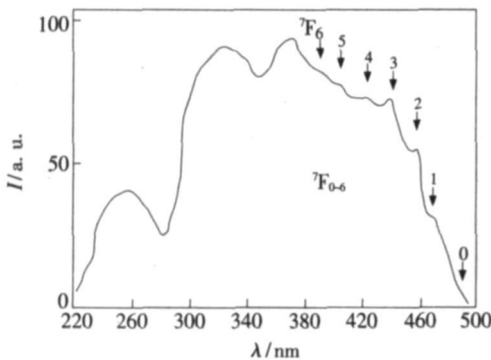


图 5 在 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\text{Cl}_2: 0.1\text{Eu}$ 中 Eu^{2+} 的激发光谱,箭头指示 Eu^{3+} 的相应吸收跃迁能级

Fig 5 Excitation spectrum of Eu^{2+} 507 nm emission in $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\text{Cl}_2: 0.1\text{Eu}$ The arrows indicate the positions of Eu^{3+} absorption transition levels

常数为 82.9G。 Mn^{2+} 单掺杂的氯硅酸盐难以观察到 Mn^{2+} 的发光。但在 $\text{Eu}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ 及 $\text{Ce}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ 共掺杂情况下,用长波 UV 光激发可得到 Mn^{2+} 的绿色发光, Mn^{2+} 的发光被敏化。在发射光谱中, Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的发射光谱交叠。

5 2 Eu^{2+} 的 $4f^6(^7F_J)5d$ 能态中的特征“阶梯状”光谱

室温下,在 CMSC 和 CZSC 中 Eu^{2+} 的低能激发带上(如图 5 中箭头所示)有七个弱窄谱线叠加在 5d 宽激发带上,形成所谓“阶梯状”光谱 (Staircase spectrum)。这是因为在 $4f^6(^7F_J)5d$ 电子组态中,6 个 4f 电子当它们不与 5d 电子发生相互作用或相互作用弱时,保留许多未被耦合的 $4f^6$ 和 5d 能级的本征特性,4f 电子从 7F_0 排布到 7F_6 七个能级,人们才得以观测到。这七个窄谱线依然保留类似 Eu^{3+} 离子基态的七个 $4f^6$ 的 7F_J ($J = 6, 5, \dots, 0$) 能级的本征特性。因此,在 CMSC 和 CZSC 两种荧光体中,我们计算的 Eu^{2+} 的 $4f^6$ 的七个 7F_J 能级的能量间距的实验值与在 Y_2O_3 中 Eu^{3+} 的 7F_J 能级能量间距的理论值相吻合。

这样,结合 Eu^{2+} 在其他晶体中的光学特性,它的跃迁涉及三种情况:

常见的: $4f^6(^8S_{7/2})-5d$ 态跃迁,宽带带;

较少见的: $4f^6(^8S_{7/2})-4f^6(^6P_{7/2})$ 能级跃迁,锐谱线;

少见的: $4f^6(^8S_{7/2})-4f^6(^7F_J)5d$ 组态中 7F_J 能级跃迁,“阶梯状”光谱。

5 3 激活剂离子占据的晶体学格位^[26-28]

如何确定激活剂在基质中占据的晶体学格位,对于人们有目的地设计和合成新型发光材料,深入认识微观物性及改善材料的性能起指导作用。

$\text{Ca}_3\text{A}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Zn}$) 氯硅酸盐具有立方结构,空间群为 $Fd\bar{3}m$ 。在这种晶体中,有三种阳离子格位,即钙原子分别位于 6 个氧配位的八面体格位及 6 个氧和 2 个氯配位的多面体格位上,镁/锌位于氧配位的四面体格位上。它们具有不同的对称性。利用在这种氯硅酸盐中 Eu^{2+} , Ce^{3+} 的光谱等数据及 VanUiter 的经验式

$$n = 80 \lg [(1 - E/q) / (V/4)^{1/V}] / (A \cdot r) \tag{4}$$

可以获得 Eu^{2+} , Ce^{3+} 的不同的配位数 (n),确定它们所占据的不同晶体学格位。这样,得到在 CMSC

和 CZSC 中, 绿中心 Eu^{2+} 优先占据配位数为 8 的 Ca 格位, 而次要的红中心 Eu^{2+} 则占据配位数为 6 的 Ca 格位上; 蓝紫色 Ce^{3+} 中心占据八配位的 Ca 格位, 而绿色 Mn^{2+} 中心只能占据四配位的镁 赝 格位。

