

B

BAIGUANG LED

YONG HONGSE YINGGUANGFEN
FAGUANG XINGNENG YANJIU

白光LED 用红色荧光粉 发光性能研究

汤安◎著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

B

BAIGUANG LED
YONG HONGSE YINGGUANGFEN
FAGUANG XINGNENG YANJIU

白光LED 用红色荧光粉 发光性能研究

汤安◎著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

图书在版编目 (CIP) 数据

白光 LED 用红色荧光粉发光性能研究/汤安著. —北京: 知识产权出版社, 2016. 8
ISBN 978 - 7 - 5130 - 4422 - 6

I. ①白… II. ①汤… III. ①发光二极管—发光特性—研究 IV. ①TN383. 02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 208797 号

责任编辑: 贺小霞

责任校对: 韩秀天

封面设计: 刘 伟

责任出版: 刘译文

白光 LED 用红色荧光粉发光性能研究

汤 安 著

出版发行: 知识产权出版社有限责任公司	网 址: http://www.ipph.cn
社 址: 北京市海淀区西外太平庄 55 号	邮 编: 100081
责编电话: 010 - 82000860 转 8129	责编邮箱: 2006HeXiaoXia@sina.com
发行电话: 010 - 82000860 转 8101/8102	发行传真: 010 - 82000893/82005070/82000270
印 刷: 北京嘉恒彩色印刷有限公司	经 销: 各大网上书店、新华书店及相关专业书店
开 本: 720mm × 1000mm 1/16	印 张: 8.5
版 次: 2016 年 8 月第 1 版	印 次: 2016 年 8 月第 1 次印刷
字 数: 160 千字	定 价: 38.00 元

ISBN 978 - 7 - 5130 - 4422 - 6

出版版权专有 侵权必究

如有印装质量问题, 本社负责调换。

自序

白光 LED 具有一系列优点，如耗电少、节能环保、体积小、寿命长、发光效率高等。自从 1977 年白光 LED 问世之后，研究人员对其做了大量的探索，从而为白光 LED 步入普通照明领域奠定了基础。时至今日，白光 LED 在照明和显示领域有着巨大的应用空间，被誉为继白炽灯、荧光灯、高强度气体放电灯之后的新一代照明光源。

白光 LED 可以通过以下四种方式获取，即荧光体转换方法、“红、绿、蓝（RGB）”多芯片方法、“量子阱”方法以及白光有机 LED（OLED）方法。用后三种方法制造白光 LED，迄今为止，尚存在一定的难度，且制作成本较高，商业化的应用还没有进入实质阶段。而用荧光体转换方法实现白光 LED 的制作操作起来相对简单、成本较低，易于实现工业化生产，备受人们的青睐。目前，荧光体转换技术生产白光 LED，已形成了从材料、芯片到封装、应用比较完整的研发与产业体系。

荧光体转换方法获得白光 LED 有两种方法：蓝光（blue）LED + 被蓝光有效激发的黄色荧光粉，红色/绿色荧光粉和紫外/近紫外（UV/near-UV）+ 被紫外/近紫外有效激发的红/绿/蓝（RGB）荧光粉。在这两种方法中，红色荧光粉对白光 LED 色温的调节、显色性的提高有着重要作用。目前，红色荧光粉以硫化物、硫氧化物为主，其存在发光效率低、化学性质不稳定等缺陷，成为制约白光 LED 发展的瓶颈之一。因而，研究人员一直致力于探索新组分、新合成方法的发光效率高、化学性质稳定、成本低廉、适合涂敷的白光 LED 用红色荧光粉。基于此，本书旨在开发性能良好的白光 LED 用红色荧光粉，并对其发光性能、发光机理进行探讨，以期拓展白光 LED 用红色荧光粉的研究领域，为我国发光材料事业的发展尽一份

