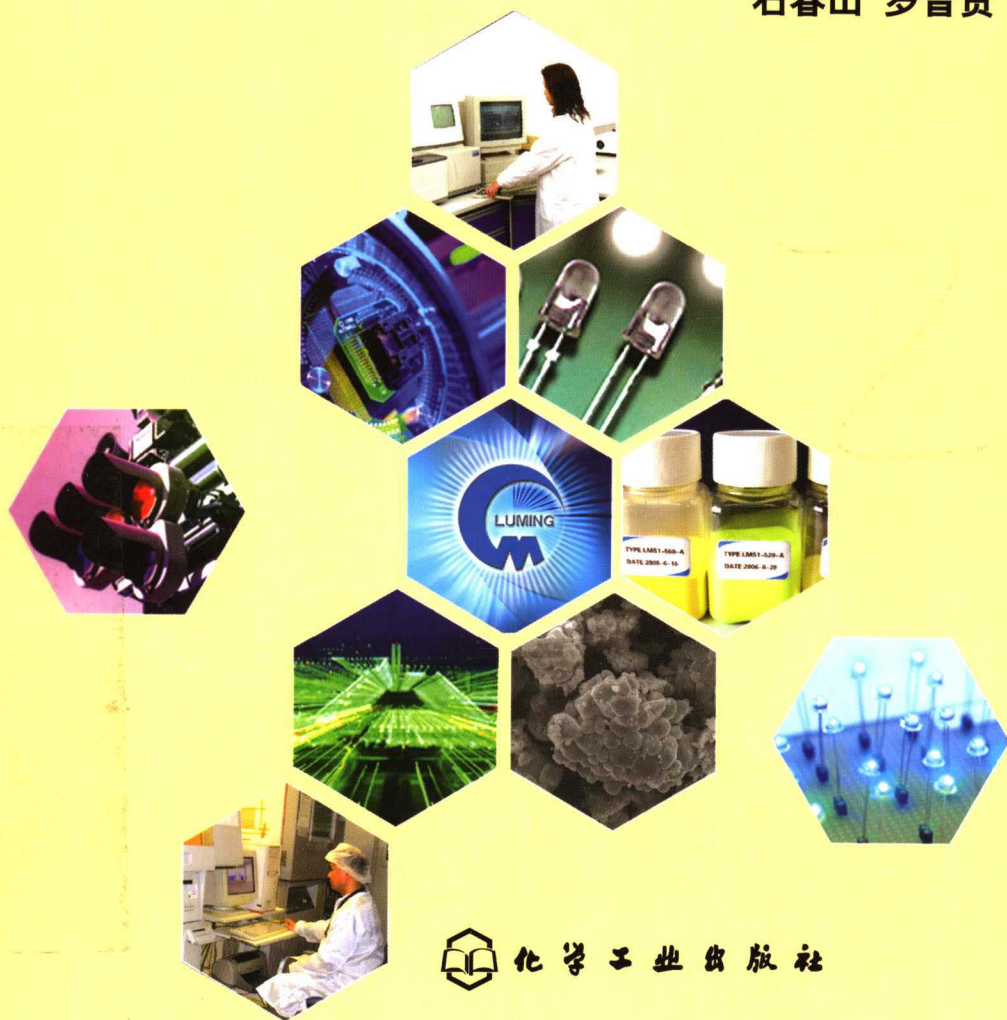


BANDAOTI ZHAOMING
FAGUANG CAILIAO JI YINGYONG

半导体照明 发光材料及应用

肖志国 主编
石春山 罗昔贤 副主编



化学工业出版社

BANDAOTI ZHAOMING
FAGUANG CAILIAO JI YING

2008

半导体照明 发光材料及应用

肖志国 主编

石春山 罗昔贤 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书集中介绍了与半导体照明（即白光 LED）用发光材料有关的若干基本概念和基础知识；较系统地论述了白光 LED 用发光材料的发光特点、发光机制、分类及其与半导体芯片的匹配条件；书中还较全面地总结了国内外在白光 LED 用发光材料研究、开发与应用领域中取得的主要成就，更侧重地评述了稀土离子激活的各类硅酸盐体系和各类含氮化合物体系的研究进展。

本书可供从事白光 LED 用发光材料研究、开发及应用的专业技术人员和科研管理者参考，也可用作相关专业教学参考书。

图书在版编目（CIP）数据

半导体照明发光材料及应用/肖志国主编. —北京：化学工业出版社，2008.2

ISBN 978-7-122-01908-0

I. 半… II. 肖… III. 半导体材料：发光材料 IV. TN383

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2008）第 010077 号

责任编辑：朱 彤

文字编辑：王 琪

责任校对：王素芹

装帧设计：吴瑞珍

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 14¼ 字数 281 千字 2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：32.00 元

