

文章编号: 1000-7032(2012)09-0939-05

新型白光 LED 的光谱特性和相关结温特性

胡长奇, 张方辉*, 张 静

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 利用蓝光 LED 芯片激发 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 和 YAG 混合荧光粉的方法制备了新型白光 LED, 研究了随着 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 含量的增加而引起的白光 LED 光谱特性的变化。当 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 的质量分数为 1.5% 时, 白光 LED 的显色指数达到 83.2, 效率相对于其含量为 0% 时下降了约 20%。另外, 研究了结温对于一体化封装的该新型白光 LED 发光特性的影响, 结果表明: 高显色 LED 的结温从 30 °C 上升到 130 °C 的过程中, 芯片的蓝光辐射出现了较大幅度的减少, 共降低了 27.73%, 随之也导致该白光 LED 总发光强度的衰减, 而且其发光效率出现了大幅度的下降, 共衰减了 31.76%, 但是其显色性没有明显的变化。

关键词: 显色性; 磷光材料; $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$; 有机材料; 结温

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123309.0939

The Spectral and Junction Temperature Properties of New White Light LED

HU Chang-qi, ZHANG Fang-hui*, ZHANG Jing

(College of Electric and Communication, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangfanghui@sust.edu.cn

Abstract: A new white LED was fabricated by irradiated the mixed fluorescent powder which contained $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ and YAG. The relationship between white LED's spectral and the $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ content were investigated. When the mass fraction of $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ was 1.5%, the White LED color-rendering index reached 83.2 and its luminous efficiency was about 20% lower than those without $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$. Moreover, we studied the influence of junction temperature on the luminous properties of the integration package white LED. The results showed that the blue chip radiation reduced about 27.73% during LED's junction temperature rising from 30 °C to 130 °C. The white LED light intensity decreased and the luminous efficiency reduced 31.76%, while the color-rendering was stability.

Key words: color-rendering; phosphorescent; $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$; organic material; junction temperature

收稿日期: 2012-04-12; 修订日期: 2012-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(61076066); 陕西省科技统筹创新工程(2011KTCQ01-09); 陕西科技大学自然科学基金(ZX09-31)资助项目

作者简介: 胡长奇(1987-), 男, 安徽亳州人, 主要从事半导体照明方面的研究。

E-mail: Samuelhu@yahoo.cn

1 引 言

近年来,氮化镓(GaN)基发光二极管(Light-Emitting Diode, LED)在发光效率、使用寿命、亮度等方面都取得了很大的进步^[1]。目前,白光LED(WLED)的制备方法主要是利用蓝光LED芯片与YAG荧光粉结合实现(即光转换法),但由于YAG的发射光谱中缺少红光成分,所以难以实现高显色性^[2-4],并且该问题一直制约着白光LED的发展。国内外许多研究组在提高白光LED的显色性方面做了大量的研究,主要通过研究发红光的荧光粉来提高WLED的显色性能^[5-8]。但用于WLED的红色荧光粉多为稀土无机材料^[9],同时目前所开发的多数红色荧光粉的发光效率相对较低、光衰较大且化学性质不稳定,直接影响LED的光效、器件可靠性和寿命^[10]。翟永清、宋恩海等分别通过制备不同的无机荧光粉用于提高白光LED的显色指数^[11-12]。郭伟玲等人通过调节黄色和橙色荧光粉的方法提高白光LED显色指数^[1]。Naoki Kimura, Rong-Jun Xie等人采用蓝光芯片激发氧化物和氮氧化物荧光粉的方法制备了高显色宽色温带的白光LED^[13-14]。J. S. Kim等人还采用单一相全彩荧光粉Ba₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺制备出了低色温高显色的白光LED^[15]。王灵利等用绿色荧光材料BaSi₂N₂O₂: Eu²⁺合成了白光LED^[16]。黎学明等通(Y_{3-x-y}RE_x)Al₅O₁₂: Ce_y(RE = Tb, Gd)荧光粉晶体结构中掺杂Tb, Gd使荧光粉发射波长逐渐红移^[17]。