绵薄之力。

由于作者才疏学浅、水平有限，书中难免有许多不足之处，敬请读者不吝赐教。谢谢！

汤 安

河南工程学院机械工程学院

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 白光 LED 概述	1
1.1.1 LED 的发展历史	1
1.1.2 白光 LED 的发光原理	3
1.1.3 白光 LED 的特点	6
1.1.4 白光 LED 未来的发展	8
1.2 固体发光理论分析	9
1.2.1 发光的定义与分类	9
1.2.2 发光材料的构成	10
1.2.3 稀土发光元素的电子构型及光谱学特点	12
1.2.4 荧光粉发光的基本原理	14
1.3 荧光粉发光性能	16
1.3.1 发射光谱	16
1.3.2 激发光谱	16
1.3.3 半宽度	17
1.4 荧光粉的合成	17
1.4.1 高温固相反应法	17
1.4.2 溶胶—凝胶法 (Sol—Gel)	18
1.4.3 沉淀法	19
1.4.4 燃烧法	20
1.4.5 水热合成法	20
1.4.6 喷雾热解法	21
1.5 白光 LED 用红色荧光粉的研究现状	22

1.5.1 硫化物、硫氧化物和氧化钇体系	22
1.5.2 氮化物体系	24
1.5.3 硅酸盐体系	28
1.5.4 钨钼酸盐体系	30
1.6 研究目的和研究内容	33
1.6.1 研究目的	33
1.6.2 研究内容	34
1.7 含铟化合物简介	34
1.7.1 铟的应用	34
1.7.2 含铟化合物性质	35
1.8 技术路线	36
第二章 实验部分	37
2.1 实验试剂	37
2.2 实验仪器	37
2.3 分析测试	38
2.3.1 样品的光谱性能	38
2.3.2 荧光粉物相表征	39
2.3.3 荧光粉粒度测试	40
2.3.4 荧光粉颗粒形貌及成分分析	40
2.3.5 荧光粉热猝灭测试	40
第三章 稀土铟酸盐荧光粉的研究	42
3.1 引言	42
3.2 LaInO_3 : Eu^{3+} 荧光粉的研究	43
3.2.1 LaInO_3 : Eu^{3+} 的晶体结构与粒度分析	43
3.2.2 LaInO_3 : Eu^{3+} 荧光粉的发光性能研究	45
3.2.3 Eu^{3+} 掺杂浓度对荧光粉发光性能的影响	47
3.2.4 Eu^{3+} 在 LaInO_3 基质中的自身猝灭机制	48

3.3 LaInO_3 : Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 荧光粉的发光性能	49
3.3.1 XRD 和 SEM 表征结果	49
3.3.2 LaInO_3 : Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 荧光粉的发射光谱	51
3.4 LaInO_3 : Sm^{3+} 荧光粉的研究	52
3.4.1 LaInO_3 : Sm^{3+} 样品的 XRD 结果	52
3.4.2 LaInO_3 : Sm^{3+} 样品的激发光谱	53
3.4.3 LaInO_3 : Sm^{3+} 样品的发射光谱	54
3.4.4 $\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$: $x\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉发光性能与 Sm^{3+} 的浓度关系	54
3.5 小结	56
 第四章 掺杂稀土离子的 InNbO_4 基质荧光粉发光性能研究	58
4.1 引言	58
4.2 InNbO_4 : Eu^{3+} 红色荧光粉的研究	59
4.2.1 InNbO_4 : Eu^{3+} 的晶体结构	59
4.2.2 InNbO_4 : Eu^{3+} 荧光粉的粒度和形貌	60
4.2.3 InNbO_4 : Eu^{3+} 红色荧光粉的发光特性	62
4.2.4 Eu^{3+} 浓度对 InNbO_4 : Eu^{3+} 荧光粉发光性能影响	63
4.3 $\text{InNb}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$: Eu^{3+} 荧光粉发光性能	64
4.3.1 样品的结构	64
4.3.2 样品 $\text{InNb}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$: Eu^{3+} 的发光性能	65
4.4 小结	67
 第五章 Pr^{3+} 掺杂的铌酸钨基质红色荧光粉的发光性能	69
5.1 引言	69
5.2 Pr^{3+} 激活的机制	70
5.3 Pr^{3+} 激活白光 LED 用红色荧光粉的基质材料	72
5.3.1 硅酸盐体系	72
5.3.2 钨/钼酸盐体系	73
5.3.3 钛酸盐体系	76

