

文章编号: 1000-7032(2018)09-1220-05

全光谱照明 LED 中的蓝绿色荧光粉研究

符义兵*, 何锦华, 梁超, 滕晓明, 徐俊峰

(江苏博睿光电有限公司, 江苏 南京 211103)

摘要: 采用高温固相法合成了 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蓝绿色荧光粉, 在 440 ~ 460 nm 蓝光激发下, 该荧光粉发射峰值波长 488 nm 的蓝绿色光。通过共掺杂微量 Mg^{2+} 和 Ge^{4+} 离子, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蓝绿色荧光粉的热猝灭性能显著提升。在蓝光芯片激发下, 使用 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蓝绿色荧光粉搭配 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄绿色荧光粉以及 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉, 可以封装色温 6 500 K、显色指数 Ra 达到 96.5、所有特殊显色指数 R1 ~ R15 都大于 90 的全光谱白光 LED。通过封装老化测试, Mg^{2+} 和 Ge^{4+} 离子掺杂的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 蓝绿色荧光粉较未掺杂的荧光粉老化性能提升近 1 倍。

关键词: 蓝绿色荧光粉; 白光 LED; 全光谱; 显色指数

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183909.1220

Blue-green Phosphors in Full Spectrum Lighting LEDs

FU Yi-bing*, HE Jin-hua, LIANG Chao, TENG Xiao-ming, XU Jun-feng

(Jiangsu Bree Optronics Co., Ltd., Nanjing 211103, China)

* Corresponding Author, E-mail: ybfu_sbt@163.com

Abstract: $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ blue-green phosphor was synthesized by high temperature solid-state method. Under the excitation of blue light, $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor emits blue-green light with peak wavelength at 488 nm. Co-doped with Mg^{2+} and Ge^{4+} ions, the thermal quenching property of $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ was significantly improved, which helps to improve the aging performance of WLED. By using $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ blue-green phosphor, $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ yellow-green phosphor and $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ red phosphors, the Ra of the blue-chip based WLED reaches 96.5, and all the special color rendering indices (R1 - R15) of the WLED are over 90, which meet the requirements of full spectrum WLED lighting.

Key words: blue-green phosphor, white LED, full spectrum, color rendering index

1 引 言

近年来,全球 LED 产业一直保持高速增长态势,随着国家对新能源规划布局的逐步推进,将会推动半导体照明迎来新的高速增长期。到 2020 年,半导体照明产值预期达到 5 000 亿元,推动我

国半导体照明产业进入世界领先行列。通用照明是白光 LED 技术的主要应用领域。在通用照明领域,白光 LED 正在由原来的中等显色指数 (CRI:70 ~ 80) 向高显色指数 (CRI:90 以上) 甚至全光谱方向迈进,LED 照明正向健康、绿色的高色品质照明器件方向发展。在全光谱 LED 中,

LED的光谱结构将更加趋于太阳光的光谱结构,从而有利于人的视觉健康。

完全模拟太阳光的全光谱WLED技术上还不能实现,目前照明行业对基于蓝光芯片的全光谱WLED的指标有如下要求:(1)光谱覆盖尽可能宽;(2)显色指数 $R_a > 95$;(3)所有特殊显色指数 $R_1 \sim R_{15}$ 都要大于90。虽然使用YAG系黄绿粉和CASN氮化物红粉组合蓝光芯片可以封装显色指数达到95的WLED,但是由于WLED的光谱中蓝绿光(480~510 nm)光谱覆盖不足,导致WLED对饱和蓝色的还原能力较弱,特殊显色指数 R_{12} 的数值较低,不满足全光谱WLED的要求。

Eu^{2+} 激活的氮氧化物荧光粉可以实现蓝光到黄光的发射,已经广泛应用于WLED的封装中^[1-4],其中 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (BASON)蓝绿色荧光粉可以有效吸收440~460 nm范围内的蓝光,同时发射峰值波长490 nm左右的蓝绿光^[5-10],在全光谱WLED照明中有较大的应用前景。但BASON荧光粉结构和热稳定性能较差,我们前期的实验发现其在150 °C时发光亮度只有室温时的80%,同时色坐标有较大漂移,限制了BASON蓝绿色荧光粉在全光谱WLED中的应用。

