

研究快报

新一代白光 LED 照明用一种适于近紫外光激发的单一白光荧光粉

孙晓园, 张家骅*, 张 霞, 刘慎薪, 蒋大鹏, 王笑军

(中国科学院 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 首次报道单一 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料的白光发射性质。发射光谱由两个谱带组成, 分别位于 470、570 nm 处, 并具有不同的荧光寿命, 归结为处于不同格位上的二价铕离子的发射, 它们混合成白光。这两个发射带所对应的激发光谱均分布在 250~450 nm 的紫外区, 利用该荧光粉和具有 400 nm 近紫外光发射的 InGaN 管芯制成了白光 LED。正向驱动电流为 20 mA 时, 色温为 5 664 K; 发光色坐标为 $x = 0.33$ $y = 0.34$ 显色指数为 85%; 光强达 8 100 cd/m^2 。实验表明, 器件的色坐标和显色指数等参数随正向驱动电流的变化起伏量小于 5%, 优于目前商用的蓝光管芯泵浦白光 LED, 报道的单一白光荧光粉在新一代白光 LED 照明领域具有广阔的应用前景。

关键词: 白光 LED; 白光荧光粉; 单一白光荧光粉

中图分类号: O482.31 PACC: 3250F 文献标识码: A 文章编号: 1000-7032(2005)03-0404-03

1993 年, 日本日亚化学公司取得技术突破, 成功开发出蓝光 GaN 发光二极管 (LED), 为半导体固态照明时代的到来带来了希望。半导体照明与白炽钨丝灯泡及荧光灯相比, 具有无毒、寿命超长 (10 万小时)、高效节能、全固态、工作电压低、抗震性及安全性好等诸多优点, 将成为 21 世纪替代传统照明器件的新光源。1997 年, 日亚化学公司利用蓝光管芯泵浦稀土掺杂的 YAG: Ce^{3+} 黄光荧光粉, 研发出白光 LED^[1] 并很快投入市场。由于白光是由荧光粉的黄色荧光与 LED 的蓝光混合而成, 器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度的变化而变化, 色彩还原性差, 显色指数低。为解决上述问题, 采用近紫外光 (380~410 nm) InGaN 管芯激发三基色荧光粉实现白光 LED 已成为目前国际上该领域研究的热点之一。由于视觉对近紫外光的不敏感性, 这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定, 因此, 颜色稳定, 色彩还原性和显色指数高, 被认为是新一代白光 LED 照明的主导。

目前, 与近紫外光管芯相匹配的白光荧光粉

缺乏, 且发光性能不理想, 这种白光荧光粉普遍采用混合红、绿、蓝三种基色荧光粉的办法制得^[2-4]。由于混合物之间存在颜色再吸收和配比调控问题^[5], 流明效率和色彩还原性能受到较大影响, 因此, 研制全色单一白光荧光粉具有十分重要的意义。2004 年底, Kim J S 报道了适于近紫外光激发的 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ^[3], $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 单一相白光荧光粉^[5], 可望克服混合荧光粉的不足, 提高流明效率和色彩还原性能。近年来, 我们开展了白光 LED 用荧光粉的研究, 研制出了一种新型适于近紫外光激发的 Eu^{2+} 离子掺杂的单一白光荧光粉, 本文报道这种荧光粉的发光性质和利用近紫外管芯制成的白光 LED 的发光性能。

按材料组成, 称取 SrCO_3 , MgO , SiO_2 和 Eu_2O_3 , 研磨均匀放于坩埚。利用高温固相反应, 在还原气氛和 1 300 °C 下烧结 2 h, 制成 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5: 0.02 \text{Eu}^{2+}$ 材料。光谱由日立 F-4500 分光光度计测得; 寿命测量由 Tektronix-TDS 3052 数字示波器记录, 利用 Nd-YAG 激光器输出的三倍频 355 nm 脉冲激光激发。白光 LED 由美国 Grre 紫光 395~405