5.4	InNbO ₄ : Pr 的晶体结构和粒度	77
5.5	InNbO ₄ : Pr 的激发和发射光谱	78
5.6	小结	81
第六章 稀土含钨钼酸盐红色荧光粉的制备和表征		82
6.1	引言	82
6.2	In ₂ (MoO ₄) ₃ : Eu ³⁺ 荧光粉性能分析	83
6.2.1	样品的物相分析	83
6.2.2	样品的颗粒直径和形貌	84
6.2.3	样品的光谱分析	85
6.2.4	样品的热猝灭分析	91
6.2.5	样品封装后红光 LED 的发光特性	94
6.3	In ₂ (MoO ₄) ₃ : Eu ³⁺ 和 Bi ³⁺ 荧光粉研究	95
6.3.1	In ₂ (MoO ₄) ₃ : Eu ³⁺ 和 Bi ³⁺ 结构表征	95
6.3.2	In ₂ (MoO ₄) ₃ : Eu ³⁺ 和 Bi ³⁺ 的光谱分析	96
6.4	In ₂ (WO ₄) ₃ : Eu ³⁺ 荧光粉的发光性能	97
6.4.1	样品的 XRD 谱图和粒度分布	97
6.4.2	样品的激发光谱和发射光谱	99
6.4.3	In _{2-x} (WO ₄) ₃ : xEu ³⁺ 荧光粉的发光性能	100
6.5	小结	101
第七章 铈酸钒红色荧光粉发光性能的研究		103
7.1	引言	103
7.2	GdNbO ₄ : Eu ³⁺ 荧光粉研究	104
7.2.1	GdNbO ₄ : Eu ³⁺ XRD 表征	104
7.2.2	GdNbO ₄ : Eu ³⁺ 荧光粉 SEM 分析	105
7.2.3	GdNbO ₄ : Eu ³⁺ 荧光粉的发光性能	106
7.3	GdNbO ₄ : Eu ³⁺ 和 Bi ³⁺ 的发光性能	107
7.3.1	GdNbO ₄ : Eu ³⁺ 和 Bi ³⁺ 的 XRD 表征和粒度分析	107

7.3.2 GdNbO_4 : Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 的发光特性	109
7.4 小结	111
第八章 结论、展望与创新点	113
8.1 结论	113
8.2 展望	114
8.3 主要创新点	115
主要参考文献	116

第一章 绪 论

1.1 白光 LED 概述

1.1.1 LED 的发展历史

LED 是固体照明光源, 相对于白炽灯来说, 其属于冷光源。LED 之所以发光, 是因为二极管 PN 结中注入的电子与空穴复合时剩余的能量会以光子的形式释放出来, 其发光原理如图 1-1^① 所示。发光的颜色取决于制作 LED 的材料, 这些材料多以 III—V 族化合物为主。虽然 II—VI 族化合物也能发光, 但它们性质不稳定, 应用较少。从半导体材料的禁带宽度 (E_g) 来看, 所用 LED 材料发光的波长范围可以从紫外线到红光^②。

LED 发展的技术历程如表 1-1 所示^{③④}。LED 的出现可追溯至 1907 年 Marconi 实验室的 Round H J 用碳化硅晶体材料发现了电致发光现象^⑤, 但直到 1962 年由 GE 公司的 Jr. N Holonvak 制造的世界上第一只有实际应用价值的红色 LED 才问世。这只 LED 所用材料为 GaAsP, 发光效率虽然仅为 0.1 Lm/W, 但这为 LED 的迅速发展揭开了序幕。1968 年, LED 的发展取

① 陈元灯. LED 制造技术及应用 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2007.

② 史光国. 半导体发光二极管及固体照明 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.

③ 毛兴武, 张艳雯, 周建军, 等. 新一代绿色光源 LED 及其应用技术 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 2008.

④ 刘霁, 李万万, 孙康. 白光 LED 及其涂敷用荧光粉的研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21 (8): 116-120.

⑤ ROUND H. J. A note on carborundum [J]. Electrical world, 1907, 49 (6): 309.