版权所有 违者必究

序

发光材料在照明光源上的应用是从 1938 年荧光灯的应用开始的，它利用了紫外线激发下的可见发光。对照明技术来讲，光谱合适后发光效率是首要的，近七十年来荧光灯的效率从 20 世纪 50 年代的 50lm/W 达到现在的 100lm/W 以上。同时又开发了光致发光的高压水银荧光灯，它的效率较低，约 50lm/W，显色性也差，多用于露天场所。近十多年来为提高效率，光致发光在量子剪裁方面也取得了可喜成绩，这一技术基于一个能量较大的光子激发出两个能量较小的发可见光光子的现象，它的亮度已可达到 15000nt ($15000\text{cd}/\text{m}^2$)。

除去用光致发光照明外，还可用其他形式的发光电场诱导全固态的发光或利用它们足够强的短波光，用这个短波光的部分能量通过光致发光产生白光的互补色或组成三基色，以符合照明的光谱要求。照明所需的光源只符合光谱的要求还远远不够，照明技术既需要较高的效率，又需要足够的光通。从 20 世纪末发光材料、发光现象都有了长足的进展及从无到有的创新，诸如多孔硅发光、微腔发光、有机场致发光，量子剪裁、交叉发光、低维材料的发光，固态阴极射线发光、混合发光及测寿命的频域方法等，在激发方式及发光性能的代表方面都有新的创造及研究结果，这些工作的深入已经揭示出发光领域重要的新规律、新现象及新方法，使人们对发光现象的了解更深入、更全面、更基础。所以，就发光而言，它在照明技术中的应用可能性还很多。继点、线光源之后，人们在追求面光源。

目前国家在组织力量研究固体光源。不管它的技术路线是什么，它的结果必须在光谱、光通、效率及老化等问题上表现良好。比较现实的技术路线基于 GaN 类 p-n 结蓝色发光的突破上。一方面，虽然发光二极管在大屏幕显示上独具风采，但就照明而言，还很不够，尚需大量研究。另一方面，在发光二极管中也用掺杂方法得到三基色。另外，科技工作者也在努力提高发光二极管的发光效率。肖志国主编的这本《半导体照明发光材料及应用》除对各种可用光致发光材料进行深入的描述之外，还介绍了他们在研发、生产余辉发光材料以及发光二极管方面丰富的实践经验。希望这本专著能帮助有志于半导体照明技术创新，特别是从事研发的科研人员更上一层楼！

中国科学院院士

谢品璋

07.11.14

前言

自古以来，人类就喜欢光明而惧怕黑暗，梦想能随意地控制光。当人类高高举起第一根火把时，就开始了照明领域的第一次革命，人类从此有了自己能够控制的光源。1879年，爱迪生发明了第一只白炽灯（碳丝白炽灯），在开始第二次照明领域革命的同时，也拉开了人类现代文明的帷幕。一百多年前爱迪生发明的灯泡，对人类的生活产生了巨大的影响。随之而来的日光灯、卤素灯给人类的生活带来了莫大的方便。都市绚烂的夜空，建筑物上五光十色的彩灯使夜晚的世界光彩夺目。人类文明的发展与照明技术的进步息息相关。几百年来，人类仍在不断努力寻找更实用、更美观、更节能的光源。

随着1962年第一只半导体发光二极管的诞生，一种体积小、寿命长、安全低压、节能、环保的新型照明灯具就走进了人们的生活。这种新型的固态照明带来人类照明领域的第三次革命。

“房间里没有任何目前常见的灯具的踪迹，只有一个会发光的天花板，根据需要变幻出星空、月夜、日光等不同的光源。星空状态时，只见天花板上‘繁星’闪烁，屋内大件物品的轮廓依稀可见。月夜状态时，一轮‘满月’悬挂在天花板上，向室内挥洒清冷的‘月’光。日光状态时，‘满月’又会变成‘太阳’，将室内映照得如同白昼。”这不是神话故事中的描写，而是专家在描述半导体照明中的一个场景。专家描述的这种场景，实际上已近在咫尺。

半导体照明已深入到人们生活的方方面面。人们日常使用的手机、电脑、数码相机、汽车都有半导体照明的身影。在城市景观照明、仪器仪表指示中，半导体照明更是得到了广泛应用。例如，著名的上海东方明珠电视塔在夜色中熠熠生辉的夜景装饰，用的都是半导体照明。

最早研制的LED只能发出红色的光，用于电子设备中的指示灯。如今，LED已能发出红色、黄色、蓝色、绿色、橙色、琥珀色、蓝绿双色、红绿双色、黄绿色、纯绿色、翠绿色、白色等各种光束。

白光LED的出现，是LED从标识功能向照明功能跨出的实质性一步。白光LED最接近日光，更能较好反映照射物体的真实颜色。从技术角度看，白光LED无疑是LED最尖端技术。白光LED的应用市场将非常广泛，也是取代白炽钨丝灯泡及荧光灯的“杀手”。近年来，LED已逐渐扩展到通用照明领域，从证券行情到股票机，从笔记本电脑到数码相机，从PDA到手机，从室内照明到汽车车灯，LED无处不在并正在改变人们的生活和工作环境。