由于结温是大功率LED的重要参数之一,我们根据近几年来研究人员对结温的相关研究内容,并结合本课题组一直以来在LED一体化封装以及使用有机材料作为新型荧光粉制备高显色白光LED的研究基础,分析和研究了结温对于一体化封装的新型白光LED的发光特性的影响。

2 实 验

LED芯片购于武汉迪源光电科技有限公司; [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂购于长春市版和科技有限公司,其相关性质和吸收光谱分别如表1、图1所示。无机荧光粉为彩虹LED YAG MLY-02D型荧光粉,荧光粉胶和封装胶分别采用广州市杰果电子科技有限公司的8866AB硅胶和5212AB

表 1 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的性质

Table 1 Characteristics of [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂

分子式	C ₅₄ H ₇₂ N ₆ F ₁₂ P ₂ Ru
摩尔质量	1 196.19 g/mole
热重分析	380 °C (0.5% weight loss)
发光波长	614 nm (in THF)
等级	升华产品

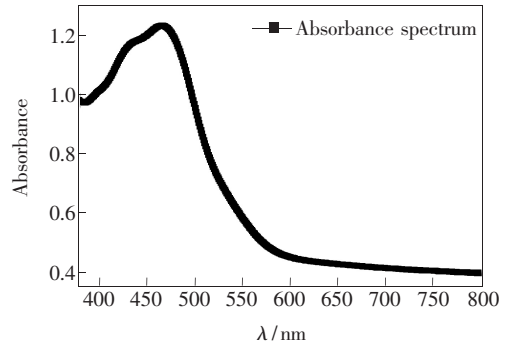


图 1 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的吸收光谱

Fig. 1 Absorbance spectrum of [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂

硅胶,扩晶机和焊线机分别采用深圳市三合发光设备有限公司的SH2002型和SH2012型,真空干燥箱为北京科伟永兴仪器有限公司的DZF型真空干燥箱。

本实验对两种样品进行了制备和分析研究:一是在传统大功率支架上进行固晶、点粉等一系列制备过程的大功率白光LED样品;二是一体化封装结构的大功率白光LED样品。

(1)样品 I 制备:先对芯片进行扩晶、刺晶,然后在LED支架上点银胶并固晶、焊接金线以及点粉。点粉时,分别在荧光粉中掺杂质量分数为0%、1%、1.5%、2.5%、5%、10%的有机磷光材料[Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂,然后放入干燥箱中50 °C固化1 h,最后安装塑料透镜及点密封胶,并在干燥箱中120 °C时再固化1 h,即可完成实验用LED器件制备。

(2)样品 II 制备:先对芯片进行扩晶、刺晶,然后在表面覆有氧化膜的铝板上点银胶,并固晶和贴电极、焊接金线以及点荧光粉,最后点密封胶。晶片和电极的固化条件为在150 °C干燥箱内固化1 h,点粉后的固化条件为在50 °C干燥箱内固化0.5 h,密封胶的固化条件为在120 °C干燥箱内固化0.5 h。点粉时,分别在YAG荧光粉中混入质量分数为2%的有机磷光材料[Ru(dtb-

bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂。即可制备完成掺有有机磷光材料的高显色性的一体化封装的 LED。

表面覆有氧化膜的铝板样品的制备: 首先裁剪出尺寸为 50 mm × 50 mm × 5 mm 的铝板, 然后用台钻钻固晶孔, 接着对其进行研磨抛光, 最后进行铝阳极氧化, 即可获得表面覆有厚度大约为 20 μm 的氧化膜的铝板。

[Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的吸收谱采用 Lambda 950 UV/VIS/NIR Spectrometer Configuration and Test Certificate 进行测量。器件是在室温和大气环境下采用恒流模式进行测试。LED 器件测试是在室温下, 使用杭州远方光电信息公司生产的 PMS-50 紫外-可见-近红外光谱分析系统。

3 结果与讨论

图 2 为白光 LED 样品 I (即利用蓝光 LED 芯片激发混合了质量分数分别为 0%、1%、1.5%、2.5%、5%、10% 时红色有机磷光材料 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的无机荧光粉 YAG) 的绝对光谱图。