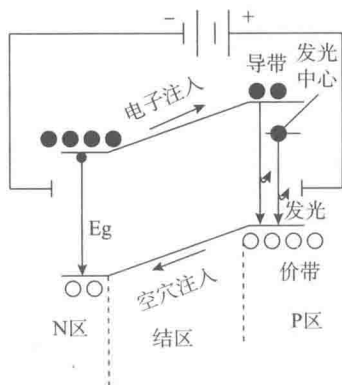


图 1-1 LED 发光原理

得了长足的进步，相关研究人员开发出了可以发红、橙、黄光的 LED，其发光效率能够达到 1 Lm/W^①。1972 年，Maruska 和 Pankove 用掺杂 Mg 的 P 型 GaN 芯片制造了发紫外光的 LED。20 世纪 80 年代，在发光强度方面，LED 已经超过了液晶，从此打开了高亮度 LED 的应用领域。从红色 LED 诞生算起，LED 的发光强度得到了千倍提高，波长从紫外涉及所有可见光范围。1992 年，Nakamura 用 GaN 材料制备的蓝光和绿光 LED，其发光效率超过 10%，这突破了蓝光、绿光 LED 在应用上发光效率低的瓶颈^②。红色、绿色、蓝色 LED 技术的不断革新，为 LED 成为三基色（Red、Green、Blue，RGB）发光照明体系奠定了基础。

表 1-1 LED 技术发展历程

时 间	所用材料	LED 发光颜色	发光效率/(Lm/W)	应用领域
1968 年	GaAsP	红光、橙光、黄光	0.2	指示灯
1970 ~ 1980 年	GaAsP	红光、黄光	1	指示应用
	GaP	绿光	1	
20 世纪 80 年代	GaAlAs	红光、黄光	10	信号、显示
	GaInN	绿光、蓝光	20	

① 沈常宇. 高显色白光 LED 用荧光粉的合成和光谱研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.

② 蒋大鹏, 赵成久, 侯凤勤. 白光发光二极管的制备技术及主要特性 [J]. 发光学报, 2003, 24 (4): 385-390.

续表

时 间	所用材料	LED 发光颜色	发光效率/(lm/W)	应用领域
20 世纪 90 年代以后	GaN + YAG	白光	15	全彩应用及 普通照明
	GaAlInP	红光、黄光	20	
	GaAlInP	橙光、红光	100	
	GaInN	绿光	50	
	GaInN + YAG	白光	50	

1.1.2 白光 LED 的发光原理

从色度学角度原理分析，白光是由七种单色光（红、橙、黄、绿、青、蓝、紫）叠合而成。实现白光 LED 的途径从技术上有三种方式，即荧光体转换（Phosphor-Convered LED，PC-LED）、多芯片组合和多量子阱复合。

1. 荧光体转换

这种方法是在接通低压直流电时，二极管芯片发出的光激发芯片上涂覆的发光材料——荧光粉获得白光。目前用荧光体转换制造白光 LED 按照发光半导体芯片类型可以分为两种：

（1）蓝光 LED 芯片型白光 LED。现在以采用 LED 芯片发射的蓝光和可以被蓝光激发的黄色荧光粉发射的黄光复合成白光这种模式为主，可以通过调节蓝光、黄光的强度配比得到不同色温的白光。现在商用成熟的白光 LED 封装技术是在蓝光 LED 芯片上涂覆钇铝石榴石（YAG： Ce^{3+} ）黄色荧光粉基础上制造的，如图 1-2 所示❶，其结构有荧光粉直接与蓝光 LED 芯片接触和镀膜荧光粉的薄片罩在蓝光 LED 芯片上两种方式。此方法的优点是制造简单、技术成本低、生产效率高、色彩较为稳定、实用性强等，但也明显存在一些缺点：

❶ TRAN NGUYEN THE, YOU JIUN PYNG, SHI FRANK G. Effect of Phosphor Particle Size on Luminous efficacy of phosphor - convered White LED [J]. Journal of Lightwave Technology, 2009, 27 (22): 5145 -5150.