无论是日光灯、卤素灯，还是新兴的 LED 都离不开其相应的荧光材料。荧光粉的工业化生产及应用历史由来已久，20 世纪 60 年代初期，稀土红色荧光粉的成功研制，使彩色电视进入了一个全新的时代。YAG 加蓝光芯片合成的白光 LED 的优越特性，引起了人们的注意和重视，使得白光 LED 用发光材料的发展进入了白热化的程度。但迄今为止，系统论述此方面发光材料的专著尚未见到。随着半导体照明技术的发展，广大从事这方面工作的科技工作者及管理人员非常需要一本全面介绍此方面材料的图书，为此我们着手编写此书。

本书的编写既参阅了国内外有关发光学资料，也融进了我们在白光 LED 用发光材料的研究开发以及实际应用成果。本书对白光 LED 的基本概念和基础性知识，对各类型发光材料的制备工艺、发光性能、合成反应当中的问题以及新体系材料的探讨等均进行了系统论述。

本书共 8 章，其中第 7、8 章是最新相关参考材料的综述。参加本书编写工作的有：第 1 章石春山、肖志国、夏威；第 2 章石春山、肖志国；第 3 章肖志国、石春山；第 4 章温嘉琪、夏威、郑永生、杨丽明；第 5 章肖志国、罗昔贤、于晶杰、王细凤、徐晶、林广旭；第 6 章肖志国、石春山、于晶杰；第 7 章罗昔贤、肖志国、夏威；第 8 章罗昔贤、肖志国、于晶杰。全书由肖志国任主编，石春山、罗昔贤任副主编。

在本书的编写过程中，大连路明发光科技股份有限公司的桑石云、迟晓云、邓华等对于书稿和资料的整理做了大量工作，在此致以衷心的感谢。

由于半导体照明发展日新月异，相应的白光 LED 用发光材料也发展迅速，有关的文献资料浩如烟海，加之编者水平有限，因此本书难免有不完善之处，敬请专家和广大读者批评指正。

编 者

2008 年 1 月于大连

目 录

第 1 章 发光与发光材料概述	1
1.1 发光与发光材料	1
1.2 照明灯用发光材料	2
1.2.1 发光材料的组成	2
1.2.2 发光材料的主要性能表征	5
1.2.3 影响发光特性的主要因素	14
1.3 解释发光过程常用的主要理论	18
1.3.1 晶体场理论	18
1.3.2 能带理论	27
第 2 章 白光 LED 用发光材料	28
2.1 短波长 LED	28
2.2 白光 LED	30
2.2.1 白光 LED 的特点与应用	30
2.2.2 白光 LED 的照明光源品质表征	31
2.2.3 白光 LED 的获取方式	33
2.2.4 荧光体转换的白光 LED 用发光材料	37
第 3 章 发光材料性能的主要检测技术	61
3.1 晶体结构和颗粒度测定——衍射技术应用	61
3.1.1 粉末 X 射线衍射	61
3.1.2 单晶 X 射线衍射	66
3.1.3 粉末 X 射线衍射法测定多晶颗粒粒度	66
3.2 荧光粉形貌的鉴定——显微技术应用	66
3.2.1 透射电子显微镜	66
3.2.2 扫描电子显微镜	67
3.2.3 其他显微技术应用	67
3.3 电子运动能量探测——光谱技术应用	68
3.3.1 发光材料吸收能量测量——漫反射光谱、激发光谱和吸收光谱 测定	68
3.3.2 发光材料发射能量测量——发射光谱测定	68

3.3.3	显色性测定	69
3.3.4	发光亮度测量	70
第4章	铈(Ⅲ)掺杂钇铝石榴石	71
4.1	钇铝石榴石荧光材料的发展历史	71
4.2	钇铝石榴石荧光粉的基本物理性质	71
4.3	钇铝石榴石荧光粉的发光机理	73
4.3.1	固体发光的一般原理	73
4.3.2	YAG:Ce 发光机理	75
4.4	钇铝石榴石荧光粉的制备	76
4.4.1	高温固相法	76
4.4.2	溶胶-凝胶法	77
4.4.3	燃烧合成法	78
4.4.4	喷雾热解法	79
4.4.5	化学共沉淀法	80
4.5	发射光谱	82
4.5.1	Ce 掺杂浓度对发射光谱的影响	82
4.5.2	焙烧温度对发射光谱的影响	83
4.6	YAG:Ce 粉体稳定性研究	84
4.6.1	热处理时间对 YAG:Ce 粉体荧光强度的影响	84
4.6.2	酸、碱处理对荧光粉发光性能的影响	84
第5章	硅酸盐发光材料	85
5.1	硅酸盐体系发光材料	85
5.1.1	正硅酸盐	85
5.1.2	焦硅酸盐	88
5.1.3	其他硅酸盐发光材料	90
5.2	发光机理	90
5.3	硅酸盐发光材料的制备过程	92
5.4	硅酸盐发光材料的性能	94
5.4.1	硅酸盐发光材料的发光性能	94
5.4.2	硅酸盐发光材料的其他物理性能	99
5.5	硅酸盐发光材料的封装性能	100
5.6	硅酸盐发光材料的应用特性	100
第6章	白光 LED 用发光材料的深入研究与新体系探找	102
6.1	白光 LED 用发光材料制备当中的化学问题	102
6.1.1	原料的纯度和晶型	102
6.1.2	配比组成的均匀性和活性	105