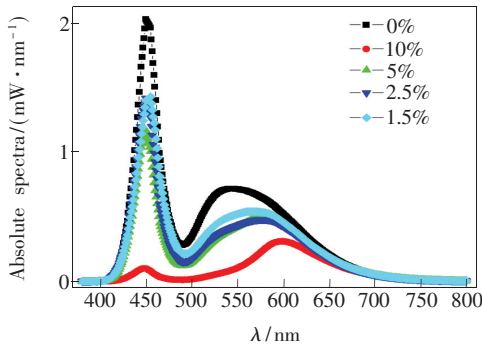


图 2 不同质量分数 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 样品的绝对光谱

Fig. 2 Absolute spectra of the samples with various [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ mass fractions

从图 1 可以看出红色有机磷光材料 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 对波长在 450 ~ 530 nm 范围内的光具有较高的吸收度。结合图 1, 并从图 2 可以得出: 红色有机磷光材料 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 能够吸收蓝光 LED 芯片辐射的蓝光能量, 而且随着红色磷光材料混合浓度的提高, 其对蓝光的吸收愈加强烈, 导致所制备的白光 LED 的蓝光部分的辐射持续减弱。由 0% 的混合比例的光谱曲线和表 1 可知, 该 LED 芯片的辐射波峰在 450 nm 处, 无机 YAG 荧光粉的发光光谱的波峰

在 530 nm 附近, 红光磷光材料的发光光谱的波峰在 614 nm 处, 而且混入磷光材料 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 后的 WLED 的发射光谱中的荧光体发射峰均在 530 ~ 614 nm 之间, 说明该荧光体发射峰是由无机荧光粉 YAG 和有机磷光材料 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的共同发射光组成。随着有机磷光材料 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的质量分数从 0% 增加到 10%, 样品的发射光谱中荧光体发射峰出现了红移现象, 这主要是由于 YAG 与 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 混合发光成分中 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的红色发射成分的增加导致的。

图 3 给出了无机 YAG 荧光粉和红色有机磷光材料 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 不同混合比例下白光 LED 样品 I 的显色指数 (CRI) 和发光效率。从图中可以看出, 随着混合荧光粉 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 所占质量分数的增加, 白光 LED 样品 I 的显色指数 (CRI) 和发光效率分别出现了先减小后增大和一直衰减的趋势。当 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的质量分数为 1.5% 时, 样品的显色指数达到最高值 83.2, 但发光效率相对于 0% 时, 出现了小幅度的衰减 (衰减了约 20%)。这是由于红色磷光材料将吸收的短波长的光转换为长波长的光的过程中, 存在 Stocks 能量损失。以上实验结果表明, 可以通过该混合点粉的方法, 牺牲较小幅度的发光效率, 制备出较高显色指数的白光 LED。

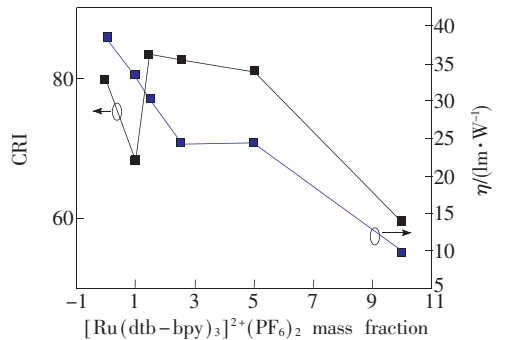


图 3 不同混合浓度下样品的发光效率和显色指数
Fig. 3 The luminous efficiency and CRI of the samples with various mixture concentration

图 4 为 [Ru(dtb-bpy)₃]²⁺(PF₆⁻)₂ 的质量分数为 2% 时的白光 LED 样品 II 在不同结温下的绝对光谱。从图 4 可以看出, 在 6 个不同的结温下,