上述的基本研究, 为这类高效新绿材料用作 NUV LED、蓝光 LED 的光转换荧光体奠定基础。

6 Eu^{3+} 激活的钨钼酸盐红色荧光体

我们研究一些 Eu^{3+} 激活的钨钼酸盐红色荧光体。 $(\text{Ca}, \text{Eu}, \text{Li})(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$, $(\text{Eu}, \text{Li})(\text{W}, \text{Mo})_2\text{O}_8$, $\text{Eu}_2(\text{W}, \text{Mo})_2\text{O}_9$ 等体系都是优良的红色荧光体, 发光强度均超过商用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 红粉。我们研制的 $(\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2(\text{WO}_4)_{1.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ 钨钼酸盐的发射和激发光谱表示在图 6 中。图 6 中呈现少见的是 395 nm (NUV)、465 nm (蓝) 及 536 nm (绿) 三条激发谱线强且激发效果几乎相等。其发射光谱位于 580~720 nm 橙红区, 最强的谱线 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 其他发射很弱。

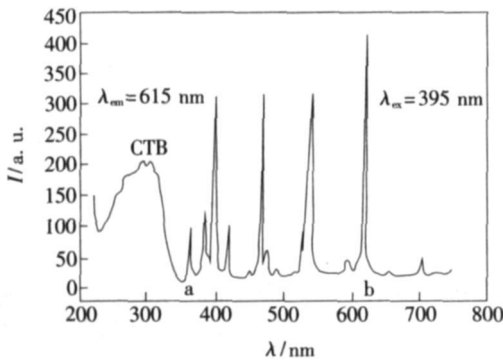


图 6 $(\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2(\text{WO}_4)_{1.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ 红色荧光体的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig 6 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of $(\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2(\text{WO}_4)_{1.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$ red phosphor

和其他荧光体相比, 我们总结 Eu^{3+} 激活的钨钼酸盐红色荧光体具有以下的特点:

(1) Eu^{3+} 的较高 4f 能级激发, 如 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_{6,7}$ 等, 可以获得高效 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁红色发光, 且色纯度很高。

(2) 在其他体系荧光体中, 绝大多数情况是 Eu^{3+} 的 395 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) 激发谱线强度高于 465 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$) 及 536 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$) 的激发效果。而在钨钼酸盐体系中, 还常观测到其他不同情况。这是一个有趣的现象, 它的变化规律和

内涵还不清楚。

(3) 在许多钨钼酸盐体系中, Eu^{3+} 激活剂浓度可以很高, 甚至摩尔分数达到 100% 的基质组成而不发生浓度猝灭, 使其发光强度高, 可以承受高功率激发。

(4) 制备方法简单, 合成温度很低, 大多在 700~1200 °C。

7 全色温高显色性白光 LED^[31, 32]

白光 LED 用作普通照明光源是它的主要战略发展目标。用作特殊用途与普通照明光源的白光 LED 的概念是有质的差异的。除了对光源的光效、光通和寿命要求外, 国际和我国标准中, 照明光源有六个严格的标准色温区: 6400, 5000, 4000, 3450, 2900, 2700 K 及其相应的色域、色容差和光源色品坐标 x 和 y 值, 此外还有表达色还原性的显色指数 R_a 等参数。尽管目前白光 LED 还没有用作普通照明光源的国际和中国国家标准 (正在讨论), 但应参照目前 (真空) 电光源的国际 CIE 和中国国家标准来要求和指导白光 LED 固态光源的发展和应用是非常重要和有意义的。这里给出我们的一些结果。

在制作白光 LED 之前, 应该认识所用的蓝光和 NUV InGaN LED 的光电性质。由我们的工作表明^[4], InGaN 蓝光 LED 的光效、光通、EL 光谱及色品质等与正向电流 I_F 密切关联。蓝光 LED 的 EL 光谱和峰值波长随 I_F 增加发生蓝/红移, 光谱的 FWHM 及色品坐标值也发生变化; 光通呈亚线性增加, 而光效下降。有的 InGaN 蓝光 LED 还存在弱的长波 UV 发射。