本文以BASON蓝绿色荧光粉为研究对象,通过 Mg^{2+} 和 Ge^{4+} 二元离子微量共掺杂,研究其对BASON蓝绿色荧光粉热性能的影响;使用BASON蓝绿色荧光粉进行了全光谱WLED的封装,并研究了经掺杂改进后的BASON荧光粉对全光谱WLED老化性能的影响。

2 实验

$\text{Ba}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}_{0.05}^{2+}$ 蓝绿色荧光粉采用高温固相法合成,按化学计量比准确称量 BaCO_3 (99.9%)、 SiO_2 (99.9%)、 Si_3N_4 (99.9%)、 Eu_2O_3 (4N)、 GeO_2 (99.9%)、 MgO (99%)等原料,加入少量 BaF_2 作为助熔剂,将上述原料混和均匀后放入钨坩埚中,加盖,然后放入 N_2 (95%) + H_2 (5%)的混合气氛保护的高温碳管炉中,于1 300 °C保温8 h。降温后取出,经粉碎、洗涤并过筛即得BASON蓝绿色荧光粉。

荧光粉的激发、发射光谱以及热猝灭性能使用杭州远方EX-1000光谱和热猝灭测试仪测试;XRD采用布鲁克D8型X射线衍射仪,封装实验

采用的蓝光LED芯片为台湾晶元光电公司产品,芯片尺寸为10 mil × 23 mil,主波为450~452.5 nm,亮度为30~32 mW。封装胶水采用美国道康宁公司生产的OE-6550,LED支架规格为SMD-3528,光源点亮测试电流为60 mA,测试仪器采用杭州远方光电的LED分光分色系统,型号为HASS-2000。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Mg}-\text{Ge}$ 二元掺杂对BASON蓝绿粉性能的影响

无掺杂、 Mg^{2+} 离子以及 $\text{Ge}^{4+}-\text{Mg}^{2+}$ 离子掺杂BASON的XRD图如图1所示,可以看出3个样品的衍射峰和标准卡片(JCPDS No. 41-9450)符合得很好,说明掺杂没有在基质中引入杂相, Ge^{4+} 和 Mg^{2+} 离子进入了基质的晶格。相对于无掺杂的BASON样品, Mg^{2+} 离子以及 $\text{Ge}^{4+}-\text{Mg}^{2+}$ 离子掺杂的BASON样品衍射峰强度更高,说明通过掺杂,BASON样品的结晶度得到了提升。

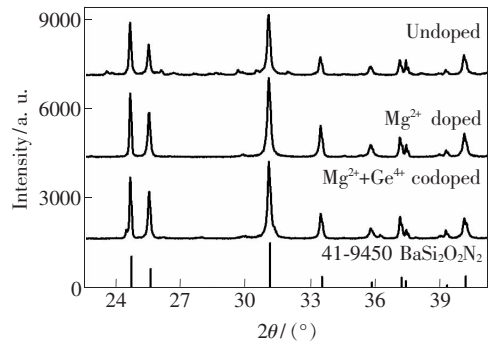


图1 无掺杂、 Mg^{2+} 离子以及 $\text{Ge}^{4+}-\text{Mg}^{2+}$ 离子掺杂BASON荧光粉的XRD图。

Fig. 1 XRD patterns of undoped, Mg^{2+} doped, and $\text{Ge}^{4+}-\text{Mg}^{2+}$ co-doped BASON phosphors.