6.1.3 烧结工艺的影响	107
6.1.4 荧光粉的后处理	108
6.2 YAG : Ce ³⁺ 的改进	109
6.2.1 Y ₃ Al ₅ O ₁₂ 基质组分调整改善显色性	109
6.2.2 YAG : Ce ³⁺ 粉体颗粒修饰提高发光强度	109
6.3 探找新体系	110
6.3.1 提高发光效率	111
6.3.2 改善显色性	112
6.3.3 增强发射强度	113
6.4 已有发光材料的再研究与再利用	115
第 7 章 硅酸盐基质白光 LED 用发光材料研究进展	118
第 8 章 氮化物基质白光 LED 用发光材料研究进展	154
8.1 问题的引入	154
8.2 硅氮化物简介	155
8.3 硅氮氧化物基质发光材料	159
8.4 SiAlON 基质发光材料	171
8.4.1 Ca- α -SiAlON 基质	171
8.4.2 Li- α -SiAlON 基质	181
8.4.3 β -SiAlON 基质	183
8.5 纯硅氮化物基质发光材料	184
参考文献	206

第 1 章 发光与发光材料概述

发光学的发展，有赖于发光材料性能不断改进和新体系的诞生，而每种新材料又都是伴随着照明或显示领域应用质量的提高而问世。从白炽灯到荧光灯，发光领域经历了一场不小的革命，21 世纪，人们正在期待着一种更新的人造光源的出现——固体照明。

固体照明是指采用全固态发光器件作为光源的照明技术。目前主要是半导体照明，即发射白光的发光二极管——白光 LED 灯。

LED 是由英文 light emitting diode 各词头缩拼而成的专业术语，即“发光二极管”。白光 LED 即指产生白光发射的发光二极管，它是固体照明的重要光源。与白炽灯及荧光灯相比，白光 LED 灯具有显著优势：体积小（可多芯片多种组合，可单一芯片与发光材料多种组合）、发热量小（无热辐射）、耗电量低（供电电压低、启动电流小）、使用寿命长（超过 $1 \times 10^4 \text{h}$ ）、响应速度快（可高频操作）、环保（耐震、耐冲击、不易破碎、废弃物可回收、无污染、无毒害）、可平面封装及产品易于轻薄化、小型化。白光 LED 灯的发展目标是取代传统照明灯具。

白光 LED 的发展，使发光材料的研究与应用进入了一个新的阶段。由于激发源是短波紫外、长波紫外或蓝光发射的半导体，输出功率高，因此对发光材料性能会提出特定要求，而针对这些特定要求开展白光 LED 专用发光材料的研究，无疑是一个新的研究课题。

1.1 发光与发光材料

物质将从外界吸收的能量以光的形式释放出来的过程被称为物质的发光 (luminescence)。具有实用价值的发光物质称为发光材料或荧光体 (phosphor)。发光材料被广泛应用，但主要用于显示和照明。用于显示的发光材料，种类繁多，应用领域广阔，如彩色电视用荧光粉、X 射线增感屏用荧光粉以及无光区域标识指示用长余辉发光材料等。显示用发光材料的荧光发射，激发源常常是各种射线 (γ 射线、X 射线或阴极射线) 或热激发等。有时发光机制也互有不同。用于照明的发光材料主要是灯用三基色荧光粉，属光致发光材料，即通过汞蒸气放电产生的短波紫外线（如 254nm 或 365nm）激发荧光粉，产生红、绿、蓝三基色光发射，复合成白光。用于照明的荧光灯多种多样，例如三基色荧光灯、高压汞三基色荧光灯、信号荧光灯、无电极荧光灯等。本章仅以三基色荧光灯（以下简称荧光灯）为对象，

表述与发光材料相关的若干主要特性。

通常情况下,显示用发光材料与照明用发光材料都有一定的专用性,也就是说,大多数情况下,发光材料的研究与开发,都是以一定实际应用的要求为背景,都有明确的针对性。例如 $Y_2O_3:Eu$, 由于紫外线激发,因而发光效率高,适于作为灯用发光材料的红光组分。而 $Y_2O_2S:Eu$ 由于基质 Y_2O_2S 密度高,对阴极射线有较高的吸收, Eu^{3+} 掺入后可形成高效的发光材料,适用于彩色电视红粉。若客串使用,较难获得预期效果。当然,有些发光材料有时也可互用,但需进行适当组分调整。如 $Y_2O_2S:Eu$ 中掺入适量杂质(如 Ti^{4+} 、 Mg^{2+}),也会成为很好的红光发射长余辉发光材料。