7.1 全色温高显色性白光 LED

依据发光学光转换及色度学原理, 采用 YAG:Ce 体系黄绿光荧光体和 CaS:Eu 红色荧光体组合技术, 调节它们的组成和配比, 以及调整蓝光芯片和荧光体的发射光谱能量分布, 可以制得相关色温 2700~8000 K 全色温白光 LED。5000~8000 K 白光 LED 仅用 YAG:Ce 荧光体即可。在 $I_F = 20 \text{ mA}$ 下, 图 7 表示包括 6450 K 日光色、2989 K 暖白光及 2627 K 白炽光等不同色温 LED 的发射光谱。各种色温的 LED 光谱是由 InGaN 蓝光芯片的 EL 光谱和荧光体的 PL 光谱所组成。随色温降低, 光谱中黄和橙红成分相对逐步增加, 而蓝成分相对比例逐步减少。 $T_c \leq 4000 \text{ K}$ 时, 发

射光谱以荧光体的光谱为主体。2 627 K LED 的光谱类似白炽灯的发射光谱,但没有白炽灯的近红外辐射发射。

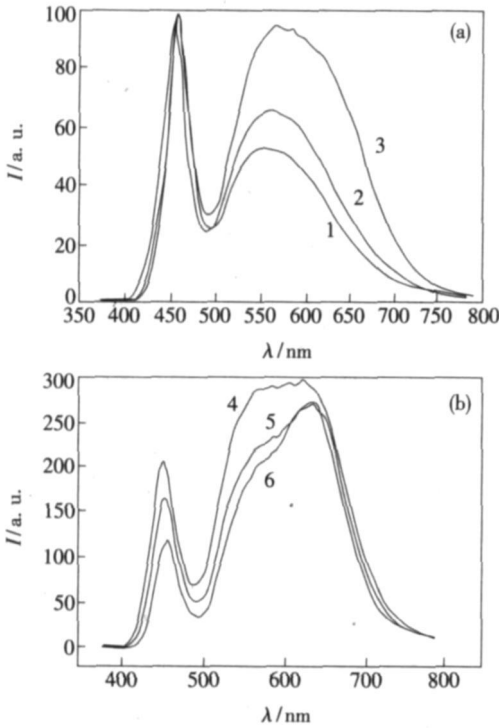


图 7 不同色温白光 LEDs 的发射光谱

Fig 7 Emission spectra of various color temperature white LEDs. Curve (1) 6 450 K; (2) 5 000 K; (3) 4 019 K; (4) 3 390 K; (5) 2 989 K; (6) 2 627 K.

这些不同色温的白光 LED 的色坐标 x 和 y 值都在标准的色容范围内。在 2004 年我们制作的 $\phi 5$ 4 000 K 和 2 900 K LED 的光效已分别达到 62.3 51.1 lm/W, R_a 分别为 82 和 85, $R_a \geq 90$ 是可实现的,但光效下降。

7.2 白光 LED 性质与 I_F 的关系

实验揭示,在不同的 I_F 工作下,不同色温 LED 的光通 ϕ 和光效 η 的变化规律相同。即随 I_F 增加, ϕ 呈现亚线性增加,趋向饱和;而 η 逐渐下降。蓝光 LED 的变化也是如此。

图 8 给出色温 6 450 K LED 在不同 I_F 驱动下的色品坐标 x 和 y 值的变化规律(黑点所示)。这种变化绘在标准的 6 400 K 色温的色容图中。显然,随 I_F 增加, x 和 y 值逐渐成线性减少,通过 6 400 色容差的内圈和外圈,而逐渐偏离;到 $I_F = 70, 80$ mA 时偏离很严重。低色温 LED 也呈现这样相同的变化规律。LED 器件采取散热措施后,此现象将大为改善。

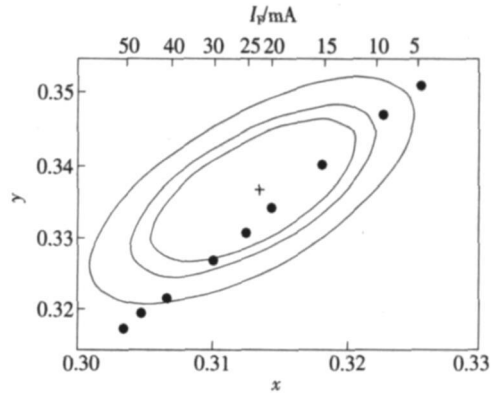


图 8 6 450 K 白光 LED 的色品坐标 (x, y) 与 I_F 的关系
Fig 8 Colour coordinate (x, y) of 6 450 K white LED vs forward current I_F .

