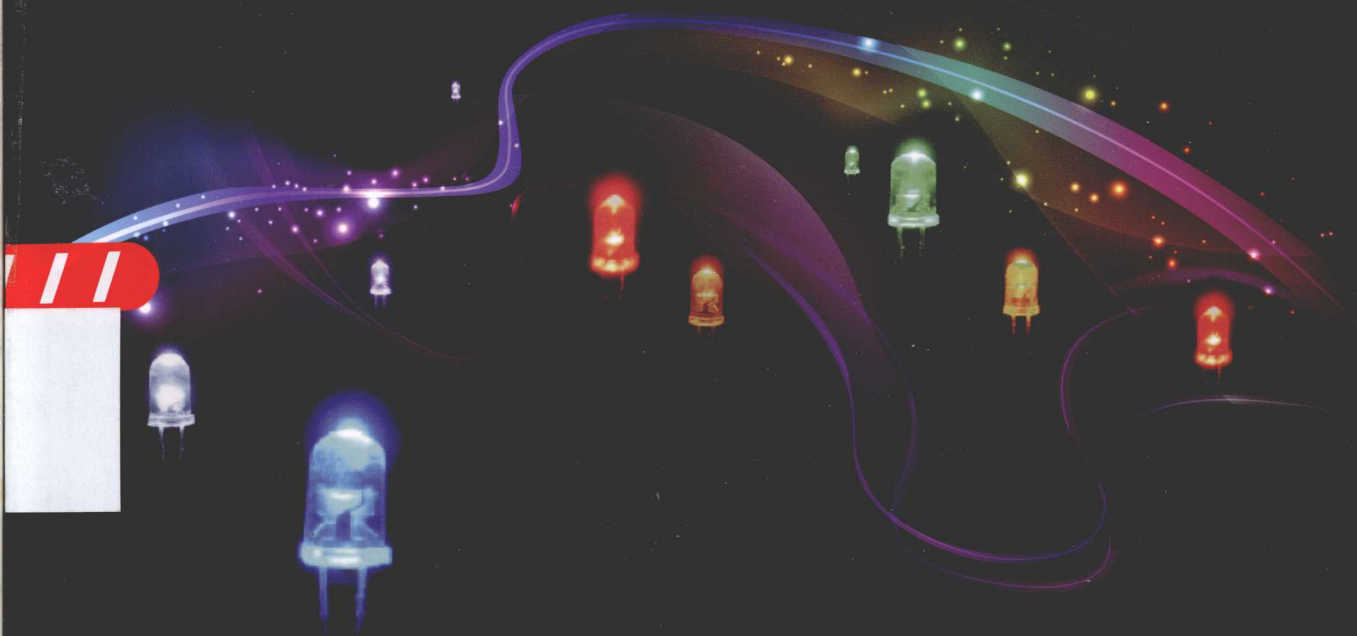


白光LED

用几种典型发光材料的制备

董丽敏 著



化学工业出版社

014034904

TN383

56

白光LED

用几种典型发光材料的制备

董丽敏 著



TN383

56



北航

C1714739



化学工业出版社

·北京·

100380410

本书介绍了白光 LED 用几种典型发光材料的相关制备技术, 为作者在发光材料领域十年科研成果的结晶。全书分为 5 章, 介绍了白光 LED 及发光材料概述, 发光材料的制备, 红色发光材料的制备技术, 绿色发光材料的制备技术, 蓝色及白色发光材料的制备技术。本书以体系的划分为基础, 对发光材料的制备及应用等进行总结分析。

本书可供 LED 发光材料的科研、管理人员使用, 也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

白光 LED 用几种典型发光材料的制备/董丽敏著.
北京: 化学工业出版社, 2014. 3
ISBN 978-7-122-19519-7

I. ①白… II. ①董… III. ①发光二极管-发光材料-材料制备 IV. ①TN383②TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 009240 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 刘亚婷

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 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 15 字数 371 千字 2014 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

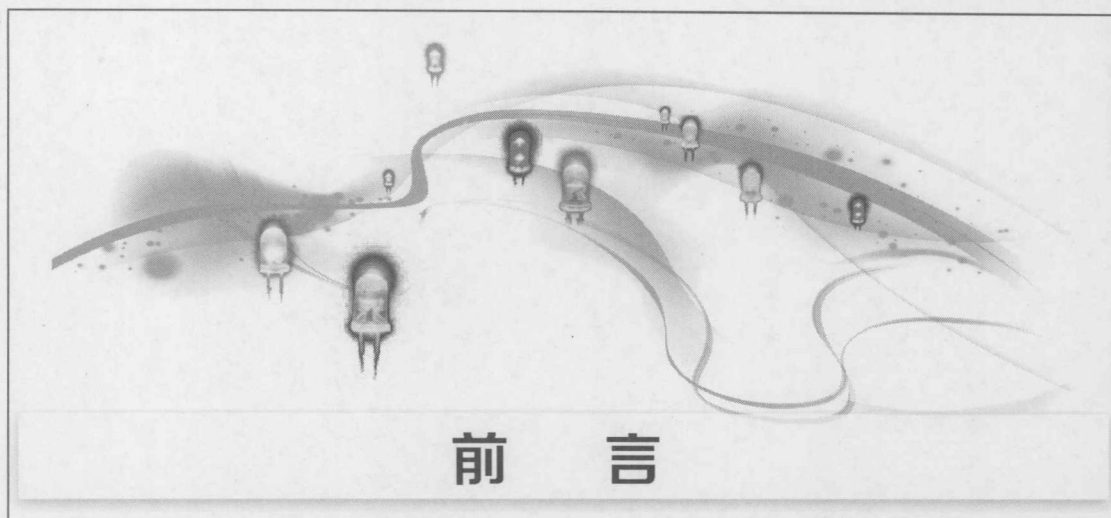
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