BASON荧光粉的激发和发射光谱如图2所示,位于321, 381, 409, 443 nm的激发峰来自 Eu^{2+} 的4f基态能级向激发态5d子能带的跃迁,可以看出主激发带位于430~455 nm,非常适合吸收主流蓝光芯片(峰值波长445~455 nm)发射的蓝光。BASON荧光粉发射峰值波长位于488 nm的蓝绿色光,发射峰半高宽为37 nm。由于半高宽较窄,使得BASON荧光粉发射的光具有较高的色纯度。在 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 基质中, Eu^{2+} 离子取代的是 Ba^{2+} 离子的位置,由于 Ba^{2+} 离子在 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 中只占据4c一个位置^[11],导致 Eu^{2+} 离

子的发射峰较窄。

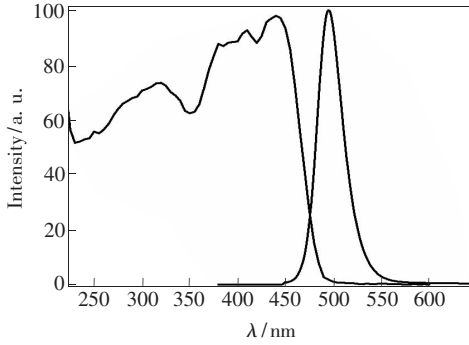


图 2 BASON 荧光粉的激发和发射光谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of BASON phosphor

图 3 为 Mg^{2+} 和 Ge^{4+} 离子掺杂量对 BASON 荧光粉发射强度的影响。可以看出掺杂少量 Mg^{2+} 离子对 BASON 荧光粉的发光强度有所提升,掺杂摩尔分数达到 2% 时,荧光粉发射强度提升达到了 2.2%,随着掺杂量继续增加发射强度迅速降低,同样的现象在 Mg^{2+} 离子掺杂的 $Ca-Si_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 荧光粉中也有报道^[12]。而少量掺杂 Ge^{4+} 离子 ($<0.6\%$) 对 BASON 的发射强度基本没影响,但掺杂摩尔分数超过 0.6% 时,发射强度降低明显。需要说明的是由于掺杂量较少, Mg^{2+} 和 Ge^{4+} 离子掺杂没有影响 BASON 荧光粉的发射光谱峰值波长和半高宽。

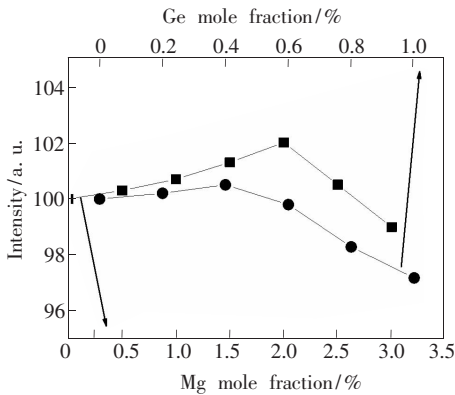


图 3 Mg^{2+} 和 Ge^{4+} 离子掺杂对 BASON 荧光粉发光强度的影响

Fig. 3 Effects of Mg^{2+} and Ge^{4+} doping on the luminescent intensity of BASON phosphors

图 4 为掺杂 Mg^{2+} 和 Ge^{4+} 离子对 BASON 荧光粉热猝灭性能的影响。测试中我们将装样品的托盘加热到指定温度并保持 5 min 后测试其发射光谱,然后将发射光谱进行积分,取发射光谱覆盖的积分面积作为样品在该温度下的发光强度。从

图中可见,没有掺杂的 BASON 蓝绿粉样品在 180 °C 工作环境下发射强度为室温下的 76%,而 Mg^{2+} 离子和 $Mg^{2+}-Ge^{4+}$ 离子掺杂样品在 180 °C 工作环境下发射强度分别为室温下的 84% 和 86.3%,二元掺杂将 BASON 在 180 °C 工作环境下的发射强度维持率提升了 10% 以上,说明经过 $Mg^{2+}-Ge^{4+}$ 离子掺杂后,BASON 蓝绿粉的热猝灭性能显著提升。

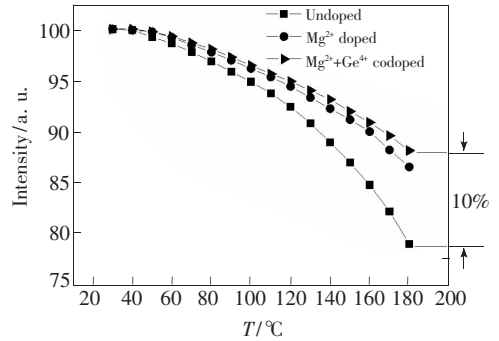


图 4 无掺杂、 Mg^{2+} 离子掺杂以及 $Mg^{2+}-Ge^{4+}$ 离子掺杂 BASON 荧光粉样品的热猝灭曲线。

Fig. 4 Temperature quenching curves of undoped, Mg^{2+} -doped and $Mg^{2+}-Ge^{4+}$ doped BASON phosphors.