白光 LED 的绝对光谱中均存在 2 个辐射峰,其中蓝光芯片的辐射波长为 450 nm,混合荧光体的中心发射峰值在 580 nm 附近。根据实验检测可知无机荧光粉 YAG 的发光波峰在 540 nm 附近,由表 1 可知有机红色磷光材料 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 的发光波峰在 614 nm 附近,所以该混合荧光体的光谱是由无机荧光粉 YAG 和有机磷光材料 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 共同发射光组成。在结温从 30 ~ 130 °C 逐渐升高的过程中,白光 LED 的绝对光谱中蓝光的辐射强度在不断地衰减,共衰减了 27.73%,其荧光体的发射峰值也在不断地衰减。分析其原因如下:温度的升高降低了蓝光芯片的辐射复合效率,从而降低了电光转换效率,减少了蓝光辐射,随之也降低了相应荧光粉的荧光效率。由于 LED 蓝光芯片结温逐渐升高,位于其上方的荧光分层(无机荧光粉 YAG 和有机磷光材料 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 混合层)的温度也会不断地升高,荧光粉的荧光效率也会下降。而白光 LED 绝对光谱中的混合荧光体发射光谱由无机荧光粉 YAG 和有机磷光材料 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 的共同发射光组成,所以出现了峰值衰减的情况。

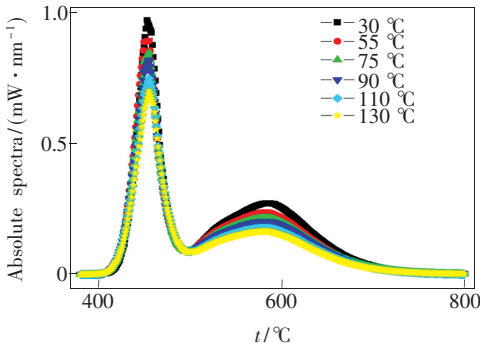


图 4 不同结温下的样品的绝对光谱图

Fig. 4 Absolute spectra of various LED Junction temperature

图 5 显示的是不同结温下的白光 LED 样品 II 的光效和 CRI,从图 5 可以看出,随着蓝光芯片结温的升高,白光 LED 的发光效率在逐渐降低,从 30 °C 时的 12.47 lm/W 衰减到 130 °C 时的 8.51 lm/W,衰减了 31.76%。在结温从 30 °C 升高到 77.5 °C 的过程中,白光 LED 的 CRI 呈下降趋势;在结温从 77.5 °C 升高到 130 °C 的过程中,其 CRI 呈上升的趋势,并且最终超过了 30 °C 时的 CRI。这可能是由于两种原因所导致:首先,随着

蓝光芯片结温的升高,其辐射复合效率降低了,从而降低了电光转换效率,减少了蓝光辐射,随之也降低了相应荧光粉的荧光效率最终导致白光 LED 的发光效率不断下降。其次,显色性的好坏是由蓝、黄、红三种光的辐射能量的比例决定的,标准白光的比例对应的显色性指数为 100,在结温从 30 °C 升高到 130 °C 的过程中,由于蓝、黄、红三种光的辐射能量出现了不同幅度的衰减,所以蓝、黄、红三种光的辐射能量的比例也在不断地发生变化,即先远离标准比例然后再接近标准比例,才导致了白光 LED 的 CRI 先减小后增大的变化趋势。