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: 49.00 元

版权所有 违者必究



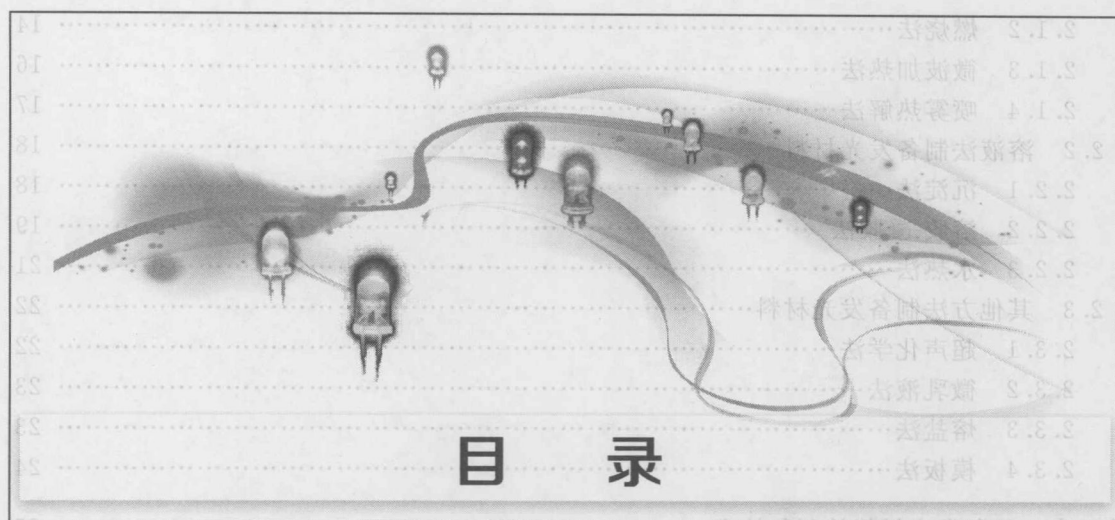
电灯从发明至今，共经历了四大阶段：白炽灯、荧光灯、高强度气体放电灯和白光 LED。白光 LED 为半导体照明光源，是 21 世纪实用性最高及应用最广泛的照明光源之一，具有使用寿命长、节能效果显著、安全性高、绿色环保等诸多优点，适用于各种环境的照明及美化使用。

本书为笔者在发光材料领域十年科研成果的结晶。发光材料是白光 LED 的重要组成部分，发光材料的发展对于白光 LED 的广泛应用有非常重要的影响。书中着重于不同体系发光材料的研究状况及最新进展，在章节上进行了科学系统的安排，全书共分 5 章，第 1 章系统地介绍了白光 LED 及其构成方式、发光材料的光学性能指标及主要分析方法；第 2 章详细地介绍发光材料的主要制备方法及其优缺点；第 3~5 章分别详细地介绍了白光 LED 用黄色、红色、绿色、蓝色、白色发光材料，以体系的划分为基础，对于发光材料的制备及应用等进行总结分析。

鉴于白光 LED 发光材料正处于快速发展中，较多理论知识未能全面完善，且笔者水平有限，书中难免出现不当之处，恳请广大读者批评指正。

董丽敏

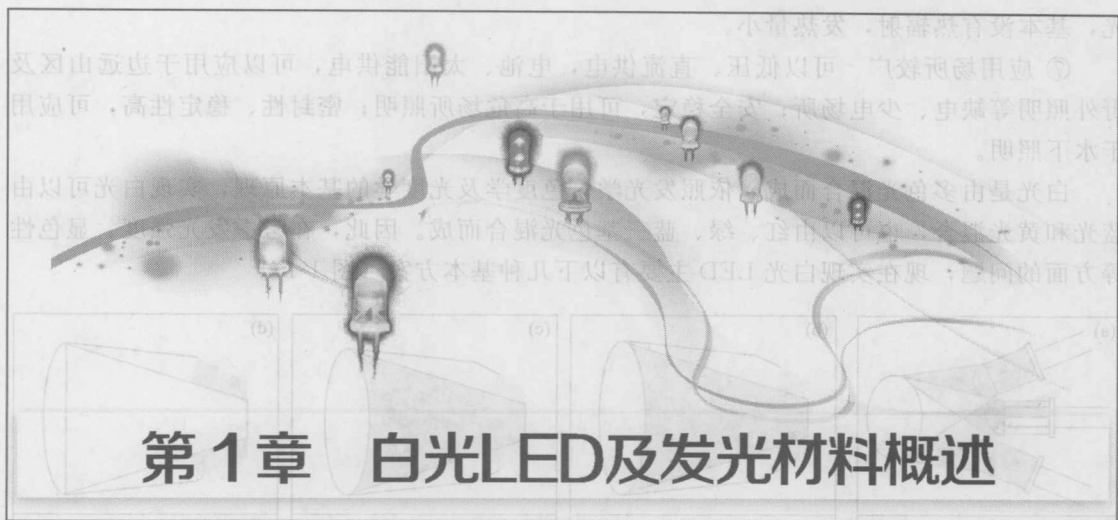
2013 年 12 月



第1章 白光LED及发光材料概述	1
1.1 白光LED及主要构成方式	1
1.2 白光LED用发光材料及发光原理	3
1.2.1 白光LED用发光材料	3
1.2.2 光致发光及发光过程	4
1.2.3 能带理论	4
1.3 白光LED用发光材料的光学性能指标	5
1.3.1 漫反射光谱	5
1.3.2 激发光谱	5
1.3.3 发射光谱	5
1.3.4 光通量	6
1.3.5 发光强度及亮度	6
1.3.6 发光效率	6
1.3.7 余辉	7
1.3.8 色坐标	7
1.3.9 色温	8
1.3.10 光色	9
1.3.11 显色指数	9
1.4 发光材料主要分析方法	9
1.4.1 形貌的分析	10
1.4.2 成分结构分析	11
1.4.3 光学性能的测试	12
第2章 发光材料的制备	13
2.1 高温法制备发光材料	13
2.1.1 高温固相法	13