收稿日期: 2005-03-20 修订日期: 2005-04-19

基金项目: 中国科学院百人计划; 国家自然科学基金 (90201010 50172047 50272065) 资助项目

作者简介: 孙晓园 (1978-), 女, 黑龙江克山人, 博士研究生, 主要从事稀土发光材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: zjiahua@public.cc.jl.cn, Tel: (0431) 6176317

mm 芯片和本文研制的荧光粉组成, 正向驱动电流在 0~ 25 mA 可调。

图 1 是荧光粉在不同波长紫外光激发下的发射光谱。发射光谱由两个发射带组成, 分别位于 470 570 nm 处。经与相关研究结果的对比^[3, 5], 这两个发射带可归结为处于不同格位上的二价铕离子的 5d-4f 发射, 它们混合成白光。这两个发射带的相对强度随激发波长的变化而变化, 说明它们的激发光谱分布不完全一致, 是独立的两种发光中心。当激发波长在 360~ 400 nm 时, 材料的发射接近标准白光。Kim J S 等研究了 Sr₂MgSiO₅: Eu²⁺ 的白光发射^[5], 测量了 470 570 nm 发射带的荧光寿命, 分别为 580, 1 400 ns。由于蓝光寿命明显短于黄光寿命, 因此认为蓝光中心向黄光中心存在能量传递。本工作研制的荧光粉的蓝、黄光的荧光寿命如图 2 所示, 分别为 560 730 ns。可见, 它们的寿命差别不大, 说明蓝光中心向黄光中心的能量传递不发生或不有效, 这种情况有利于不同激发密度下色度参数的稳定。

用此荧光粉和 400 nm 发射 LED 芯制备了白光 LED, 图 3 给出了此荧光粉蓝、黄发射带的激发光谱和制成的白光 LED 的发射光谱。正向驱动电流为 20 mA 时, 色温为 5 664 K; 色坐标为: x = 0.33, y = 0.34 显色指数为 85%; 光强达 8 100 cd/m², 远高于国际上报道的同类器件的 400 cd/m² 的结果^[5]。图 3 还显示, 发射光谱还包含较强的来自管芯的 400 nm 透射光, 激发峰相对 380~ 410 nm 的近紫外区有偏离, 这表明荧光粉对近紫外光的吸收和激发能力还有很大的提高余地。因此继续研究和实现有效吸收和激发可望大幅度提

高器件的发光流明效率和推进此荧光粉的应用进程, 此项研究工作正在进行中。图 4 是不同正向驱动电流下器件的色坐标和显色指数。可见, 这两个参数随正向驱动电流的变化起伏很小, 均小

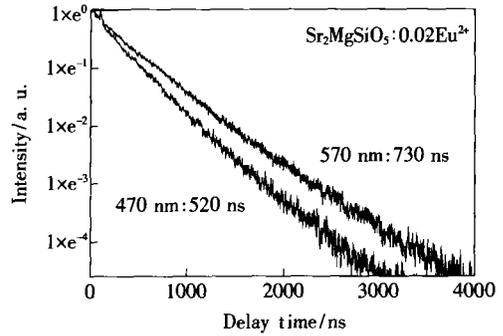


图 2 Sr₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺ 中 470, 570 nm 荧光的时间衰减曲线

Fig 2 Time decay patterns of 470 and 570 nm bands of Sr₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺.

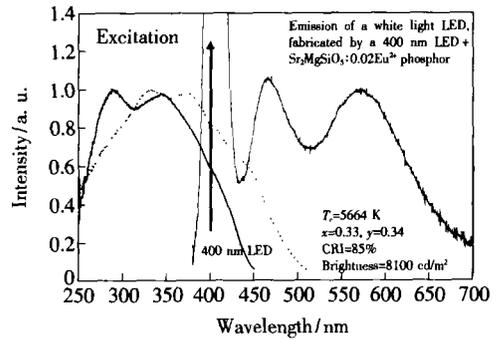


图 3 Sr₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺ 中 470 nm 和 570 nm 带的激发光谱和用 400 nm LED 管芯制成的白光 LED 的发射光谱, 正向驱动电流 20 mA

Fig 3 Excitation spectra of the 470 and 570 nm bands in Sr₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺ phosphor, and white LED emission spectrum excited by 400 nm LED chip

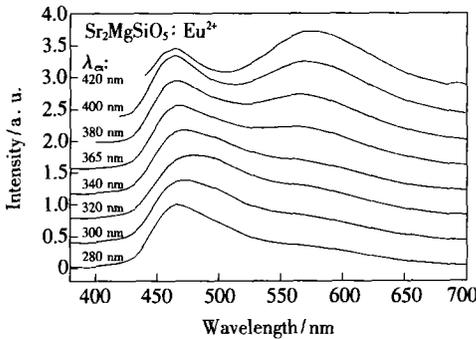


图 1 不同波长紫外光激发下 Sr₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺ 的发射光谱

Fig 1 Emission spectra of Sr₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺ under UV excitation with different wavelengths