在 BASON 荧光粉中,发光中心 Eu^{2+} 离子取代了 Ba^{2+} 离子的位置,由于 Eu^{2+} 的离子半径 (0.117 nm) 和电负性 (1.2) 与 Ba^{2+} 离子 (离子半径: 0.135 nm, 电负性: 0.89) 相差较大, Eu^{2+} 离子取代 Ba^{2+} 离子将会导致较大的晶格畸变。引入 Mg^{2+} 离子 (离子半径: 0.072 nm, 电负性: 1.31) 可以平衡上述取代导致的离子半径和电负性的失配,修复了 Eu^{2+} 离子取代 Ba^{2+} 离子引起的晶格畸变,稳定了 Eu^{2+} 离子的局域晶场环境,进而提升了发光强度和热猝灭性能,同时 BASON 荧光粉的结晶性能也得到提升 (得到了 XRD 测试结果的支持)。而 Ge^{4+} 离子的掺杂作用机理目前并不明晰,可能的原因是,在 BASON 荧光粉结构中 (图 5), Eu^{2+} 离子 (处于被取代的 Ba^{2+} 离子的位置)、 $Si_4 [O, N]$ 四面体组成的层与层之间、 $Si_4 [O, N]$ 四面体层的结构变化将会影响 Eu^{2+} 离子的 5d 能级结构 (5d 能级的中心位置和晶场劈裂情况),少量 Ge^{4+} 离子取代了 Si^{4+} 离子后,影响了 $Si_4 [O, N]$ 四面体层的共价性,进而影响了 Eu^{2+} 离子的稳定性。但 Ge^{4+} 离子掺杂量较多时,由于 Ge^{4+} 离子和 Si^{4+} 离子的离子半径有较大差距,也会引起晶格畸变,使得 Eu^{2+} 离子的发光减弱。

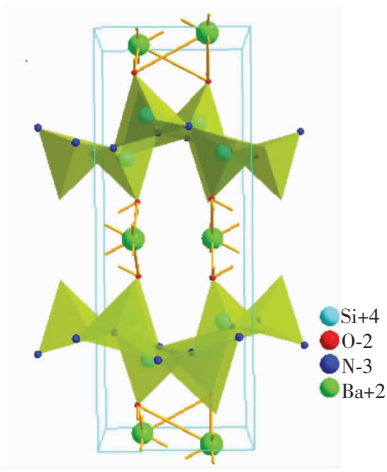


图 5 BaSi₂O₂N₂ 的晶体结构

Fig. 5 Crystal structure of BaSi₂O₂N₂

3.2 BASON 蓝绿粉在全光谱 WLED 中的封装及老化

将 BASON 蓝绿色荧光粉和峰波长 540 nm 的 Y₃(Al, Ga)₅O₁₂: Ce³⁺ 黄绿色荧光粉以及峰波长 650 nm 的 CaAlSiN₃: Eu²⁺ 红色荧光粉进行组合, 使用 450 nm 的蓝光芯片, 封装了色温 6 418 K 的高显色白光 LED。白光 LED 的发射光谱如图 6 所示, 测得其流明效率为 97.2 lm/W, 显色指数 Ra 为 96.5, 其所有特殊显色指数 R1 ~ R15 如图 6 内嵌图所示, R1 ~ R15 都满足大于 90 的全光谱 WLED 的指标要求。