2.1.2	燃烧法	14
2.1.3	微波加热法	16
2.1.4	喷雾热解法	17
2.2	溶液法制备发光材料	18
2.2.1	沉淀法	18
2.2.2	溶胶-凝胶法	19
2.2.3	水热法	21
2.3	其他方法制备发光材料	22
2.3.1	超声化学法	22
2.3.2	微乳液法	23
2.3.3	熔盐法	23
2.3.4	模板法	24
第3章 红色发光材料的制备技术		25
3.1	锡酸盐发光材料	25
3.1.1	稀土锡酸盐	25
3.1.2	碱土偏锡酸盐	38
3.2	钒酸盐发光材料	45
3.2.1	钒酸钇发光材料	45
3.2.2	钒磷/钒硼酸盐	57
3.3	钛酸盐发光材料	73
3.3.1	样品的制备	73
3.3.2	发光材料性能分析	73
3.3.3	反应条件影响分析	77
3.3.4	CIE 色坐标分析	82
3.4	磷酸盐发光材料	82
3.4.1	样品制备	82
3.4.2	XRD 分析	83
3.4.3	热分析	83
3.4.4	荧光性能分析	84
3.4.5	SEM 分析	86
3.5	硼酸盐发光材料	87
3.5.1	样品的制备	87
3.5.2	XRD 分析	87
3.5.3	热分析	88
3.5.4	荧光性能分析	89
3.5.5	SEM 分析	90
第4章 绿色发光材料的制备技术		92
4.1	卤磷酸盐发光材料	92
4.1.1	卤磷酸盐的制备	92

4.1.2	前驱体制备的影响因素	93
4.1.3	烧结工艺研究	97
4.1.4	振动光谱分析	102
4.1.5	荧光性能研究	103
4.1.6	元素变化研究	105
4.2	磷酸盐发光材料	109
4.2.1	样品制备	109
4.2.2	稀土磷酸盐	110
4.2.3	碱土磷酸盐	120
4.3	铝酸盐发光材料	128
4.3.1	晶型结构	128
4.3.2	YAG 的制备	129
4.3.3	YAG 荧光性能分析	130
4.3.4	微波加热制备 YAG : Ce, Tb	134
4.4	硼磷/硼铝酸盐发光材料	137
4.4.1	硼磷酸盐	137
4.4.2	硼铝酸盐	154
第 5 章	蓝色及白色发光材料的制备技术	170
5.1	硅酸盐发光材料	170
5.1.1	硅酸盐 (蓝)	170
5.1.2	硅酸盐 (白)	178
5.2	氧化物发光材料	186
5.2.1	样品的制备	186
5.2.2	ZnO : Tm, Gd 发光材料分析	189
5.2.3	ZnO : Eu, Mn 发光材料分析	198
5.2.4	不同工艺对比分析	204
5.3	硼酸盐发光材料	208
5.3.1	样品制备	208
5.3.2	$\text{Sr}_{3-x-y}\text{B}_2\text{O}_6 : x\text{Eu}^{3+}, y\text{Dy}^{3+}$ 制备及性能研究	208
5.3.3	$\text{Ba}_{3-x-y}\text{BP}_3\text{O}_{12} : x\text{Eu}^{3+}, y\text{Dy}^{3+}$ 制备及性能研究	214
5.4	磷酸盐发光材料	220
5.4.1	$\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 的性能研究	220
5.4.2	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 的性能研究	225
参考文献		229



第1章 白光LED及发光材料概述

中国是一个人口大国，同时也是照明产品的生产和消费大国，照明用电约占全国社会用电量的12%，现在国内主要的照明光源是白炽灯及荧光灯等，它们存在着能耗高、发光效率低、污染环境、寿命短等缺点。而作为21世纪的新型光源，超越白炽灯、荧光灯及高压气体放电灯的第四代照明光源白光LED（白光发光二极管，white light-emitting diode）完全克服了这些缺点，是一种高效、节能、环保且能实现可持续发展的固态冷光源，在照明及显示领域的前途肯定会无可估量。

1.1 白光LED及主要构成方式

白光LED是以半导体技术为基础制造的，将电能直接转换为光色为白色的光源，它具有非常多的优点。

① 节能环保 从电能转化为光能的物理过程仅限于发光器件内部，就是带电粒子、自由电子和空穴都是处于束缚态，在复合时发光。因此，能量转化效率非常高，理论上可以达到白炽灯10%的能耗，相比荧光灯也可以达到50%的节能效果。

② 使用寿命长 正常使用的情况下，其光衰可以减到50%，寿命为5万~10万小时，（普通白炽灯使用寿命为1000~2000h，普通节能灯使用寿命为6000~10000h），减少了实际应用中更换频率和其他维护工作。

③ 响应时间短 我们常见的白炽灯响应时间为毫秒级，而白光LED的响应时间可以达到纳秒级，可以进行高频操作。

④ 安全稳定 使用低压电源，单颗白光LED的灯珠供电电压为2~3.6V，整个电器的供电电压在6~24V之间，不会产生安全隐患，是一种比较安全稳定的照明光源；封装材料较好，密封性能、抗震性能及抗冲击的性能优良，不容易损坏。

⑤ 绿色环保 光线健康光线中不含紫外线和红外线，不产生辐射；不含汞和氙等有害元素，利于回收，而且不会产生电磁干扰。

⑥ 体积和发热量小 单颗白光LED的灯珠体积小，可以将多个任意组合，发光亮度任意调节，可以使产品轻薄化、小型化，方便实用；在发光过程中，90%的电能为可见

光, 基本没有热辐射, 发热量小。

⑦ 应用场所较广 可以低压、直流供电, 电池、太阳能供电, 可以应用于边远山区及野外照明等缺电、少电场所; 安全稳定, 可用于高危场所照明; 密封性、稳定性高, 可应用于水下照明。