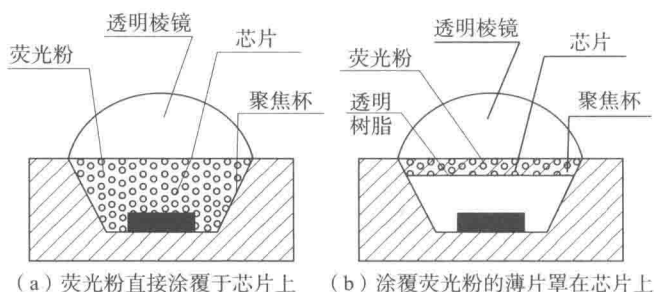


图 1-2 利用蓝光 LED 激发 YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉复合白光 LED 的结构

① 蓝光 + 黄光的复合白光模式由于光谱中缺少红光成分，白光的光谱较窄，白光的显色指数较低 ($R_a \leq 85$)^①。

② LED 封装过程中布胶质量难以控制，这导致 LED 发出的光均匀性较差、色调不协调，出现 LED 有方向性的光线与荧光粉散射光的角度不一致现象，即 Halo 效应^②，这时会有蓝色背景的出现。

③ LED 的白光性能（如色温）受蓝光 LED 芯片工作电流、荧光粉涂覆层厚度、荧光粉工作温度、荧光粉老化等影响较大，这会使 LED 输出的白光不稳定、不均匀。

(2) (近) 紫外 LED 芯片型白光 LED。将三基色荧光粉 (RGB) 涂敷在发 (近) 紫外光 LED 芯片上就制作成了这种类型的白光 LED。(近) 紫外光人的视觉不容易感觉到，其激发 RGB 荧光粉混合产生白光，由于芯片发出的光不参与白光配比，和蓝光 LED 芯片型白光 LED 相比，其具有很多优点^{③④⑤}：显示指数较高 (R_a 值接近 90)，白光品质根据需要可以很方便地随 RGB 的比例进行调控、颜色稳定（发光颜色几乎不受芯片电流波

① 胡运生，庄卫东，叶信宇，等. 半导体照明用荧光粉的研究进展 [J]. 新材料产业，2008，5：50-54.

② 吴玲，傅文彪. 半导体照明 [M]. 沈阳：辽宁科学技术出版社，2006.

③ 章少华，周明斌，胡江峰，等. 近紫外光激发的白光 LED 用单基质硅酸盐荧光粉的研究进展 [J]. 材料导报，2009，23 (5)：25-29.

④ 易灵红，万卫平，吴春燕. 白光 LED 用新型荧光粉的探索 [J]. 化工技术与开发，2011，40 (9)：25-27.

⑤ 宋国华，缪建文，姜斌，等. 近紫外芯片激发三基色荧光粉制作的白光 LED [J]. 半导体技术，2011，36 (8)：586-590.

动影响)、色彩还原性好、所用荧光粉材料丰富等。其存在的缺点有^{①②}:技术上高功率的紫外(近紫外)LED芯片制造困难;紫外光(近紫外)能量较高,由于Stokes变化的存在,在激发过程中有能量损失,发光效率不高;封装材料环氧树脂在紫外光长时间照射下会发生分解、老化现象,使透光率下降、使用寿命缩短;三基色荧光粉粉末混合均匀较难实现;紫外线万一泄露危害人体健康。

2. 多芯片组合

将发多种颜色的半导体芯片封装在一起构成的白光LED称为多芯片组合白光LED。三基色RGB复合白光是最具代表性的获得白光的方式。该项技术需要通过每个LED芯片的驱动电流稳定,封装后的样品散热好,这样发出的白光颜色才具有稳定性。和有荧光粉的白光LED对比,其避免了Stokes频移带来的能量损失,发光效率、显色指数($R_a > 95$)高于使用荧光粉的白光LED。此外,白光LED的显色指数还能够随LED芯片的波长和强度调节。这种方法的主要缺陷包括:

(1) 光色变化可能会不一致。白光的稳定性受加载LED两端电流的波动、芯片温度的差异、芯片随时间的衰减速度不一致影响较大,为此对各种颜色的LED芯片需要逐个设计用于补偿、调节作用的复杂反馈电路,制作成本提高;

(2) 芯片散热问题难以克服。例如,将RGB三基色LED封装一块,热阻是用荧光粉封装的3倍。采用新的技术制造多芯片白光LED是解决散热问题的一个途径,但这会使生产成本提高,不利于向实际应用和市场化方向发展。

3. 多量子阱复合

不同的半导体材料并排在一块形成具有量子限制效应的势阱就构成量子阱。多量子阱就是材料薄膜交替长出不同结构时形成的独立的量子阱。发光芯片掺杂不同杂质就可以得到多个禁带能级,从而构成不同的量子

① 崔元日,潘苏予.第四代照明光源——白光LED[J].灯与照明,2004,28(2):31-34.