1.2 照明灯用发光材料

照明灯用发光材料,使用的激发源都是紫外线或近紫外线,这些短波长的光均是由含汞的惰性气体放电产生的。只不过是低压汞灯(荧光灯)中对短波紫外线 254nm 转换效率高,而在高压汞灯中对长波紫外线 365nm 转换效率高。但所转换的都是能量较高的紫外线。因此,作为照明灯用发光材料应具备的首要条件就是必须具有强的耐紫外线辐照能力。荧光体对紫外线必须有强的吸收。发光材料要满足这一条件,取决于两方面因素:基质晶体结构、能带结构和激活离子光谱特性。然而,即使发光材料对紫外线具有强的吸收能力,也并不一定能保证这种材料就会有高的发光量子效率,还要求材料能高效地将吸收的紫外线能量转换成低能量的可见光,即转换成红光、绿光或蓝光。若满足这一要求,也取决于基质晶体结构和激活离子能级结构特性。要保证材料对吸收的紫外线能高效转换,红、绿、蓝三种波长发射的发光材料其激发波长必须都位于 254nm。此外,三个发射波长的光色必须适配,才能保证良好的显色性。通过计算机对稀土三基色灯的光效和显色指数最优化处理,结果表明,低压汞灯中的四条可见区汞谱线加上 450nm、540nm、610nm 三条谱线,可使灯的平均显色指数和光效同时获得良好效果。

白光 LED 用发光材料,依然需要满足荧光灯用发光材料的一般要求,但针对特殊应用、特殊条件及特殊器件,对发光材料性能势必也要提出新的特殊要求。

1.2.1 发光材料的组成

发光材料是由主体化合物和活性掺杂剂组成的,其中主体化合物称为发光材料的基质。在主体化合物中掺入的少量甚至微量的具有光学活性的杂质称为激活剂。发光材料由基质、激活剂组成。有时还需要掺入另一种杂质,用以传递能量,称为发光敏化剂。激活剂与敏化剂在基质中均以离子状态存在。它们分别部分地取代基质晶体中原有格位上的离子,形成杂质缺陷,构成发光中心。

1.2.1.1 基质

基质化合物涉及面很广。仅无机化合物用于基质，其组成所涉及的组分元素就覆盖了元素周期表的绝大部分（图 1-1）。

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
：激活元素 ：等离子体元素 ：基质元素																		
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

图 1-1 发光元素周期表

一般来说，作为基质化合物至少应具备如下基本条件：①基质组成中阳离子应具有惰性气体元素电子构型，或具有闭壳层电子结构；②阳离子和阴离子都必须是光学透明的；③晶体应具有确定的某种缺陷。

已用于基质的无机化合物主要有：①氧化物及复合氧化物，如 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)、 $SrTiO_3$ 等；②含氧酸盐，如硼酸盐、铝酸盐、镓酸盐、硅酸盐、磷酸盐、钒酸盐、钼酸盐和钨酸盐以及卤磷酸盐等。此外，还有稀土卤氧化物（如 $LaOCl$ 、 $LaOBr$ ）、稀土硫氧化物（如 Y_2O_2S 、 Gd_2O_2S ）等。

1.2.1.2 激活剂

如上所述，激活剂掺入到基质中后以离子形式占据晶体中某种阳离子格位构成发光中心，因此激活离子又被称为发光中心离子。激活离子的电子跃迁是产生发光的根本原因。激活离子在基质中能够产生电子跃迁实现发光，必须遵循一定选择定则。主要有：拉波特定则（Laporte rule，也称宇称选择定则）和自旋选择定则（spin selection rule）。前者指明，在中心对称环境中，跃迁仅允许发生在相反宇称状态之间，否则是禁戒的。后者则指明，跃迁仅允许发生在相同自旋多重态之间。但这些选择定则对某些离子而言，并非十分严格，有些情况下“禁戒”是可以“松动”的。

激活离子的选择，通常可参照如下条件：具有 $(nd^{10})[(n+1)s^2]$ 电子构型或半充满轨道；与基质中被取代离子半径相近。图 1-1 给出了已被掺杂过的激活离子。这些离子可归纳成如下几种类型跃迁吸收与发射：

① $1s \rightleftharpoons 2p$ ，如 F 心；

② $ns^2 \rightleftharpoons nsnp$ ，如类 Tl⁺ 离子：Ga⁺、In⁺、Tl⁺、Ge²⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、

Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^- 、 Ag^- 、 Au^- 等；

③ $3d^{10} \leftrightarrow 3d^4 4s$ ，如 Ag^+ 、 Cu^+ 及 Au^+ ；

④ $3d^n \leftrightarrow 3d^n$ ， $4d^n \leftrightarrow 4d^n$ ，如第一、第二主过渡族金属离子；

⑤ $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ ， $5f^n \leftrightarrow 5f^n$ ，如镧系离子和锕系离子；