白光是由多色光混合而成。依照发光学、色度学及光度学的基本原理, 实现白光可以由蓝光和黄光混合, 也可以由红、绿、蓝三基色光混合而成。因此, 在考虑发光强度、显色性等方面的问题, 现在实现白光 LED 主要有以下几种基本方案 (图 1-1)。

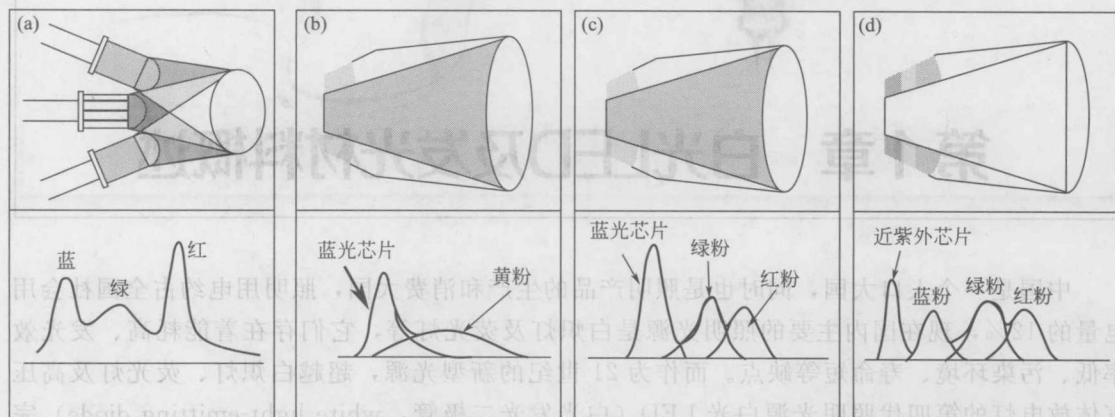


图 1-1 实现白光 LED 的主要方案

(1) LED 多芯片组合发光合成白光 将发蓝光和黄光两基色芯片或者红、绿、蓝三基色芯片组装成一个 LED; 或者按照两基色和三基色要求, 将两个、三个 LED 组合一起成为一个白光像素点而形成 WLED。结构示意图如图 1-1 (a)。其存在的优点为效率高、色温可控、显色性较好; 而缺点是由于三基色光衰不同导致色温不稳定、控制电路较复杂、成本较高。

(2) 蓝光 LED 芯片与发光材料组合合成白光

① 蓝光 LED 芯片与黄色发光材料组合 发蓝光的半导体化合物芯片与可被蓝光有效激发的黄色发光材料组成合成 WLED。在电流的驱动下, 半导体化合物芯片发出有效的蓝光, 蓝光一部分被发光材料吸收, 使发光材料发射出黄光, 未被吸收的蓝光与发光材料发射出的黄光组合合成白光。结构示意图如图 1-1 (b), 是目前市场化的白光 LED 器件。其优点是制备简单、效率高、温度稳定性高、技术成熟等; 其缺点是缺少红色光, 显色性较差, 有效吸收蓝光的黄色发光材料较少, 存在技术专利的壁垒。

② 蓝光 LED 芯片与红、绿发光材料组合 根据色度学的基本原理, 红色光与绿色光合成为黄色光, 利用发蓝光的半导体化合物芯片与可被蓝光有效激发的红色、绿色的混合发光材料组成合成 WLED。芯片发射出的蓝光一部分被红色和绿色发光材料所吸收, 激发发光材料发光, 未被吸收的蓝光与发光材料发出光组合合成白光, 其结构示意图如图 1-1 (c)。这个方案克服了由于蓝光芯片与黄光发光材料合成时缺少红色光部分而显色性较差的缺点, 同时克服技术专利的壁垒, 更易于 WLED 的应用, 其缺点是能被蓝光有效激发的红色和绿色发光材料较少。

③ 近紫外光 LED 芯片激发发光材料发出三基色合成白光 利用近紫外光的 LED 芯片在电流的驱动下发出近紫外光, 这些近紫外光全部被红、绿、蓝三色发光材料吸收, 红绿蓝

三基色在一定的配比下,吸收激发光,发出发光材料的光,根据色度学基本原理,三基色光混合成为白光,形成WLED。其结构示意图如图1-1(d)。其优点是白色坐标点仅由发光粉自身决定,与激发晶片无关(可以容忍LED晶片的离散性);可以实现极高的显色性;理论上是最简单的制造方案;色光的稳定性仅仅取决于发光材料,可以很稳定;光电转换效率最高。其缺点是封装必须能够抵抗紫外线的破坏;RGB发光材料的色度、稳定度还有进一步提升。在能够抵御紫外线轰击的情况下,更好地提高发光材料的质量,是具有较好市场化前景的合成白光方案。

由芯片及发光材料合成白光的方案被称为荧光转换型白光LED,是现在市场化及关注最多的白光LED合成方案,相对于多芯片合成白光,具备工艺简单、成熟,控制电路简便,成本低,发光材料易得等优势。在综合考虑光的特性、生产成本、器件控制及广泛应用等方面的问题,是当前重要的研究和开发方向。而重中之重则是加大荧光转换型白光LED用的发光材料的研究,促进发光材料的开发和利用。