上述色品坐标变化,色漂移发生,必然导致相关色温增加。实验还揭示一个规律,当某一色温为 T_c 的白光 LED 在 I_F (b) 与在 I_F (a) 工作下的相对色温差为 \mathcal{Q}_c , 即

$$\mathcal{Q}_c = T_c [I_F (b)] - T_c [I_F (a)]$$

低色温白光 LED 的 \mathcal{Q}_c 变化比高色温小,按顺序递减,或者反之。这主要因为蓝光 LED 的 EL 性质与 I_F 相关联,而荧光体的 PL 性质与 I_F 无关。高色温白光 LED 的发射光谱中,蓝成分占主导;而由高到低色温中,荧光体的发射光谱逐渐增加,而成为主导(见图 7),故 \mathcal{Q}_c 变化逐渐减小。因此,相关色温差 \mathcal{Q}_c 可以表征 LED 色温变化幅度及稳定性。

由我们所发明的 $\text{Ca}_8\text{A}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}$ 氟硅酸钙体系绿色荧光体,近年来除我们以外,也被 Osram, GE 等人成功地用于白光 LED 之中,这里不再赘述。

8 总结和展望

报道了白光 LED 对所用光转换荧光体的特殊要求,从发光学和晶场理论出发,提出研发白光 LED 用荧光体几种方案和原则。依据多年成果,阐述稀土铝石榴石体系及 $\text{Ca}_8\text{A}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}$ ($A = \text{Mg, Zn}$) 氟硅酸钙体系中 $\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 离子的发光特性和能量传递, Eu^{2+} 的 $4f^6(7F_7)5d$ 能态中的特征“阶梯”状光谱,激活剂占据晶体学格位与发光性质的关联性,以及 Eu^{3+} 掺杂的某些高效钨钼酸盐红色荧光体的特性。实践证明,这些基础性研究和原理是用作

白光 LED 光转换荧光体研发的工作基础。这些荧光体均被用于白光 LED 之中。

本工作说明由光转换荧光体与 InGaN 蓝光 LED 芯片结合是可以获得符合标准的 2 700 ~ 8 000 K 各种色温的高显色性白光 LED 光源。白光 LED 和 InGaN 蓝光 LED 的光电特性与 I_F 密切相关。随 I_F 增加, 光效下降, 且发生色漂移。提出的相关色温差 (θ_{rc}) 可表征 LED 色温变化幅度及稳定性。

SSL 兴起给荧光体提供新的发展空间, 一些新的光转换荧光体正在发展^[5]。目前, UV 芯片

光功率低, 稳定性差等原因致使 NUV 白光 LED 进展缓慢, 但荧光体有大量贮备。此外, SSL 用荧光体的研发对 PDR 荧光灯等其他领域也是有益的。高效荧光体的研发必将促使固态照明第二个战略目标: $\eta \geq 100 \text{ lm/W}$, 价格 $\leq \$ 0.01/\text{lm}$ 很快顺利实现。当前 1~3 W 白光 LED 的光效已达 60 lm/W, 极大地超过白炽灯泡。固态照明白光 LED 将成为节能、环保新光源。

致谢 长期以来得到光学性能及晶体结构等测试组同仁大力帮助; 部分工作在苍乐公司完成, 在此表示由衷感谢。

参 考 文 献:

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(13): 1687-1689.
- [2] Liu Xingren, Xue Shengbi, Huang Desen, et al. The present situation and problems of white LED [J]. *Lamps & Lighting* (光源与照明), 2003, **3**: 4-8 (in Chinese).
- [3] Xu Xurong, Su Mianzeng. *Luminescence and Luminescent Materials* [M]. Beijing: Chemistry and Industry Press, 2004, 321-329 (in Chinese).
- [4] Liu Xingren, Guo Guanghua, Lin Xinhua. Driving current dependence of emission spectra and spectro-color characteristics of blue InGaN based LEDs [J]. *China Illuminating Engin. J.* (照明工程学报), 2004, **15**(1): 14-18 (in Chinese).
- [5] Liu Xingren, Han Jianwei. High performance Eu^{2+} doped nitride and oxynitride phosphors for white LEDs [A]. 2006 *China International Forum on Solid State Lighting* [C]. Shenzhen, 2006, 242-245 (in Chinese).
- [6] Dorenbos P, Andriessen J, Van Eijk C W E. $4f^{n-1}5d$ centroid shift in lanthanides and relation with anion polarizability, covalency and electronegativity [J]. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**(1-2): 133-136.
- [7] Dorenbos P. Energy of the first $4f \rightarrow 4f5d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds [J]. *J. Lumin.*, 2003, **104**(4): 239-260.
- [8] Li Y Q, Van Steen J E J, Van Kerkel J W H, et al. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_2\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2006, **417**(1-2): 273-279.
- [9] Xie R J, Hirotsake N, Mitomo M, et al. High efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(10): 101104-1-3.
- [10] Park J K, Choi R J, Kim K N, et al. Investigation of strontium silicate yellow phosphors for white light emitting diodes from a combinatorial chemistry [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(3): 031108-1-3.
- [11] Zhang Xiaoli, Liu Xingren. Luminescent properties and energy transfer of $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}, \text{Mn}$ phosphor [J]. *J. Chin. Ceramic Soc.* (硅酸盐学报), 1989, **17**(2): 138-146 (in Chinese).
- [12] Barry T L. Luminescent properties of Eu^{2+} and $\text{Eu}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ activated $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**(3): 381-385.
- [13] Holloway W W Jr, Kestigian M. Optical properties of cerium-activated garnet crystals [J]. *J. Opt. Soc. America*, 1969, **59**(1): 60-63.
- [14] Liu Xingren, Wang Xiaojun, Shen Wufu. Luminescence properties of the Ce^{3+} ion in yttrium gallium garnet [J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1987, **101**: K161-K165.
- [15] Liu Xingren, Wang Xiaojun, Ma Long. Optical properties of Ce^{3+} in yttrium gallium garnet phosphor [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1987, **7**(12): 1118-1121 (in Chinese).
- [16] Liu Xingren, Ma Long. Energy transfer phenomenon in YAG: Ce, Tb [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1984, **5**(2): 1-4 (in Chinese).

- [17] Liu X ingren, Wang X iaojun, Ma Long *et al* Tb³⁺ Ce³⁺ energy transfer in Y₃Ga₅O₁₂:Ce³⁺, Tb³⁺ garnet [J]. *J. Lum in.*, 1988, **40**: 653-654.
- [18] Liu X ingren, Wang Zongkai, Wang X iaojun. Transfer characteristics of nonradiative energy from Tb³⁺ to Ce³⁺ in yttrium gallium garnets [J]. *Acta Phys Sinica* (物理学报), 1989, **38**(3): 430-438 (in Chinese).
- [19] Liu X ingren, Wang X iaojun, Wang Zhongkai. Selectively excited emission and Tb³⁺ → Ce³⁺ energy transfer in yttrium aluminum garnet [J]. *Phys Rev. B Condens Matter*, 1989, **39**(15): 10633-10639.
- [20] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry* [S]. Rare Earth Elements E] Ce Pr Spectra 1993, 81-84.
- [21] Shi Shikao, Liu X ingren. Synthesis of YAG by soft chemical method [J]. *Chan. Lett Sinica* (化学通报), 1998, (4): 39-40 (in Chinese).
- [22] Pei Y hui, Liu X ingren. Synthesis of yttrium aluminate garnet by sol-gel method and cathodoluminescence of Tb³⁺- and Eu³⁺-activated YAG phosphors [J]. *Optoelectronics Laser* (光电子·激光), 1995, **6**(Suppl): 591-594 (in Chinese).
- [23] Zhang X iao, Yuan Jianhui, Liu X ingren, *et al* Red laser induced upconversion luminescence in Er-doped calcium aluminate garnet garnet [J]. *J. Appl Phys*, 1997, **82**(8): 3987-3991.
- [24] Huang Lihui, Liu X ingren, Xu Wu, *et al* Infrared and visible luminescence properties of Er³⁺ and Yb³⁺ ions codoped Ca₃Al₂G₂e₃O₁₂ glass under 978 nm diode laser excitation [J]. *J. Appl Phys*, 2001, **90**(11): 5550-5553.
- [25] Zhang X iao, Liu X ingren. Luminescence and energy transfer of Eu²⁺ doped Ca₃Mg(SO₄)₄C₂ phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**(2): 622-625.
- [26] Liu X ingren, Xu Wuliang. Emission spectra and crystallographic sites of Eu²⁺ in Ca₃Zn(SO₄)₄C₂ [J]. *J. Rare Earth*, 1993, **11**(2): 100-105.
- [27] Lin Hai, Liu Datao. Crystallographic sites of Mn²⁺ and energy transfer from Eu²⁺ to Mn²⁺ in Ca₃Zn(SO₄)₄C₂:Eu²⁺ phosphors [J]. *Acta Sci Natur. Univ. Jilinensis* (吉林大学自然科学学报), 1996, (4): 91-94.
- [28] Lin Hai, Liu X ingren. Crystallographic sites study on Ce³⁺ in calcium magnesium chlorosilicate [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 1997, **12**(4): 595-598 (in Chinese).
- [29] Lin Hai, Liu X ingren, Zhang X iao. Spectral properties and sensitization of Ce³⁺ and Eu²⁺ codoped calcium zinc chlorosilicate [J]. *J. Rare Earths*, 1998, **16**(1): 68-71.
- [30] Lin H, Liu R X, Pun E Y B. Sensitized luminescence and energy transfer in Ce³⁺ and Eu²⁺ codoped calcium magnesium chlorosilicate [J]. *Optical Materials*, 2002, **18**(4): 391-401.
- [31] Liu X ingren, Guo Guanghua, Lin Zhenye, *et al* Emission spectra and characteristics of chromaticity for related color temperature (8 000~ 4 000 K) white LEDs [J]. *China Light & Lighting* (中国照明电器), 2004, **7**: 1-4 (in Chinese).
- [32] Liu X ingren, Guo Guanghua. Optic characteristics for a low related color temperature (3450~ 2700K) white LED combined blue chip and phosphors [J]. *China Illumin. Engin. J.* (照明工程学报), 2005, **16**(1): 42-45 (in Chinese).