我们将未掺杂的 BASON 蓝绿粉和 Mg²⁺-Ge⁴⁺ 离子掺杂的 BASON 蓝绿粉搭配同样的黄绿粉和红外粉, 使用蓝光芯片进行 WLED 的封装, 封装后点亮 1 000 h 并于不同时期测试 LED 的光通量及色坐标变化, 通过比较 LED 的老化效果来表

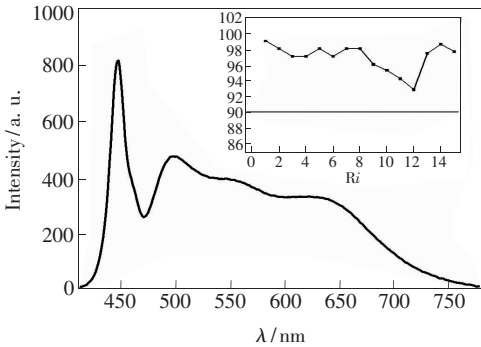


图 6 使用 BASON 蓝绿粉封装 WLED 的光谱, 内嵌图显示了特殊显色指数 R1 ~ R15 的值。

Fig. 6 Spectra of packaged WLED using BASON blue-green phosphor, the insert is the value of special CRI R1 - R15.

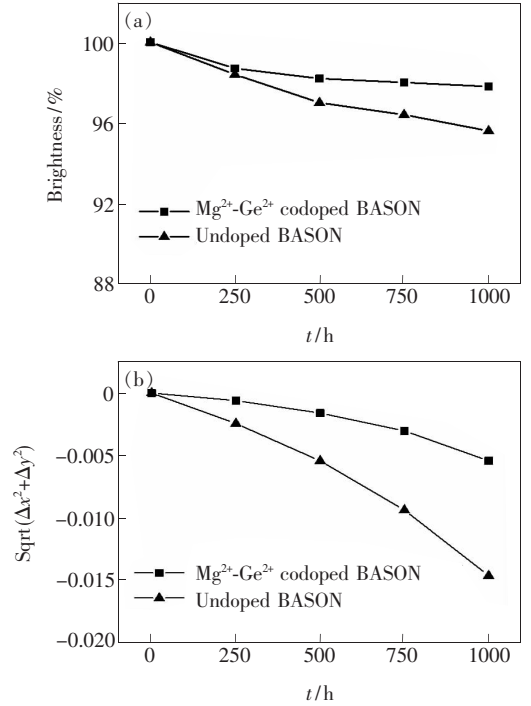


图 7 Mg²⁺-Ge⁴⁺ 离子掺杂和未掺杂的 BASON 蓝绿粉封装的 WLED 1 000 h 老化情况

Fig. 7 1 000 h aging of the WLED packaged with undoped and Mg²⁺-Ge⁴⁺ codoped BASON phosphors

征 BASON 蓝绿粉的长期使用性能。所得结果如图 7 所示, 可见采用 Mg²⁺-Ge⁴⁺ 离子掺杂的 BASON 蓝绿粉封装的 WLED 老化 1 000 h 后, 光通量衰减幅度以及色坐标漂移幅度较未掺杂的 BASON 蓝绿粉减少了近 1 倍, 实验结果表明 Mg²⁺-Ge⁴⁺ 离子掺杂对 BASON 蓝绿色荧光粉的光衰性能有较明显的提升, 同时也显著减小了色漂移。

4 结 论

通过 Mg²⁺-Ge⁴⁺ 离子二元掺杂, 提升了 BASON 蓝绿粉的结晶性, 使得晶体结构更加稳定, 提升了荧光粉的发光强度并显著改善了荧光粉的热猝灭性能; 使用 BASON 蓝绿色荧光粉 + YAG 黄绿色荧光粉 + CASN 氮化物红色荧光粉可以实现 6 500 K-WLED 的封装, 显色指数达到了 96.5, 所有特殊显色指数 R1 ~ R15 > 90, 满足全光谱 WLED 的要求。通过对掺杂前后 BASON 荧光粉进行 WLED 封装并老化 1 000 h 后的数据对比, Mg²⁺-Ge⁴⁺ 离子掺杂显著提升了 BASON 蓝绿粉长期光衰性能。