1.2 白光LED用发光材料及发光原理

1.2.1 白光LED用发光材料

白光LED用发光材料,也是灯用发光材料中的一员,它首先满足灯用发光材料的基本要求。

① 能够充分吸收激发源产生的激发光,并能够将激发光转换为可见光,并且具有较高发光量子效率。

② 在285~720nm波长范围内具有适宜的发射光谱,并且具有较好的显色性。

③ 具有较佳的颗粒粒径中心值,粒径分布集中,分散性好,利于涂覆出均匀、致密、平滑的发光层,并且具有较高的光通量及稳定性。

④ 具有在较高温度下及特殊气氛下的稳定性,工作时良好的温度淬灭特性。

⑤ 具有一定的耐激发源辐照和离子轰击的稳定性。

同时,作为特定应用于白光LED使用的发光材料,对发光材料有自身特殊的要求。

① 在蓝光、近紫外光的激发下,发光材料能够产生高效的可见光发射,发射光谱能够满足合成白光的要求,光能转换率及流明效率较高。

② 发光材料的激发光谱必须与白光LED芯片的蓝光或近紫外光的发射光谱匹配。

③ 发光材料不能与封装材料、白光LED芯片等发生作用,物理、化学性能稳定性较高。

④ 能够在紫外光子长期轰击下保持性能稳定,具有优良的温度淬灭特性。

⑤ 发光材料的颗粒粒径中心值在 $8\mu\text{m}$ 以下,且粒径分布集中,分散性较好。

按照这些基本要求,人们寻找和研发了许多利用于白光LED用发光材料的体系。对于现有的体系进行归纳总结,主要为15大类:钇铝石榴石,氧化物,硫化物,硫代镓酸盐,氮(氧)化物,铝酸盐,磷酸盐,硅酸盐,钨/钼酸盐,硼酸盐,钒酸盐,氟砷(锗)酸盐,钛酸盐,卤磷酸盐,锡酸盐等。而随着白光LED的研究的继续,发光材料的新体系会更多地呈现在我们面前。

1.2.2 光致发光及发光过程

白光 LED 用发光材料属于光致发光材料,即通过外界光源对发光材料进行激发,使发光材料产生发光现象。因此,白光 LED 用发光材料具备固体发光的两个基本特征:①任何物体在一定温度下都具有热辐射,而发光是物体吸收外来能量后所发出的总辐射中超出热辐射的部分;②当外界激发源对物体的作用停止后,发光现象还会持续一定的时间。

光致发光过程分为光的吸收、能量的传递和光发射 3 个主要阶段。

(1) 光的吸收 光致发光过程,主要的激发源也为光,这个光可以是紫外光、可见光及红外光等,对于白光 LED 用发光材料,其主要的激发为芯片发射的光,多为近紫外 (360~410nm)、蓝光 (约 460nm)。当外部激发光照射到发光材料上时,会出现反射、散射、透过、吸收等,而能够产生激发光作用的为能被发光材料吸收的部分。对于发光中心来说,当出现光的吸收后,会从基态能级跃迁到激发态能级,只有符合选择定则的跃迁过程才会发生。

(2) 能量的传递 对于光致发光材料,大多数会存在另一种能量接受、传递中心——敏化剂,它能够吸收外部激发光照射,产生能级跃迁,当跃迁结束,从激发态能级跃迁回基态能级,会释放出能量,这个能量能够被发光中心所吸收,并能够使发光中心跃迁到更高的激发态能级。

(3) 光发射 发光中心会由激发态返回基态,返回过程中可能出现两种情况:以热的形式把能量释放给临近的晶格,成为“无辐射弛豫”,也称为荧光淬灭;以辐射的形式将能量进行释放,成为“发光”。

发光中心是半导体中杂质或杂质与缺陷形成的复合体,能够进行辐射复合,产生特征的发光。发光过程是由于吸收外来的能量,出现能量的传递,使得发光中心变为激发态,当不同的基质结构,发光中心离子形成的局域能级的位置不同,从而在外在激发下,会产生不同的跃迁,从而导致不同的发光光色。

1.2.3 能带理论

能带理论是用量子力学的方法研究固体内部电子的状态和运动的一种近似理论。在固体的晶格中相互作用使原子的一些电子能级劈裂成某些相邻分布的次能级,而这些原子又参与了相互作用,这些次能级的总和形成能带。电子全充满的能带被称为满带或价带,空着的能带称为导带,两者之间的能隙称为禁带。至今大多数的半导体和金属的能带结构都被成功地进行了理论和实验研究。

当发光材料收到外部激发光的作用,会使价带的电子激发到导带,这个过程就是光的吸收;被激发到导带的电子式非平衡态载流子,它们会自发地或受激地从激发态跃迁回基态,恢复到平衡态,并将吸收的能量以光的形式辐射出来,这个过程称为光发射。

在禁带中存在发光中心所产生的能级和电子俘获能级,在发光材料被光激发的情况下,会产生基态能级向激发态能级的电子跃迁,当有激发态返回到基态能级时,会产生“荧光”;如果把必需的能量传递给跃迁到导带的电子,电子或者重新被陷阱俘获,或者从导带跃迁到激活剂能级,与发光中心复合,产生长时发光。

能带理论的出发点是固体中的电子不再束缚于个别的原子,而是在整个固体内运动,称为共有化电子,在讨论共有化电子的运动状态时假定原子实处在其平衡位置,而把原子实偏

离平衡位置的影响看成微扰,对于理想晶体,原子规则排列成晶体,晶格具有周期性,利用能带理论解释发光的过程,其应用较广泛。

1.3 白光LED用发光材料的光学性能指标

在研究、生产白光LED用发光材料时,会对发光材料的光学性能的优劣进行表征,因此存在一些基本的性能指标,现介绍如下。

1.3.1 漫反射光谱

对于发光材料的研究,我们会想到对于某波长的光激发最有效,对这个波长的光吸收如何?这需要对于发光材料的吸收光谱进行研究。但因为白光LED用发光材料基本上为不透明的粉末状,对于吸收光谱的直接准确测量比较困难,因此通过测量漫发射光谱,再经过分析倒置,可以定性或半定量地了解发光材料对某波长光的吸收情况。漫反射光谱是材料在光源辐照时,反射率随波长(或频率)的变化曲线。而反射率指的是反射光的总量与入射光总量的比值,表示物体的反射能力。漫反射光谱的 x 轴为波长,单位为纳米(nm); y 轴为反射率,常用百分率(%)表示。我们可以这样理解漫反射光谱对于发光材料的吸收能力,当发光材料对某个波长有较强的吸收时,其反射光的总量几乎为0,反射率也较低;当发光材料对某个波长的吸收较弱时,其反射光的总量接近于入射光的总量,反射率接近于100%;而当发光材料加入较多,形成较厚的发光层时,光会在发光层中进行无数次的折射、反射,最后入射光不是被吸收就是被折回。漫反射光谱可以通过紫外-可见分光光度计测量,需附漫反射积分球、粉体盒及固体样品支架等。