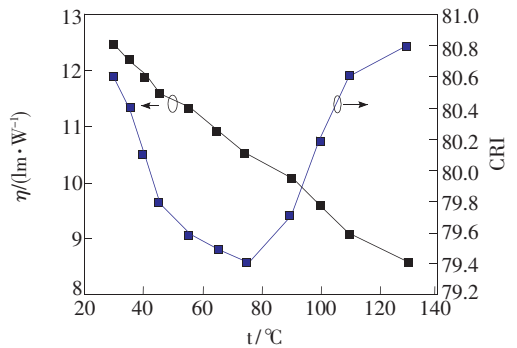


图 5 不同结温下的样品的发光效率和显色指数

Fig. 5 The luminous efficiency and CRI of various LED Junction temperature

4 结 论

利用蓝光 LED 芯片激发 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 和 YAG 混合荧光粉的方法制备了新型白光 LED,分别研究了白光 LED 光谱特性随 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 浓度的变化和该新型白光 LED 的相关结温特性。通过实验分析可以得出:有机磷光材料 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 能被蓝光芯片激发,在白光 LED 整体效率出现较小下降幅度的情况下,能够显著提高白光 LED 的显色指数;该磷光材料与无机荧光材料 YAG 随着 LED 结温的升高,荧光效率逐渐衰减;结温的升高不仅使得蓝光芯片的辐射出现较大幅度的衰减,也会导致白光 LED 的光效大幅度衰减,但对于白光 LED 显色性的影响不明显,因此,合理控制有机磷光材料 $[\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ 与 YAG 的混合比例以及 LED 的结温将能够制备出高效率、高显色指数的白光 LED。

参 考 文 献:

- [1] Guo W L, Yan W W, Cui D S, *et al.* The property of white powder LED with different ratio of phosphor [J]. *Spectro. Spectra. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(10):2680-2683 (in Chinese).
- [2] Li X P, Zhong H Y, Cheng L H, *et al.* Synthesis and photoluminescence of $\text{NaGdTiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(2):138-143 (in Chinese).
- [3] Zhao X X, Wang X J, Chen B J, *et al.* Preparation of $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ red emitting phosphor for white light emitting diodes and its luminescence study [J]. *Spectro. Spectra. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2007, 27(4):629-633 (in Chinese).
- [4] Fu Z L, Fu X H, Sun G J. Preparation and optical properties of red emitting phosphor $\text{CaSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):660-664 (in Chinese).
- [5] He X H. Synthesis and photoluminescence properties of red-emitting phosphor $\text{SrZnO}_2:\text{Sm}^{3+}$ by Li^+ doping for LED [J]. *Rare Metals and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2007, 36(9):1574-1577 (in Chinese).
- [6] Zeng Q H, Zhang X G, He P, *et al.* Research on rare-earth tungstates red phosphors for white-light emitting diodes [J]. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2010, 25(10):1009-1014 (in Chinese).
- [7] Xi C X, Gao Y Z, Wang P, *et al.* Synthesis and luminescent properties of $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}$ red phosphors for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(3):311-315 (in Chinese).
- [8] Pu Y, Zhu D C, Han T. Preparation and characterization of $\text{Ca}_{1-x-y}\text{WO}_4:x\text{Pr}^{3+}, y\text{Li}^+$ deep red phosphors for white LEDs excited by blue light [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):12-16 (in Chinese).
- [9] Zhang X M, Wang H, Zeng H P, *et al.* $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$: Phosphor for yellowish-green LED [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2007, 23(5):933-936 (in Chinese).
- [10] Chen C, Xia M F, Yang H R, *et al.* Dependence of InGaN-based white LEDs spectral characteristics on junction temperature [J]. *J. Appl. Opt.* (应用光学), 2011, 32(5):1032-1036 (in Chinese).
- [11] Zhai Y Q, Feng S H, Zhang Z, *et al.* Preparation of new red emitting phosphor $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}, M(M = \text{Gd}^{3+}, \text{Ti}^{4+})$ for white leds and its properties [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2010, 39(10):1825-1828 (in Chinese).
- [12] Song E H, Zhao W R, Zhou G X, *et al.* Preparation and luminescence characteristics of $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}_{1-x}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$, phosphor for white LED [J]. *Spectro. Spectra. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 30(12):3191-3194 (in Chinese).
- [13] Kimura N, Sakuma K, Hirafune S, *et al.* Extrahigh color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(5):051109-1-3.
- [14] Xie R J, Hirozak N, Kimura N, *et al.* 2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride/nitride phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(19):191101-1-3.
- [15] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, *et al.* Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(15):2931-2933.
- [16] Wang L L, Ni H Y, Zhang Q H. Luminescence and encapsulation properties of BaSi_2O_7 doped with divalent europium [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(5):465-469 (in Chinese).
- [17] Li X M, Tao C Y, Kong L F, *et al.* Crystal structure and luminescence properties of $(\text{Y}_{3-x-y}\text{RE}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_y$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Gd}$) phosphor [J]. *Journal of Function Materials* (功能材料), 2008, 39(1):16-19 (in Chinese).