② 沈培宏.白光LED照明技术进展及产业和市场现状[J].光电技术,2005,46(4):1-10.

阱,通过这些不同量子阱发出的多种颜色的光子就能够获取白色。这种方法制作的白光 LED 由于技术工艺上要求苛刻,并没有商业化应用,目前还在实验室研究阶段。

以上三种方法制造的白光 LED 的相关性能对比如表 1-2^{①②③} 所示。从表中可以看出,用荧光体转换方式得到的白光具有一定实际应用价值,在一定程度上,其代表当前应用和研究的重点。

表 1-2 三种方式获得的白光 LED 的性能

白光 LED 获得方式	荧光体转换		RGB 多芯片组合	多量子阱复合
	蓝光 LED 芯片 + YAG: Ce ³⁺ 黄色荧光粉	紫外 LED 芯片激发 RGB 三色荧光粉		
显示率	一般	最好	好	一般
色稳定性	好	最好	一般	好
Lm 保持率	一般	正在试验	好	好
效率	好	最好	一般	好
荧光材料	成熟	在研究之中	不需要荧光粉	不需要荧光粉
市场应用	白光灯	白光灯、背光源	显示	没有应用

1.1.3 白光 LED 的特点

自世界上第一只商业化白光 LED (蓝色 LED 芯片 + YAG: Ce³⁺ 黄色荧光粉) 由 Nichia 公司制造以来^①, 白光 LED 掀起了照明领域的又一次革命, 从人类照明历史来看, 其被誉为最有可能取代传统照明设备比如白炽灯、日光灯的第四代照明技术, 如图 1-3 所示。

① 陈元灯. LED 制造技术及应用 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2007.

② 张国义, 陈志忠. 固体照明光源的基石——氮化镓基白光发光二极管 [J]. 物理, 2004, 33 (11): 833-842.

③ 陈涛. 白光 LED 用红色荧光粉的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.

④ SHEN CHANGYU, YANG YI, JIN SHONGZHONG, et al. Ca (La_{1-x}Eu_x)₄Si₃O₁₃ red emitting phosphor for white light emitting diodes [J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404 (8-11): 1481-1484.



图 1-3 人类照明技术的发展历史

和传统照明技术比较,白光 LED 照明技术具备很多特点^{①②},如表 1-3 所示^③。

表 1-3 白光 LED 与传统照明光源性能比较

性能指标	光源类型		
	白光 LED (2010 年)	日光灯	白炽灯
输入功率/(W/灯)	8	75	40
光效/(Lm/W)	> 50	85	16
显色指数	80 以上	75	95
色温/K	3000 ~ 10 000	3000 ~ 10 000	2500 ~ 3000
反应速度/ms	0.0001	> 1000	100
使用寿命/h	100 000	10 000	1000

(1) 节能环保。白光 LED 以低能耗而获得较高的发光效率,是新颖的节能照明光源。目前 LED 的光效已经超过用于普通照明的白炽灯,但耗电量远低于白炽灯。此外,现在广泛使用的节能灯比如日光灯,其灯管中都含有污染环境的化学物质 Hg,这容易给环境带来危害。白光 LED 不含有毒物质,因此是一种“绿色环保”的照明设备。

① 肖志国,石春山,罗昔贤. 半导体照明发光材料及应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2008.

② 余德芳. 新型的半导体光源——白光 LED [J]. 世界产品与技术,2000,3: 46-48.

③ 方志烈. 固态光源追赶荧光灯进展 [J]. 现代显示,2006,3: 5-7.