1.3.2 激发光谱

在发光材料的光谱表征中,我们通常要确定使发光材料产生光的发射时激发光的波长,并确定某发射波长的最大发射强度时的最佳激发波长。激发光谱(E_x)就是在一定范围波长内通过连续扫描,产生的某谱线或谱带的强度随激发波长(或频率)变化的光谱。激发光谱的 x 轴为波长,单位为纳米(nm); y 轴为激发强度,单位为相对强度(a. u.)。激发光谱反映了发光材料对光的吸收并转换成发射光的总效率,确定对发光材料起作用的波长和能量。发光材料激发光谱与漫反射光谱相关,但不完全一致,漫反射光谱只能说明发光材料能够吸收某波长的光,但这个波长的光吸收后能否使发光材料发光就不一定了,因此通过比较两个光谱,可以判定哪些吸收光有用、哪些吸收光无用。在白光LED中,激发波长具有非常重要的作用,所制备的应用于白光LED中的发光材料激发光谱的最强峰必须与所要封装的LED芯片的发射光波长相匹配,这样才能产生最佳的发光效果。

1.3.3 发射光谱

发射光谱(E_m)和激发光谱是相对应的,它反映发光材料在特定激发源激发下,发射出不同光的强度或能量随波长变化的光谱。发射光谱的 x 轴为波长,单位为纳米(nm); y 轴为激发强度,单位为相对强度(a. u.)。发射光谱是发光材料最重要的光学性能指标之一,常用来表征发光材料的发光强度、最强峰的位置及光谱形状,同时也能反映发光中心的种类

(如稀土离子、某些过渡金属离子、一些重金属离子及某些离子团等)及能级跃迁,在实际应用中,发射光谱可以表征在某种特定激发光条件下的发光颜色。将发射光谱按照形状可以分为线状谱、窄带谱及宽带谱等。而发射光谱的形状的形成决定于发光中心,同时基质及晶体结构的变化也会改变发射光谱的形状。当发光材料具有多个发射谱带时,温度的变化会导致一些带相对增强,一些带相对减弱,因此在发射光谱分析测试过程中,温度也是应该考虑的因素。

1.3.4 光通量

单位时间内通过某一面积的光源发出的引起人眼可视的辐射能量称为光通量,用 Φ 表示,单位为流明 (lm)。根据 CIE 制定的标准,流明为一个基本单位,相当于 1/683W 的能量。影响光通量的主要因素为光源辐射能量的能力及引起人眼可视感知的光的波长。对不同波段的光,视见率不同,所以不同波段的光辐射功率相等,而光通量不等。

1.3.5 发光强度及亮度

发光强度,简称光强,是指光源在指定方向上的单位立体角内发出的光通量,也就是说光源向空间某一方向辐射的光通密度,用 I 表示,国际单位是坎德拉 (candela),简写为 cd,其表达式为:

$$I = \frac{\Phi}{W} \quad (1-1)$$

式中, Φ 为光源发光范围立体角内辐射出的总光通量; W 为光源发光范围的立体角。其中立体角是一个锥形角度,用球面度来测量,单位为球面度 (Sr)。

光强代表了光源在不同方向上的辐射能力。通俗地说发光强度就是光源所发出的光的强弱程度。

亮度表征人眼对于光的明亮感觉的程度。人眼从一个方向观察光源,在这个方向上的光强与人眼所“见到”的光源面积之比为该光源单位的亮度,即单位投影面积上的发光强度,又称明度,用 L 表示,单位是坎德拉/平方米 (cd/m^2)。亮度与发光体表面积有关系,在同样的发光强度的条件下,发光面积大,则暗,反之则亮。

1.3.6 发光效率

发光效率反映发光材料将激发时吸收的能量转换为光能的能力,是发光材料及器件的重要物理参量之一,表示方法主要有 3 种,即能量效率(或功率效率)、量子效率及流明效率(光度效率)。

(1) 能量效率 (η_E) 指发射光的能量与输入或吸收的能量的比,即:

$$\eta_E = \frac{E_{em}}{E_{in}} \quad (1-2)$$

式中, E_{em} 为发射能量; E_{in} 为输入能量。

而功率效率是发射光功率与激发时输入或吸收的功率的比,在光致发光中通常使用能量功率来表示。

(2) 量子效率 (η_Q) 发光体发射的光子数与激发时所吸收的光子数的比,即:

$$\eta_Q = \frac{N_{em}}{N_{in}} \quad (1-3)$$

式中, N_{em} 为发射的光子数; N_{in} 为输入的光子数。

在光致发光中, 一些发光材料的量子效率可以接近 100%, 即大概能够将全部吸收的光子转换成可发光光子。但在整个发光过程中, 发射波长和激发波长之间存在着斯托克斯位移, 因此能量效率不能接近于 1。在能量效率和量子效率之间存在如式 (1-4) 所示的转换关系:

$$\eta_E = \frac{\lambda_{\text{Ex}}}{\lambda_{\text{Em}}} \eta_Q \quad (1-4)$$

式中, λ_{Ex} 为激发光波长; λ_{Em} 为发射谱带的平均波长 (平均波长按照发光谱带的光子数随波长的分布计算)。

(3) 流明效率 (η_L) 发可见光的发光器件的重要参数之一, 是发光材料发出的总光通量与消耗的功率的比, 即:

$$\eta_L = \frac{L}{W} \quad (1-5)$$

式中, L 为发出的总光通量; W 为消耗的总功率。

1.3.7 余辉

余辉是发光现象的两个主要特征之一, 其定义为当外界激发源对物体的作用停止后, 发光现象的持续时间, 一般将持续时间短于 10^{-8}s 的发光被称为荧光, 而持续时间长于 10^{-8}s 的发光被称为磷光。在发光研究的历史中, 曾经根据物质受激发的时间段将发光分为荧光 (受激发时的发光) 和磷光 (激发停止后的发光), 现在已经不再用荧光和磷光来区分发光过程。现在的发光都以余辉的形式来显现其衰减过程, 衰减时间可以很短, 也可以很长, 但较长的余辉时间不适合应用于白光 LED 用发光材料中。