⑥ $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1} 5d$ ，如 Ce^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Tm^{2+} 及 Yb^{2+} ；

⑦ 电荷迁移跃迁或一个阴离子 p 电子与一个空的阳离子轨道之间跃迁，如配合物中一些分子内跃迁 (VO_4^{3-} 、 WO_4^{2-} 和 MoO_4^{2-})。

灯用三基色发光材料，报道很多，表 1-1 列出一些目前实用的主要灯用荧光体。

表 1-1 主要灯用荧光体

体 系	发射峰位 /nm	半高宽 /nm	量子效率 /%	流明效率 /(lm/W)	发光颜色
$\text{SrMgP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$	394	25	—	—	蓝
$(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$	400	25	—	—	蓝
$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$	408	38	—	—	蓝
CaWO_4	415	112	—	—	蓝
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$	420	28	—	—	蓝
$(\text{Ca}, \text{Pb})\text{WO}_4$	435	120	0.81	19	蓝
$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$	435	90	—	—	蓝
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$	447	32	0.97	12	蓝
$(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$	452	42	—	—	蓝
$(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$	452	42	—	—	蓝
$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{33} : \text{Eu}^{2+}$	452	51	1.03	20	蓝
$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Sn}^{2+}$	464	105	0.94	35	蓝—绿
$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$	465	65	—	—	蓝—绿
MgWO_4	480	138	1.00	57	蓝—白
$\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}^{2+}$	480	76	—	—	蓝—绿
$2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$	480	85	0.93	62	蓝—绿
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}$	480	140	0.96	57	蓝—白
$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$	483	88	—	—	蓝—绿
$\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	483	167	—	—	蓝—白
$\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$	490	70	0.93	57	蓝—绿
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$	493	65	—	—	蓝—绿
$\text{MgGa}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$	510	30	0.75	55	绿
$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	450, 515	—	0.79	82	绿
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$	525	40	0.87	109	绿
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 0.9\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Ce}, \text{Tb}$	543	9	0.93	130	绿

续表

体 系	发射峰位 /nm	半高宽 /nm	量子效率 /%	流明效率 /(lm/W)	发光颜色
$\text{LaPO}_4 : \text{Ce}, \text{Tb}$	543	6	—	—	绿
$\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}, \text{Tb}$	543	12	0.92	124	蓝—绿
$\text{CaMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Ce}, \text{Tb}$	543	6	0.97	118	绿
$\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}, \text{Tb}$	543	11	—	—	绿
$\text{YVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$	480, 570	—	0.90	—	白
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	480, 575	—	0.97	72	日光
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	480, 575	—	0.97	80	白
$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	480, 580	—	—	—	暖白
$\text{CaSiO}_3 : \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	610	87	—	—	橙
$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	611	5	—	73	红
$\text{Y}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$	619	5	0.97	43	红
$\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{2+}$	620	79	0.88	41	粉色
$(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}^{2+}$	620	140	0.96	56	橙
$\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	630	80	—	—	橙
$\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	543, 630	—	—	—	黄
$6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{2+}$	655	15	0.88	22	深红
$3 \cdot 5\text{MgO} \cdot 0 \cdot 5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$	655	15	0.75	19	深红
$\text{LiAlO}_2 : \text{Fe}^{3+}$	735	62	—	—	红外

1.2.2 发光材料的主要性能表征

灯用发光材料主要实用性能是通过荧光光谱特性、寿命和效率体现出来的。光谱包括激发(吸收或反射)光谱和发射光谱。寿命包括范围较广,但主要指灯具使用寿命和发光材料荧光寿命。发光效率主要包括能量效率(流明效率)和量子效率。

1.2.2.1 光谱特性

(1) 发射光谱 发射光谱(也称发光光谱)可以表征发光材料的发光强度、最强谱峰位置和发射光谱形状,能反映出发光中心的种类及其内部跃迁能级。横坐标(x 轴)为发射波长(λ),常以纳米(nm)表示。纵坐标(y 轴)为发射强度(I),常以任意单位的相对强度(a. u.)表示。图 1-2 示

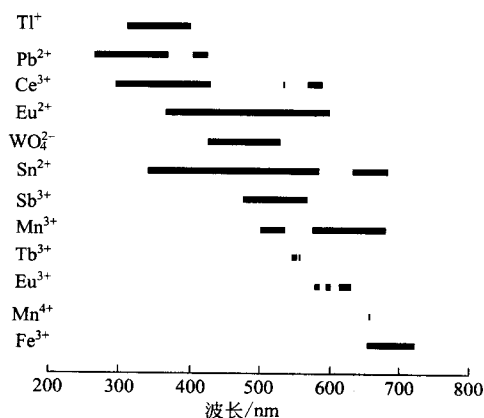


图 1-2 一些激活离子的发射峰位置

出了一些激活离子的发射峰位置。

(2) 激发光谱 激发光谱是用以表征所吸收的能量中对发光材料产生光发射有贡献部分的大小和波长范围。激发光谱横坐标 (x 轴) 表示激发波长 (λ), 常以纳米 (nm) 表示。纵坐标 (y 轴) 表示激发强度 (I), 常以任意单位的相对强度 (a. u.) 表示。