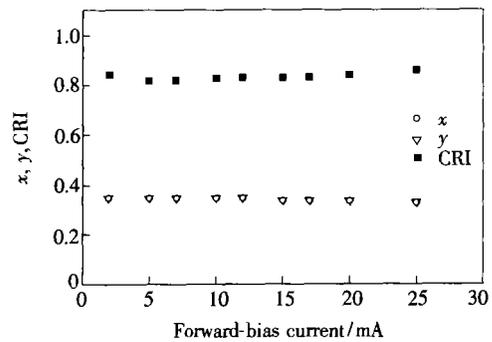


图 4 不同正向驱动电流下器件的色坐标和显色指数

Fig 4 CIE and CRI under various forward bias current for the white LED based on Sr₂MgSiO₅: 0.02Eu²⁺ phosphor

于 5%, 说明颜色稳定, 优于目前商用的蓝光管芯激发的白光 LED。

$\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 是一种性能良好的适于近紫外光激发的单一白光荧光粉材料。位于 470, 570 nm 处的发射带来自 Eu^{2+} 的 5d-4f 跃迁, 源于不同的格位, 它们混合成白光。它们的寿命差别不大, 说明蓝光中心向黄光中心的能量传递不发生或无效。这两个发射带所对应的激发光谱均分布在 250~450 nm 的紫外区。利用该荧光粉和具有

400 nm 近紫外光发射的 InGaN 管芯制成了白光 LED, 正向驱动电流为 20 mA 时, 色温为 5 664 K; 色坐标为 $x = 0.33$, $y = 0.34$ 显色指数为 85%; 光强达 $8\ 100\ \text{cd}/\text{m}^2$ 。器件的色坐标和显色指数等参数随正向驱动电流的变化起伏变化很小, 颜色稳定, 这种白光荧光粉在新一代白色 LED 照明领域具有广阔应用前景。研究表明, 利用 UV 管芯和白光荧光粉可获得暖白色、高显色指数和高颜色稳定性的白光 LED。

参 考 文 献:

- [1] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode* [M]. Springer, Berlin, 1996: 1-24.
- [2] Kuo CH, Sheu JK, Chang S J *et al*. rUV+ blue/green/red white light emitting diode lamps [J]. *Jpn. J. Appl. Phys Part 1*, 2003, **42**(4B): 2284-2287.
- [3] Kim JS, Jeon PE, Choi JC, *et al*. Warm-white light emitting diode utilizing a single-phase full color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15): 2931-2933.
- [4] Kim JS, Kang JY, Jeon PE, *et al*. GaN-based white light emitting diodes fabricated with a mixture of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys Part 1*, 2004, **43**(3): 989-992.
- [5] Kim JS, Jeon PE, Park YH, *et al*. White light generation through ultraviolet emitting diode and white emitting phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17): 3696-3698.

A Single White Phosphor Suitable for Near Ultraviolet Excitation Applied to New Generation White LED Lighting

SUN Xiaoyuan, ZHANG Jiahua, ZHANG Xia, LU Shenxin, JIANG Dapeng, WANG Xiaojun

(Key Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract We report for the first time white light emissions of a single $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ material. The emission spectrum consists of two bands located at 470 and 570 nm, respectively. The two bands have different fluorescence lifetimes being attributed to Eu^{2+} ions substituted by different Sr sites. White light is generated by mixing the two colors. The excitation spectra of the two bands are both distributed within UV range. A white LED has been fabricated employing the white phosphor and a near UV of 400 nm InGaN chip. As the forward bias current is 20 mA, the color temperature is 5 664 K, the color coordinates (CIE) are $x = 0.33$, $y = 0.34$, the color rendering index (CRI) is 85% and the luminous intensity is $8\ 100\ \text{cd}/\text{m}^2$. Experiments demonstrate that CIE and CRI of the white LED change slightly with the variation of forward bias current, indicating that the phosphor presented in this work is a promising material for use in new generation white LED lighting.

Key words white LED; white phosphor; single white phosphors