1.3.8 色坐标

色坐标就是颜色的坐标。对于颜色的表述, 语言是无法准确真实描述的, 更不能很好地说明相近颜色的异同点, 而色坐标是用定量的方法对于颜色进行描述, 将人的视觉利用数字准确地衡量。

通过利用红、绿、蓝三种颜色作为基本色, 调节三种基本颜色的比例可以合成任何颜色, 这是三基色原理。其合成表达式为:

$$C(C) = R(R) + G(G) + B(B) \quad (1-6)$$

式中, C 为合成色; R 为红色 ($\lambda_{\text{标}} = 700\text{nm}$); G 为绿色 ($\lambda_{\text{标}} = 546.1\text{nm}$); B 为蓝色 ($\lambda_{\text{标}} = 435.8\text{nm}$)。

由合成表达式可以知道, 其三原色可以相加或相减, 即三原色在表达式中可以出现负值, 而在实际中不可能出现这种情况, 为了克服这个缺点, 出现了 XYZ 表色系统, 经过坐标转换等, 得到 x 、 y 坐标, 就可以绘制 XYZ 表色系统的各光谱色的轨迹图, 这是目前通用的表示颜色的标准色度系统的色品图, 也称 CIE-1931 色品图 (图 1-2)。

从图 1-2 可以看到, 整个 CIE 色品图呈现马蹄形, 包裹马蹄的曲线为单色光谱轨迹, 曲线上的每一点代表某一波长的单色光; 曲线包围的区域内的每一点为复色光, 即代表一种颜色。在马蹄前端为绿色区域, 在马蹄的后部靠左为蓝色区域, 马蹄后部靠右为红色区域, 而马蹄的中心区域为白光区域。在色品图中, 越靠近光谱轨迹的点的颜色越纯正、鲜艳, 即色饱和度越好。自然界中的每一种颜色都能够色品图上找到相应的位置, 而每一种颜色都能

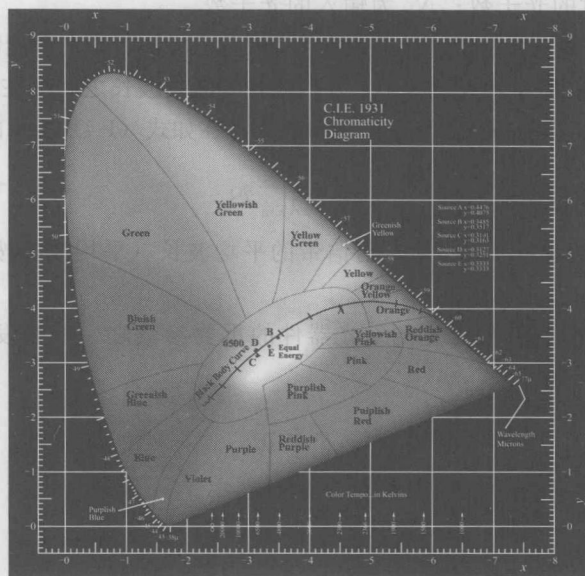


图 1-2 CIE 色品图上的等相关色温线示意

够用坐标 (x, y) 表示, 这个坐标即为色坐标。

1.3.9 色温

在任何温度下能完全吸收任何方向入射的任何波长辐射的热辐射体称为黑体。通过计算,将不同温度的黑体光谱能量曲线换算成色坐标,再将这些色坐标绘制到色品图上,连成一条曲线,形状如图 1-3 中白光区域的黑色曲线,称为黑体曲线。整条曲线随着黑体温度的升高,由橙色-橙黄色-白色-蓝色-紫色变化,即可以通过颜色的变化推断出温度的高低。这样即可以用数字和颜色两方面表明光源的颜色,既准确又直观,这个表示照明光源的发光颜色与某个温度的黑体发光颜色相同或接近时这一黑体的温度的概念称为“颜色温度”,简称色温。色温必须是通过色坐标算出来的,没有经过色坐标得出的色温是不准确的。在实际应用的照明光源中,其色坐标值会偏离黑体轨迹,人们对这个发现做了一个新的定义:在色品图上,某一照明光源的色坐标点在黑体轨迹线上的最近距离所对应的黑体温度被称为该光源

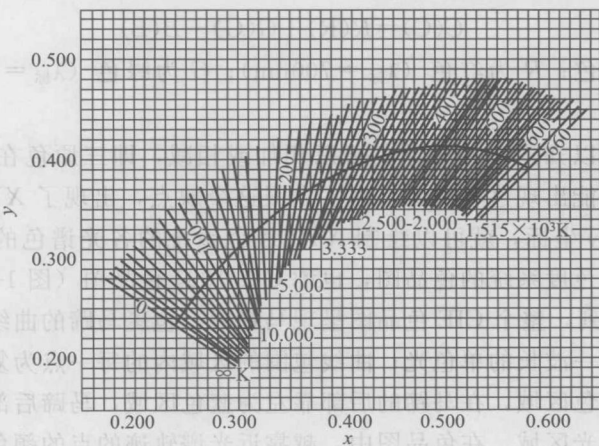


图 1-3 CIE-1931 色品图上的等相關色溫線

的相关色温。图 1-3 为 CIE 色品图上的等相关色温线。通常所说的某一光源的色温，实际上是该光源的相关色温值。

1.3.10 光色

光源的颜色简称为光色，是光学里一种以 K (kevin) 为计算单位表示光颜色的数值。对于照明光源，国际电工委员会 (IEC) 规定了荧光灯的四种光色的名称及对应的色温。