参 考 文 献:

- [1] XIE R J, HIROSAKI N, SAKUMA K, *et al.* . White light-emitting diodes (LEDs) using (O_{xy})nitride phosphors [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.* , 2008, 41(14):144013-1-5.
- [2] XIE R J, HIROSAKI N, LI Y Q, *et al.* . Rare-earth activated nitride phosphors: synthesis, luminescence and applications [J]. *Materials* , 2010, 3(6):3777-3793.
- [3] 魏绍娟, 郝强强, 季巍巍, 等. Si-N 共掺杂 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ 荧光粉的制备及荧光性质 [J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(5):524-530.
WEI S J, ZHU Q Q, JI W W, *et al.* . Synthesis and photo-luminescence of $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ phosphor [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths* , 2016, 34(5):524-530. (in Chinese)
- [4] 陈凯, 徐会兵, 邵冷冷, 等. 白光 LED 用 β -Sialon: Eu^{2+} 氮氧化物绿色荧光粉的研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(4):440-448.
CHEN K, XU H B, SHAO L L, *et al.* . Research progress in β -sialon: Eu^{2+} oxynitride green phosphors for white LED [J]. *J. Chin. Soc. of Rare Earths* , 2017, 35(4):440-448. (in Chinese)
- [5] HUO J S, LÜ W, SHAO B Q, *et al.* . Enhanced luminescence intensity of $CaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ phosphor by using flux in the preparation process and incorporating Gd^{3+} ions [J]. *J. Lumin.* , 2016, 180:46-50.
- [6] LI Y Q, DE WITH G, HINTZEN H T. Luminescence of a new class of UV-blue-emitting phosphors $MSi_2O_2-\Delta N_{2+2/3\delta}:Ce^{3+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) [J]. *J. Mater. Chem.* , 2005, 15(42):4492.
- [7] SEIBALD M, ROSENTHAL T, OECHLER O, *et al.* . Unexpected luminescence properties of $Sr_{0.25}Ba_{0.75}Si_2O_2N_2:Eu^{2+}$ — a narrow blue emitting oxonitridosilicate with cation ordering [J]. *Chemistry* , 2012, 18(42):13446-13452.
- [8] LI Y Q, DELSING A, DE WITH G. , *et al.* . Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth silicon-oxynitride $MSi_2O_2N_2$ [J]. *Chem. Mater.* , 2005, 17:3242-3248.
- [9] YANG L, XU X, HAO L Y, *et al.* . Photoluminescence of lanthanide-doped $CaSi_2O_2N_2$ phosphors and the energy-level diagram of lanthanide ions in $CaSi_2O_2N_2$ [J]. *Opt. Mater.* , 2011, 33(11):1695-1699.
- [10] 王灵利, 倪海勇, 张秋红. LED 用绿色荧光粉 $BaSi_2N_2O_2:Eu^{2+}$ 的发光和封装性能研究 [J]. *发光学报*, 2012, 33(5):465-469.
WANG L L, LI H Y, ZHANG Q H. Luminescence and encapsulation properties of $BaSi_2O_2N_2$ doped with divalent europium [J]. *Chin. J. Lumin.* , 2012, 33(5):465-469. (in Chinese)
- [11] KECHELE J L, OECKLER O, STADLER F, *et al.* . Structure elucidation of $BaSi_2N_2O_2$ —a host lattice for rare-earth doped luminescent materials in phosphor-converted (Pc)-LEDs [J]. *Solid State Sci.* , 2009, 11(2):537-543.
- [12] LU Y J, SHI G Y, ZHANG Q H, *et al.* . Photoluminescence properties of Eu^{2+} and Mg^{2+} co-doped $CaSi_2N_2O_2$ phosphor for white light LEDs [J]. *Ceram. Int.* , 2012, 38(4):3427-3433.



符义兵(1979 -),男,安徽合肥人,博士,工程师,2007年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事高性能白光 LED 用稀土发光材料的研究。

E-mail: ybfu_sbt@163.com