Phosphors for White LED Solid State Lighting

LIU X ing-ren

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanism and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract White light-emitting diode (LED) is rapidly evolving for use in the special and general illumination applications. A main method for producing white LED is to utilize a InGaN blue or near UV LED chip and phosphors which have the characteristic of wavelength-conversion. The essentials of phosphors which are suitable for white LED include: (1) phosphors are efficiently excited by blue or NUV LED and efficient radiative emission of appropriate visible wavelength; (2) excellent performance of temperature quenching; (3) good stability and (4) small particle size (≤ 5 nm). In this paper, the schemes and principles on advanced phosphors for white LED are discussed in great detail. It is important that a relationship between the 5d centroid shift in Eu²⁺ and Ce³⁺ ions, anion polarizability, covalency, electronegativity of the cations, perturbations of the

crystalline environment in phosphor hosts as P. Dorents's results

Based on our studies, luminescence properties and energy transfer of Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} and Mn^{2+} ions are presented in the $(Y, Gd)_3(A, Ga)_5O_{12}$ garnet and $Ca_8A(SO_4)_4Cl_2$ ($A = Mg, Zn$) chlorosilicate systems and some tungstate and molybdate. The staircase spectrum in $Eu^{2+} 4f^6(7F_J) 5d$ configuration was observed in chlorosilicate phosphors at RT. The purple-blue (Ce^{3+}), green (Eu^{2+} , Mn^{2+}) and red (Eu^{3+}) emission bands arise from Ce^{3+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} ions locating at eight-, six- and four-coordinated inequivalent sites in chlorosilicate, respectively.

White LEDs which show the related color temperature in the range of 2 700~ 8 000 K and high rendering index (R_a) are obtained by combining InGaN blue chip and phosphors. The emission spectrum, chromaticity coordinate (x, y), luminous flux and luminous efficiency of white LED packaged by us were reported. The optic characteristic changes at various forward-bias currents (I_F) have been discussed. In this study, it was shown that chromaticity coordinate values (x and y) of white LED shifted and resulted in the related color temperature (T_c) increase. The T_c change and stability on a white LED can be characterized by a difference value (ΔT_c) of related color temperature at various I_F .

High power and high brightness white LED is the future of solid state lighting. New efficient phosphors for SSL will be developed.

Key words phosphor; white LED; luminescence; solid state lighting; rare earth activators