日光色 (D) 对应的色温为 6500K。
冷白色 (CW) 对应的色温为 4200K。

白色 (W) 对应的色温为 3000~3450K。

暖白色 (WW) 对应的色温为 2850K。

1.3.11 显色指数

光源照射物体后会引起的颜色效果被称为这个光源的显色性，但光源的显色性相对于人却具有主观的定性，会根据人对于颜色的感觉及日光照射产生的颜色效果进行对比。而要反映真实的颜色，就需要把光源的显色性进行量化，CIE 就提出了显色指数来度量显色性。光源的显色指数的定义为在特定的条件下，物体有光源照明和参比施照体 (标准光源 D_{65} ，即相关色温为 6504K 的昼光) 照明时，知觉色符合程度的度量。以式 (1-7) 计算确定：

$$R_i = 100 - 4.6\Delta E_i \quad (1-7)$$

式中， ΔE_i 为照明光源由标准光源 D_{65} 换成待测光源时，试验色 i 在 CIE1960 年 UCS 色品图上所引起的色差值。

在实际照明光源的研究中，经常使用的显色指数 R_a 称为平均显色指数，其值由式 (1-8) 计算确定：

$$R_a = 100 - 4.6\Delta \bar{E}_a \quad (1-8)$$

式中， $\Delta \bar{E}_a$ 为 ΔE_i 的平均值。

显色指数对于显色性有一定的等级区别和评价作用，不同的显色指数应用于不同的场所，具体如表 1-1 所示。

表 1-1 显色指数及显色性的应用

显色指数 (R_a)	等级	显色性	一般应用场所
90~100	1A	优良	色彩精确对比的场所
80~89	1B	优良	色彩正确判断的场所
60~79	2	普通	中等显色性的场所
40~59	3	普通	显色性的要求较低，色差较小的场所
20~39	4	较差	显色性无具体要求的场所

1.4 发光材料主要分析方法

对于发光材料的表征分析，要对晶体结构、反应程度、形貌和尺寸以及发光性能等多方面进行表征分析，利用全面的测试数据才能系统的分析出发光材料的优劣。概括的通过形貌分析、成分结构分析及光学性能分析等方面对分析方法进行介绍。

1.4.1 形貌的分析

(1) **粒度测量** 粒度是粉末状发光材料的重要指标之一,白光 LED 对于粒度有特殊的要求。随着现代制备技术的提高,粒度的测量需要更加先进的技术和测量设备。

粒度又称为粒径,对于理想圆球颗粒,就是颗粒的直径,可对于制备的发光粉末材料,颗粒的形貌是不规则的,这样的颗粒的粒度通常为“通过颗粒重心连接颗粒表面两点间线段长度的平均值”。这个粒度的概念是对于单个颗粒而言的,对于较多的颗粒,其粒度不完全相同,我们就需要对样品中各粒度值区间的颗粒质量占样品总质量的百分比来表示,即粒度分布。

较为传统的测量方法是过筛法测量。但这种方法测量过程复杂,且人为影响较大,不能准确地说明粒度分布。

其他较为常用的传统测量方法还有沉降法,它是通过颗粒在液体中的沉降速度来测定颗粒粒度分布的方法。这种方法是根据大颗粒下沉速度较快,小颗粒下沉速度较慢,寻找出下沉量与时间的关系,得到粒度分布。这种方法虽然常用,但是受人为和环境的影响较大,且需要粉体不与沉降液发生反应,更复杂的是要根据不同的粒度范围配置不同的沉降液。

电阻法颗粒计数器是采用小孔电阻原理,即库尔特法测量粒度分布的。测量时将颗粒分散到液体中,颗粒就跟着液体一起流动,当经过小孔时,小孔的横截面积变小,两电极间电阻增大,电压升高,产生一个电压脉冲,电流恒定时,脉冲峰值正比于颗粒体积,经过统计,可以寻找出粒度分布。这种方法测量准确,速度快,操作便捷,重复性好,但只能测量 $1\mu\text{m}$ 及以上的颗粒,且粒度差别不能过大。

激光粒度分析仪是通过衍射和散射的光能的空间(角度)分布颗粒的粒度的关系来测量粒度分布的。对于不同粒度颗粒的衍射,各粒度区间的多少决定着对应各特定角处获得的光能量的大小,各特定角光能量在总光能量中的比例,应反映着各粒度区间的分布。激光粒度分析仪依据分散系统分为湿法测试仪器,干法测试仪器,干湿一体测试仪器。这种粒度分析方法测量准确性高,操作更加便捷,重复性好,速度快,可以测量纳米级别的颗粒,测量范围广。

(2) **扫描电子显微镜** 扫描电子显微镜简称扫描电镜(SEM),是通过电子枪发射的电子束与试样相互作用而产生的二次电子、背散射电子或吸收电子的数量与表面形貌的关系,生成这些电子像,再通过收集转换以图像形式表现出来。

其工作过程为:当一束高能的人射电子轰击物质表面时,被激发的区域将产生二次电子、俄歇电子、特征 X 射线和连续谱 X 射线、背散射电子、透射电子,以及在可见、紫外、红外光区域产生的电磁辐射。同时,也可产生电子-空穴对、晶格振动(声子)、电子振荡(等离子体)。原则上讲,利用电子和物质的相互作用,可以获取被测样品本身的各种物理、化学性质的信息,如形貌、组成、晶体结构、电子结构和内部电场或磁场等。扫描电子显微镜正是根据上述不同信息产生的机理,采用不同的信息检测器,对二次电子、背散射电子的采集,可得到有关物质微观形貌的信息;对 X 射线的采集,可得到物质化学成分的信息。

扫描电镜操作较方便,放大倍数可以达到 20 倍~20 万倍,最高分辨能力达到 0.5nm 。对于发光材料,在扫描电镜测试的样品制备时,需要对样品表面进行表面镀金处理,镀金的方法主要有真空蒸发法和离子溅射法等。

(3) **透射电子显微镜** 透射电子显微镜简称透射电镜(TEM),是以波长较短的电子束