(3) 漫反射光谱 发光材料为不透明的粉体, 对入射光产生漫反射。因此无法直接测得吸收光谱, 一般是通过测漫反射光谱来分析其吸收 (光谱仪可直接转换)。反射光谱是反射率随波长改变而产生变化的图谱, 横坐标 (x 轴) 是波长 (λ), 常以纳米 (nm) 表示。纵坐标 (y 轴) 是反射率 (R), 常以百分率 (%) 表示。反射率是指反射的光子数占入射的光子数的百分数。

反射光谱图与吸收光谱图是两种不同概念的图谱, 即反射光谱图不是吸收光谱图的机械倒置视图, 两者之间既有区别又有关联。吸收与反射之间的定量关系比较复杂。吸收光谱是荧光体吸收的能量与入射光波长之间的关系图谱, 是以样品整体的光吸收强度对入射光波长作图得到的。由吸收光谱可确定材料的能带和材料内部的杂质的能级, 不仅可以获得与光发射跃迁有关的能级, 而且也可以知道与光发射跃迁无关的能级。但吸收光谱无法确定哪些波长吸收对哪些波长的发射有贡献, 只能用激发光谱来判定对发光起作用的波长和能量。图 1-3 是荧光体 $(\text{Ba,Ca,Mg})_{10}(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和漫反射光谱。从图 1-3(a) 中可看出, 最强激发谱峰位于 365nm, 而漫反射率最低处却在 240~340nm 之间, 如图 1-3(b) 所示。

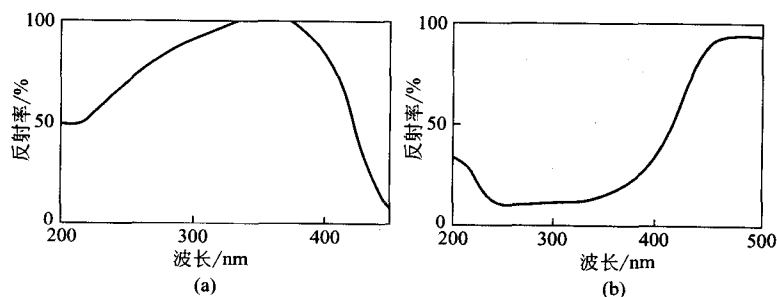


图 1-3 $(\text{Ba,Ca,Mg})_{10}(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和漫反射光谱

(a) 激发光谱; (b) 漫反射光谱

综合激发光谱和发射光谱可以知道以下几点。

① 发射光谱波长比激发光谱波长长, 即发射光子的能量通常小于激发光子的能量, 这种规律称为斯托克斯定律 (Stokes law), 即大多数情况下吸收的能量高于发射的能量。通常将二者能量差称为斯托克斯位移 (Stokes shift)。

斯托克斯位移产生的原因可用弗兰克-康登 (Franck-Condon) 原理解释。图 1-4 是位形坐标图 (configuration coordination), 它是关于电子与离子晶格振动能量及离子平均距离之间相关性的物理模型。就离子而言, 由于原子核质量远远重于

电子质量, 因此电子跃迁时, 中心阳离子与周围配体 (阴离子) 之间距离、几何构型等均无变化, 可看成是电子只在两个静止的位能曲线间直接跃迁。当电子受到激发, 吸收能量时, 电子由基态位能曲线的平衡位置 R_0 沿直线 R_0-A 跃迁到激发态位能曲线的 A 点。由于激发态时离子平衡位置 r_0 与基态时平衡位置 R_0 产生偏离 (因远离平衡点时位能将呈抛物线形增加), 故 A 点偏离激发态的平衡位置。这样电子就必须与晶格相互作用放出声子 (即振动的量子),

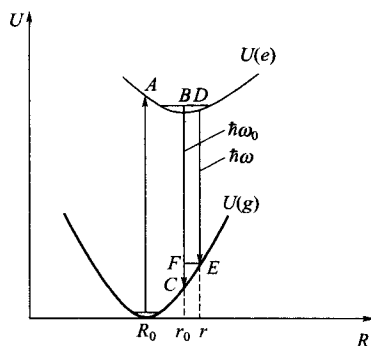


图 1-4 位能坐标图

沿 AB 线弛豫到新平衡位置 B 点, 后由 B 点沿 BC 垂直回到基态位能曲线的 C 点放出光子, 再由 C 点与晶格再次作用放出声子, 最后沿 CR_0 线弛豫返回基态平衡位置 R_0 。整个过程中, 电子经由了两次与晶格作用发射出声子, 即以热振动形式失去能量。因此电子发射的能量就低于电子受激发时具有的能量。

一般来说, 假定激发带与发射带呈镜像关系, 故利用发射光谱与激发光谱的最强谱峰位置可以粗略估算出斯托克斯位移值的大小。

与斯托克斯定律相反, 有时发光光子的能量会大于激发光子的能量, 这种现象被称为反斯托克斯发光 (anistokes luminescence)。即发光中心从周围晶格获得了能量, 从一个较低的激发态振动能级又跃迁到一个更高的激发态振动能级然后返回基态。这样, 发射的能量就会大于激发的能量, 使发射光谱的波长短于激发光谱的波长。还有一种情况, 即两个或多个小光子能量向上转换成一个大光子能量, 这种现象也被称为反斯托克斯效应。红外辐射激发下产生可见光发射就是典型例子。这类发光材料常被称为能量上转换发光材料。

② 激发光谱的谱峰强度总是不相等。这一特征使激发到发射的能量转换效率就会有差别, 即发光效率不同。

(4) 发光效率 发光效率是指发光材料产生的发射能量与激发能量之比, 即指激发能量转换为发射能量的效率。根据研究需要, 发光效率可用能量效率表示, 也可用量子效率表示。

$$\text{能量转换效率: } \eta_E = \frac{E_{em}}{E_{in}}$$

式中, E_{em} 为发射能量; E_{in} 为激发能量。

$$\text{量子转换效率: } \eta_Q = \frac{Q_{em}}{Q_{in}}$$

式中, Q_{em} 为发射的光子数; Q_{in} 为输入光子数。

能量转换效率也称流明效率, 用流明/瓦 (lm/W) 表示, 量子效率用百分数 (%) 表示。通常情况下, 能量效率都常用比对法测量, 即待测样品与已知能量效

率的标准样品对照。通过待测样品的发光强度与标准样品发光强度比较,就可较容易获得能量效率。量子效率测量,一般采用罗丹明 B 作为波长转换材料。发光材料发出的光照在罗丹明 B 上,通过一种光子数检测仪测量。当样品发出的光用光谱辐射分布表示时,就可获得光子数和光子总数的光谱分布。量子效率也可以通过测得的能量效率计算:

$$\eta_Q = \frac{\eta_E \int \lambda_{em}(\lambda) d\lambda}{\lambda_{exc} \int p(\lambda) d\lambda}$$

式中, $\lambda_{em}(\lambda)$ 为发射波长; λ_{exc} 为激发波长; $p(\lambda)$ 为激发强度。

应用中通常采用流明效率表示,统称为发光效率或光效,实际是指光源所发出的光通量与其所消耗的电功率之比[光源在单位时间内所辐射的能量称为辐射通量 Φ , 单位为瓦 (W)。光源的辐射通量对人眼引起的视觉强度称为光通量 Φ_v , 单位为流明 (lm)]。

(5) 荧光寿命 对于发光材料来说,寿命属于发光的一种瞬时特性。寿命可以表征荧光体发光的衰减时间和发光颜色随时间的改变。荧光寿命测定可以获得有关电子在发射能级的停留时间,可以获得有效的非辐射弛豫过程等信息。某个能级的平均荧光寿命可表示为:

$$\tau = \frac{1}{R_r + R_n}$$

式中, R_r 是从荧光发射能级到基态的辐射跃迁概率; R_n 是跃迁能级间非辐射跃迁概率。

(6) 余辉 发光就是物质在热辐射之外以光的形式发射出多余的能量,而这种多余能量的发射过程有一定的持续时间。历史上人们曾按发光持续时间的长短把发光分为两个过程:把物质在受激发时的发光称为荧光,而把激发停止后的发光称为磷光。一般常以持续时间 $10^{-8}s$ 为分界,持续时间短于 $10^{-8}s$ 的发光称为荧光,而把持续时间长于 $10^{-8}s$ 的发光称为磷光。现在,除了习惯上保留和沿用这两个名词外,已经不再用荧光和磷光来区分发光过程。因为任何形式的发光都以余辉的形式来显现其衰减过程,衰减的时间可以极短 ($10^{-8}s$),也可以很长(十几小时或更长)。小于 $1\mu s$ 的余辉称为超短余辉, $1 \sim 10\mu s$ 之间的称为短余辉, $10\mu s \sim 1ms$ 之间的称为中短余辉, $1 \sim 100ms$ 之间的称为中余辉, $100ms \sim 1s$ 之间的称为长余辉,大于 $1s$ 的称为超长余辉。发光现象有着持续时间的事实,说明物质在接受激发能量和产生发光的过程中,存在着一系列的中间过程。

余辉的测试包括余辉亮度和余辉时间两个方面,一般可以同时测定,用紫外光源、D65 荧光灯或氙灯的一定照度光,照射待测的发光材料,停止激发,自动定时测试出不同的衰减时间的发光亮度值,数据的采集一般用荧光光谱仪绘出该发光材料的发光衰减曲线。通过曲线的拟合方程可以表征出发光材料的余辉特性。被大多数研究者所采用的余辉特性可表示为: