

白光 LED 用单基质白色发光荧光粉的研究进展

李盼来, 王颖, 郭庆林

河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002

E-mail: lipanlai@sohu.com

2010-09-13 收稿, 2010-10-29 接受

国家自然科学基金(50902042)、河北省自然科学基金(E2009000209, E2010000283)、河北省教育厅基金(2009313)、河北大学青年基金(2006Q06)和发光与光信息技术教育部重点实验室研究基金(2010LOI12)资助项目

摘要 白光 LED 作为一种新型的固体光源, 在照明和显示领域有着巨大的应用前景. 简要评述了近年来光转换型白光 LED 用单基质白色发光荧光粉的研究进展. 重点阐述了以 Eu^{2+} , $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 或 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 等作为激活剂的硅酸盐、氯硅酸盐、硼酸盐和氯铝酸盐等单基质白色发光荧光粉的研究结果与最新进展. 同时, 对该类材料及其应用的研究现状和发展方向进行了分析.

关键词

白光 LED

单基质

白色发光荧光粉

白光 LED 半导体照明光源的出现被誉为照明领域的一次新变革. 相对于传统的白炽灯、荧光灯, 白光 LED 具有节能、寿命长、亮度高和环保无污染等优点, 适用于照明、显示和装饰等. 目前, 白光 LED 的实现方式主要有光转换型、多色组合型、多量子阱型和量子点型等^[1-3]. 基于工艺、成本及技术现状等因素考虑, 世界各国研究重点及研究兴趣仍集中于光转换型, 即通过荧光粉涂覆 LED 芯片实现白光发射.

目前, 光转换型白光 LED 主要通过“蓝光 InGaN 芯片激发 YAG:Ce 黄色荧光粉”来实现白光发射^[3], 尽管 YAG:Ce 黄色荧光粉的发光效率较高, 但红色发光成分不足, 使得白光 LED 的显色指数较低. 同时, 该类器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度等变化, 故在工业生产中要制造出性能稳定的白光 LED 较困难. 基于此, 研究人员试图寻找适于蓝光 LED 芯片激发的新型黄色荧光粉, 如 Park 和 Jang 等研究组报道的 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$, Ba^{2+} , $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, Li^+ 等硅酸盐材料^[4-6]. 该类材料与发射 460 nm 蓝光的 InGaN 芯片组合产生白光, 与 YAG:Ce 相比, 该类材料的发射峰更靠近长波方向, 因此, 合成的白光 LED 具有较好的显色性. 然而,

适于蓝光 LED 芯片激发, 发射黄光的荧光材料较少^[7-10], 而且, 发光性能较好的硅酸盐和氮化物等的合成温度较高, 材料粒度较大, 物相结构不易控制.

基于上述问题, 采用紫外-近紫外芯片激发三基色荧光粉实现白光发射成为一种很好的替代方案^[11-13]. 由于人眼对紫外-近紫外光不敏感, 因此, 该类白光 LED 的颜色只由荧光粉来决定. 然而, 若采用多相荧光粉来实现白光, 则荧光粉混合物之间存在的颜色再吸收和配比调控问题会使 LED 的流明效率和色彩还原性受到较大影响, 而采用紫外-近紫外芯片激发单基质白光荧光粉来实现白光发射则可避免这些问题, 因此, 单基质白光荧光粉成为当前发光领域的研究热点^[14,15].

本文就近年来国内外白光 LED 用单基质白色发光荧光粉, 尤其是 Eu^{2+} , $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 或 $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 等作为激活剂的硅酸盐、氯硅酸盐、硼酸盐、氯铝酸盐和硼磷酸盐等单基质白色发光荧光粉的研究结果进行了总结, 对其存在的问题进行了讨论, 同时对其未来的发展趋势进行了展望.

1 Eu^{2+} 激活的硅酸盐体系

通常, 发光材料由基质和激活剂构成, 基质组

英文引用格式: Li P L, Wang Y, Guo Q L. Research progress in single host white light emitting phosphor for white LEDs (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 488-503, doi: 10.1360/972010-1038

成对激活剂发光的影响是决定性的, 基质组成的任何变化都可能改变能量传递、晶场强度和共价性, 最终影响材料的发光效率和发光特性. 对于正硅酸盐体系 $M(M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$, 基质中有 SiO_4 四面体结构, M 可占据 2 个不同的格位. 由于碱土金属离子与 Eu^{2+} 离子半径相似, 如 $[\text{Eu}^{2+}]=0.112 \text{ nm}$, $[\text{Ca}^{2+}]=0.099 \text{ nm}$, $[\text{Sr}^{2+}]=0.112 \text{ nm}$, $[\text{Ba}^{2+}]=0.134 \text{ nm}$, 从而使 Eu^{2+} 在碱土硅酸盐基质中更加稳定, 也更容易进入晶体格位. Eu^{2+} 取代基质晶格中的碱土金属离子后, 能够产生蓝和绿(黄绿)色发射带, 当 Eu^{2+} 取代 M^{2+} 占据基质中 2 个阳离子格位时, 将会产生峰值位于不同区域的宽带发射, 同时, 改变 $M_2\text{SiO}_4$ 的组成, 可调节 Eu^{2+} 发射峰的位置, 进而获得白光发射^[16-18]. 例如, 2006 年美国专利局授权的 $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Ca}_z\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料, 其激发带覆盖 360~480 nm, 发射光谱包含黄、绿和红色发射带, 调节基质组分可得白光发射^[19]; 2007 年, Sun 等人^[20]以 Ca^{2+} , Mg^{2+} 代替 Sr_2SiO_4 晶体中的 Sr^{2+} , 改变晶格周期场, 当 Eu^{2+} 占据基质中 2 个阳离子格位时, 在蓝和黄色区域出现了宽带发射, 二者混合呈白光发射, 成为近紫外 LED 芯片激发的单基质白光荧光粉. 图 1 给出了 He 等人^[21]于 2008 年报道的 Eu^{2+} 激活的 $\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{SiO}_4$ 材料的发射光谱, 其包含蓝和黄色发射峰, 在近紫外光激发下材料呈白光发射. 近期有研究报道, 利用 Eu^{2+} 激活铝硅酸盐或磷酸盐也可在单基质中实现白光发射. 如 Li 等人^[22]制备的具有蓝色余辉特征的 $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}:\text{Eu}$ 白光发射材料; Wu 等人^[23]发现 Eu^{2+} 分别取代

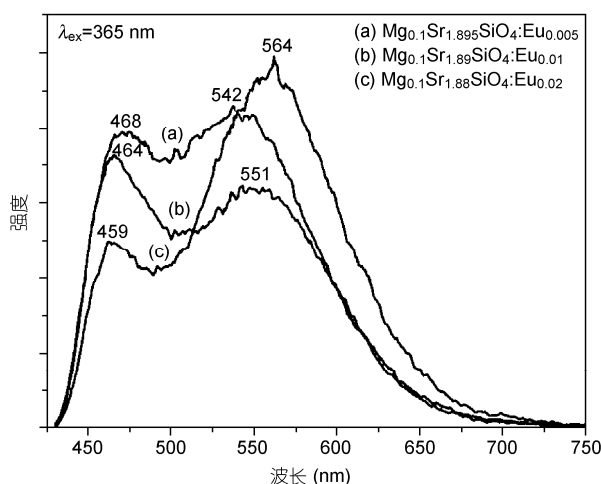


图 1 紫外光激发下 $\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}$ 材料的发射光谱^[21]

$\text{BaSrMg}(\text{PO}_4)_2$ 中的 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 后, 会形成两类发光中心, 两中心的主发射峰分别为 447 和 536 nm, 在近紫外光激发下, 材料整体呈白光发射, 图 2 为 InGaN 芯片激发下, 材料的白光发射光谱, 插图为白光 LED 的照片.

对于正硅酸盐体系 $M(M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5$, 存在类似的结果, 如 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5$, Sr^{2+} 有 2 种格位, 即八配位的 $\text{Sr}^{2+}(\text{I})$ 和四配位的 $\text{Sr}^{2+}(\text{II})$, 且 $\text{Sr}^{2+}(\text{I})$ 格位的数量多于 $\text{Sr}^{2+}(\text{II})$. 2005 年, 孙晓园等人^[24]利用该基质的这种特点, 以 Eu^{2+} 作为激活剂, 实现了单基质白光发射, 结果如图 3 所示. 将荧光粉与 400 nm 近紫外光 InGaN 管芯组合, 得到白光发射, 正向驱动电流为 20 mA 时, 该白光 LED 的色温为 5664 K;

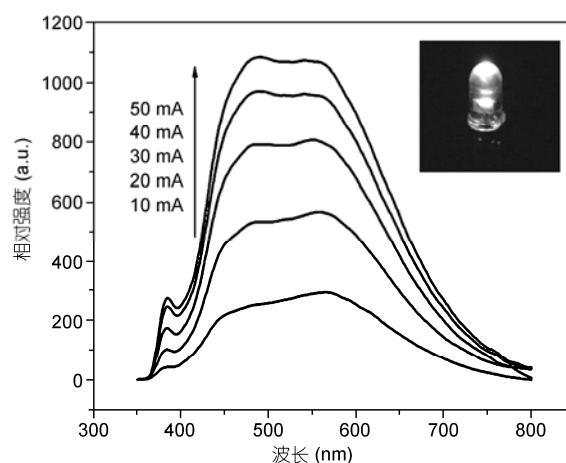


图 2 不同驱动电流下近紫外基 $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.99}\text{Mg}(\text{PO}_4)_2:0.04\text{Eu}^{2+}$ 白光 LED 的发射光谱^[23]

插图: 20 mA 驱动电流下 WLED 的照片

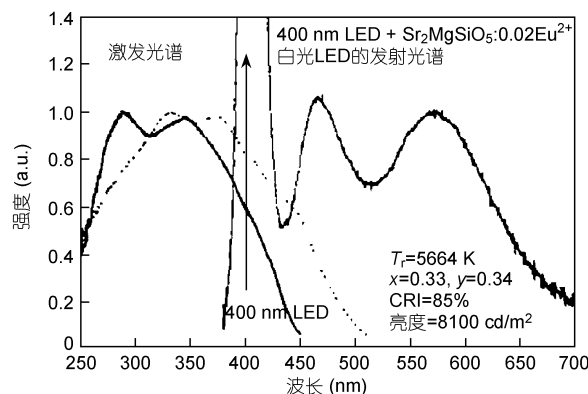


图 3 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料的激发与发射光谱^[24]

色坐标为 $x=0.33$, $y=0.34$; 显色指数为 85; 光强达 8100 cd/m^2 , 显示该材料是一种很好的白光荧光粉. 对于 $M(M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 体系, 当 Eu^{2+} 进入基质晶格后, 材料也呈白光发射, 如具有四方晶系结构的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 在这种结构中, 2 个 SiO_4 四面体通过共用 1 个氧离子连在一起形成孤立的 Si_2O_7 基团, 这些孤立的基团通过四配位中的 Mg、八配位的 Ca 或 Sr 连在一起, 当 Eu^{2+} 替代碱土离子时, 即可获得在 320~420 nm 有强吸收, 呈现强绿色发射的荧光材料, 由于该材料在蓝和红光区域有较明显的发射带, 故也可作为一类单基质白光荧光材料^[25]. 总体而言, 可以通过 Eu^{2+} 激活硅酸盐体系实现单基质白光发射, 但是, 由于 Eu^{2+} 的发射峰多处于蓝和黄(绿)色区域, 使得该种白光与“ InGaN 芯片+ YAG:Ce 黄色荧光粉”模式白光存在相同的缺陷, 即缺乏红色发光成分, 造成白光 LED 的显色指数较低, 因此, 只有提高材料在红色区域的发射强度, 才能改善材料的显色性.

2 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的硅酸盐、氯硅酸盐、铝酸盐和硼磷酸盐等体系

利用 Eu^{2+} 激活硅酸盐等材料, 可以获得具有双峰特征的发光材料, 材料的发射峰位及峰值强度不仅与基质组分有关, 而且随 Eu^{2+} 掺杂浓度的变化而变化, 这表明处于不同格位的 Eu^{2+} 之间发生了能量传递, 较之单激活体系, 共激活体系中的能量传递现象更为明显, 且能量传递的机理多为电多极相互作用, 这里以 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$ 材料为例来进行说明^[26]. 通常, 共激活剂间发生能量传递的必要条件是一种激活剂的激发光谱与另一种材料的发射光谱有明显的交叠现象, 而 Ce^{3+} 与 Mn^{2+} 的发射带多处于蓝和红色区域, 且 Ce^{3+} 的发射带与 Mn^{2+} 的激发带有很大部分的重叠区, 因此, 可能存在能量传递现象. 基于这种假设, 固定 Ce^{3+} 的掺杂浓度, 改变 Mn^{2+} 的掺杂浓度, 发现材料的蓝、红发射峰强度发生了变化, 这表明确存在能量传递现象, 利用公式 $\eta_T = 1 - I_S/I_{S0}$ 即可获得 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 的能量传递效率, 其中 η_T 为能量传递效率, I_{S0} 和 I_S 分别为有和无 Mn^{2+} 时, Ce^{3+} 的发射强度; 同时, 实验结果显示, 随 Mn^{2+} 掺杂浓度的变化, 材料的发光颜色也会变化, 因此, 基于这种能量传递过程, 可以在单一基质中

实现白光发射.

2.1 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的硅酸盐体系

发光材料用三元硅酸盐体系的研究主要集中在焦硅酸盐和含镁正硅酸盐, 其中 Mg 较 Zn 更易与碱土金属形成三元硅酸盐化合物. Poort 等人^[27,28]的研究表明, Eu^{2+} 在 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, BaMgSiO_4 , CaMgSiO_4 , $\text{SrLiSiO}_4\text{F}$ 等基质材料中存在碱土金属离子链, 由于 d 轨道的优先取向, Eu^{2+} 在该链中呈长波发射, 该特性可应用于白光 LED 用单基质荧光粉. 然而, Eu^{2+} 激活的硅酸盐多存在红色发射峰缺乏, 材料显色性不高等缺点, 因此, 研究人员试图通过添加共激活剂的方式来改善材料的白光品质, 研究发现 Mn^{2+} 是一种很好的共激活剂, 添加 Mn^{2+} 后, 材料在红色区域出现了宽带发射, 材料的白光品质得到改善.

过渡族元素 Mn^{2+} 的 3d 电子组态中的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 是自旋禁阻的, 对紫外吸收很弱, 在不同的基质中, Mn^{2+} 的荧光性质差别较大. 通常情况下, Mn^{2+} 取代碱土金属, 如 Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等格位后, 晶格畸变较大, 不利于 Mn^{2+} 的直接激发, 很难实现直接发光^[29,30]. 然而, 若引入 Eu^{2+} 作为共激活剂, Eu^{2+} 的发射光谱覆盖 Mn^{2+} 的激发光谱, 则构成了共振传递的必要条件, 即施主的发射光谱和受主的激发光谱存在重叠, 此时, 可能存在能量施主和受主间的共振传递. 基于这种共振能量传递机理, 通过 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活硅酸盐, 即可获得在蓝、绿和红色区域均有强发射得白光发射材料.

基于上述原理, 我们课题组在图 4 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的基础上, 以 Mn^{2+} 作为共激活剂, 共激活 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5$,

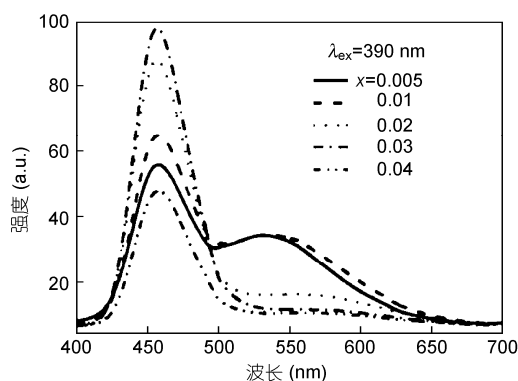


图 4 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料的发射光谱^[31]

获得了白光发射材料^[31], 结果如图 5 所示. 该材料呈三峰宽带发射, 主峰为 459, 555 和 678 nm, 其中 459 和 555 nm 发射峰来源于 Eu^{2+} 中心, 而 Eu^{2+} 中心向 Mn^{2+} 中心的能量传导引起了 Mn^{2+} 的 678 nm 红色发射, 由于红色发射峰的出现, 使得该材料的白光品质优于 Eu^{2+} 单掺杂的 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5$ 材料, 此外, 改变 Mn^{2+} 浓度还可控制材料的发光颜色. 同期, Wang 等人^[32] 和毛智勇等人^[33] 利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 也实现了白光发射.

同样的结果存在于 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的 $\text{M}_3(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 等硅酸盐体系中, 在该类体系中, Mn^{2+} 能很好地接受 Eu^{2+} 提供的能量, 产生很强的红色发射. Eu^{2+} 不仅能提供 Mn^{2+} 所需的能量, 同时, 碱土金属离子与 Eu^{2+} 离子半径相似的特征使得 Eu^{2+} 离子在碱土硅酸盐基质中更加稳定, 也更容易进入晶体格位. Eu^{2+} 取代基质晶格中的碱土金属离子后产生的蓝和绿(黄绿)色发射带, 连同 Mn^{2+} 的红色发射带, 三者组合呈现出很好的白光发射. 2004 年, Kim 等人^[34] 以 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, 合成了适于近紫外光激发的单一基质白光荧光粉, 使该类荧光粉的研发获得了较大突破, 其激发与发射光谱如图 6 所示. 图中显示, 在 375 nm 近紫外光激发下, 材料呈三峰发射, 发射峰分别为 442, 505 和 620 nm, 其中 442 和 505 nm 归因于 Eu^{2+} 占据 $\text{Ba}^{2+}(\text{I})$ 格位和 $\text{Ba}^{2+}(\text{II})$ 格位的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁, 而 620 nm 的红色发射带归因于 Mn^{2+} 的 $3d$ 电子态的 $4T \rightarrow 6A$ 跃迁, 这 3 个发射带混合后呈白光发射. 由于该荧光粉中有 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 所没有的绿(505 nm)和红色发射峰(620

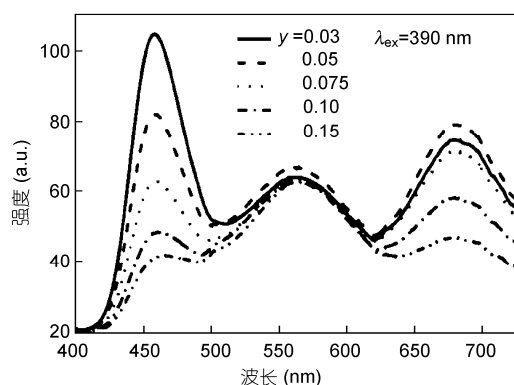


图 5 不同 Mn^{2+} 掺杂浓度下 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5:0.03\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 材料的发射光谱^[31]

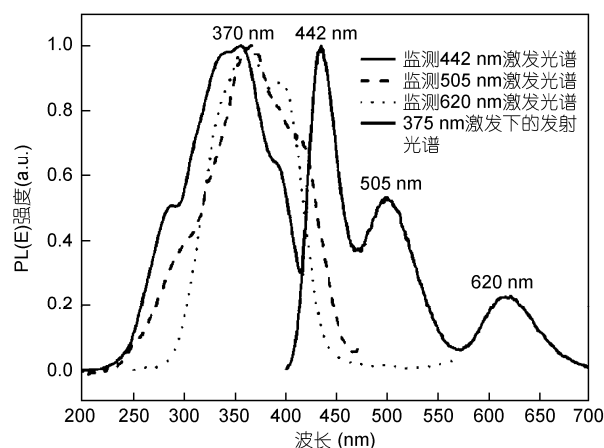


图 6 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.0075\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 材料的激发与发射光谱^[34]

nm), 相对于商用的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 基白光 LED, 该白光 LED 在正向偏压电流作用下显示出较高的色彩再现性、色彩稳定性及较高的显色指数, 用这种单一相荧光粉制备的白光 LED 显色指数高达 85, 高于当前商业用 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 基白光 LED(显色指数为 82), 应用这种荧光粉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.

而后, Wang 等人^[35] 用喷雾热解溶胶-凝胶法也制备出了 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光体, 在 375 nm 激发下呈白光发射, 红、绿和蓝色发射峰分别位于 607, 500 和 437 nm. 但是, 该荧光体的红色发射峰相对较低, 同时, 红、蓝发射峰强度比不易控制, 使得材料的显色性等较差. 为解决该类问题, Wang 等人^[36,37] 在不影响红色发射峰的情况下, 通过添加 Al 于 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 中, 控制了 437 nm 蓝色和 500 nm 绿色发射峰的强度比, 使红、绿和蓝色发射峰的强度比更为合理, 有效地改善了材料性能, 提高了材料的出光品质, 使之成为重要的新型白色发光材料. 2010 年, Liu 等人^[38] 在 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 材料中添加 Si_3N_4 , 形成了新的 Ba_2SiO_4 相, 引入了峰值位于 507 nm 的绿色发射峰, 使材料性能得到有效改善, 如图 7 所示. 同样, 在 375 nm 紫外芯片激发下, $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.02\text{Eu}^{2+}$ (蓝和黄) 和 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ (蓝、黄和红) 材料也呈现了很好的白光发射, 如图 8 所示^[39], 材料与 InGaN 芯片组合成白光 LED, 对应 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.02\text{Eu}^{2+}$ 时, 色温为 5892 K, 色坐标

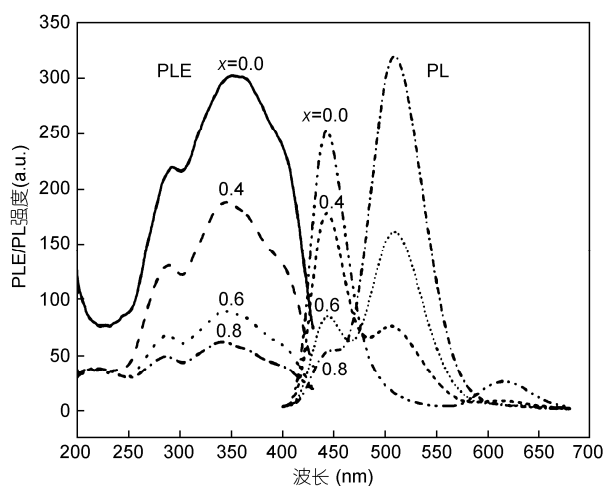


图7 365 nm 激发下 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_{8-x}\text{N}_x\text{Li}_x:0.02\text{Eu}^{2+},0.1\text{Mn}^{2+}$ 材料的发射光谱及监测 443 nm 时对应的激发光谱^[38]

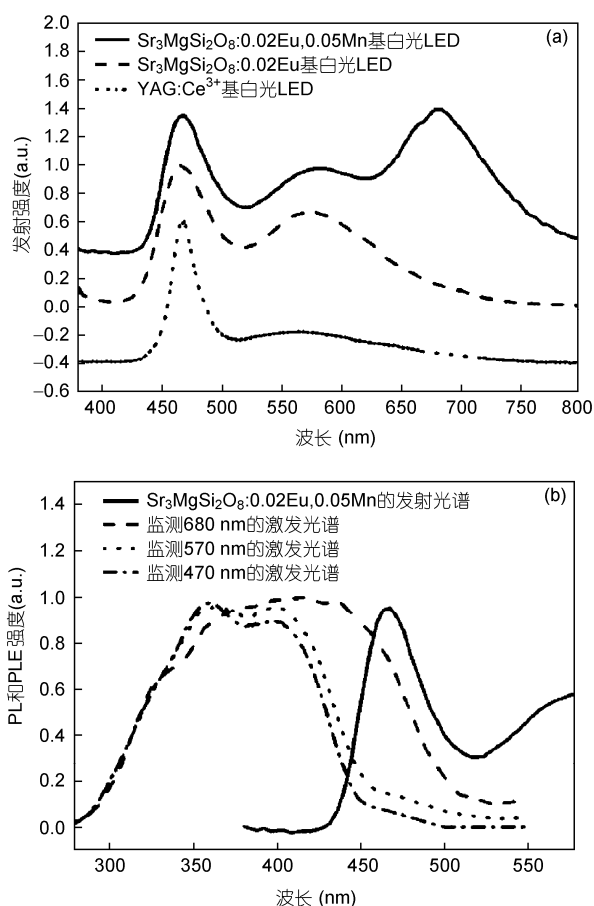


图8 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 的激发与发射光谱^[39]

为 $x=0.32, y=0.33$, 显色指数为 83; 对应 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:0.02\text{Eu}^{2+},0.05\text{Mn}^{2+}$ 时, 色温为 4494 K, 色坐标为 $x=0.35, y=0.33$, 显色指数为 92. 与 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 相比, 该类材料在红色区域的发射较强, 故制备的白光 LED 的颜色稳定性和显色性较好.

2006 年, Lee 等人^[40]通过 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活具有辉石结构的 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 在单一基质中实现了白光发射, 结果如图 9 所示. 可见, 在近紫外光激发下, 材料呈宽带发射, 主峰分别为 450, 580 和 680 nm, 测得白光 LED 的显色指数高达 88, 表明其为一种很好的近紫外基全色荧光粉. 此外, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰分别为 535 和 470 nm, 其激发带延伸到了蓝绿光区 (≤ 480 nm). 而在 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 中, 用部分 Sr 取代 Ca 时, 晶格常数增加, 在该链方向, 轨道的优先取向效应削弱, Eu^{2+} 的发射蓝移, 因而, 也可作为白光 LED 用发光材料, 添加 Mn^{2+} 后, 白光性能将会进一步得到改善. 基于此, Chang 等人^[41]通过 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 材料实现了白光发射, 结果如图 10 所示. 近期, Park 等人^[42]以 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 T 相的 $(\text{Ba},\text{Ca})_2\text{SiO}_4$ 材料, 获得了白光发射, 同时, 调节 Eu^{2+} 或 Mn^{2+} 掺杂浓度, 可获得颜色可调的白光发射材料, 图 11 为相关结果.

虽然, 研究者以硅酸盐为基质, $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 为激活剂, 制备出了一些适于紫外-近紫外光激发, 发射白光的单基质荧光粉^[43~47], 并在一定程度上克服了“蓝光 InGaN 芯片+YAG:Ce³⁺黄色荧光粉”型白光 LED 的

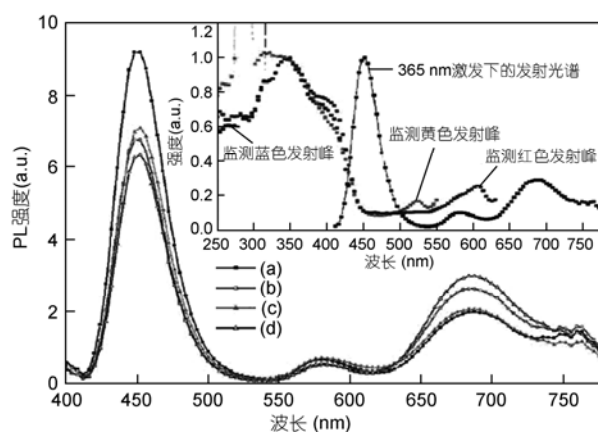


图9 CMS: $\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 材料的发射光谱随 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度的变化

插图: CMS:0.02 $\text{Eu}^{2+},0.06\text{Mn}^{2+}$ 材料的激发与发射光谱的交叠^[40]

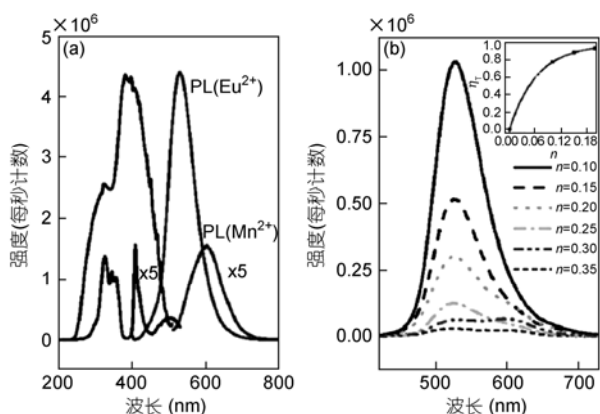


图 10 (a) $(\text{Ca}_{0.996}\text{Eu}_{0.004})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.65}\text{Mn}_{0.35})\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料的激发与发射光谱; 主发射峰分别为 528 和 602 nm, 主激发峰分别为 381 和 408 nm. (b) 381 nm 光激发下, $(\text{Ca}_{0.996}\text{Eu}_{0.004})_2-(\text{Mg}_{1-n}\text{Mn}_n)\text{Si}_2\text{O}_7$ 材料的发射光谱; 插图为能量转移效率(η_T)随 Mn^{2+} 浓度(n)的变化^[41]

显色性低, 及发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度变化等缺陷. 但是, 在紫外-近紫外光激发下, 该类荧光粉仍存在发光效率低, 同时红色成分缺乏或不足的问题. 此外, 硅酸盐材料的合成温度较高, 材料合成中易出现杂相, 结构不易控制. 因此, 对紫外-近紫外激发型白光 LED 用单基质白光荧光粉仍需进行深入的研究.

2.2 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的氯硅酸盐体系

近期, 研究发现 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的碱土氯硅酸盐也是一类很好的白光 LED 用荧光材料, 该体系具有发光亮度高、化学性能稳定, 且易被紫外-近紫外光高效激发等优点^[48]. 此外, 相较于 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 等硅酸盐体系, 该体系的合成温度较低, 激发光谱更靠近紫外区的长波区域, 主峰位于 400 nm 附近, 且发射光谱在红色区域有较强的峰. 如我们课题组制备的 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 材料, 其光谱如图 12 所示^[49]. 在近紫外光激发下, 该材料呈宽带发射, 发射峰分别为 425, 498 和 578 nm, 其中 425 和 498 nm 来自于 Eu^{2+} 在 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ 晶体中占据不同 Ca^{2+} (I)和 Ca^{2+} (II)格位后形成的 2 类发光中心的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁发射, 578 nm 来源于 Eu^{2+} 对 Mn^{2+} 敏化后, Mn^{2+} 占据 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ 晶体中 Ca^{2+} 格位, Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1\text{k}}({}^6\text{S})$ 跃迁而产生的光发射. 虽然, $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 呈现了很好的白光发射, 但是, 其发射峰 (419, 498 和 578 nm)多靠近短波方向, 造成材料的显色性等性能较差. 为提高材料的发光性能, 通过添加 CaCl_2 和 SiO_2 等获得了发射峰更靠近长波方向的单基质 $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 白色发光材料, 结果如图 13 所示. 相较于 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, 该材料的 3 个发射峰更靠近长波方向, 分别为 426, 523

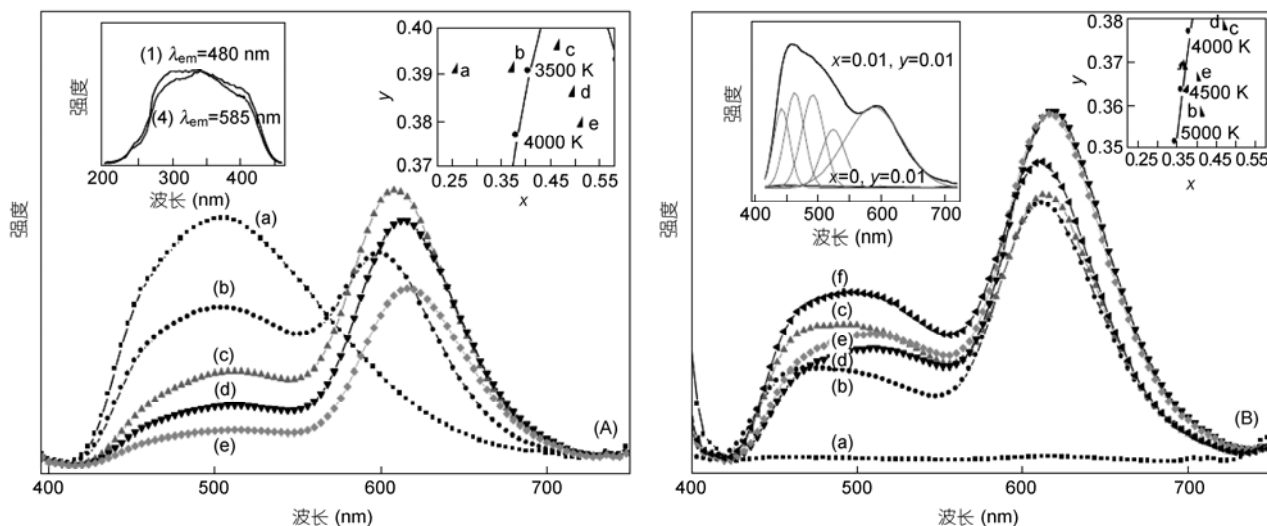


图 11 (A) $\text{Ba}_{1.20}\text{Ca}_{0.7-y}\text{SiO}_4:0.10\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 材料的发射光谱随 Mn^{2+} 浓度的变化; 插图分别为对应掺杂浓度下, 材料的激发光谱和色坐标. (B) $\text{Ba}_{1.20}\text{Ca}_{0.74-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}, 0.06\text{Mn}^{2+}$ 材料的发射光谱随 Eu^{2+} 浓度的变化; 插图分别为对应掺杂浓度下, 材料的激发光谱和色坐标^[42]

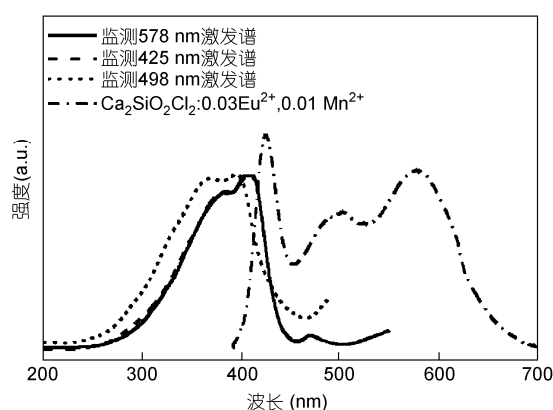


图 12 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:0.03\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Mn}^{2+}$ 材料的激发与发射光谱^[49]

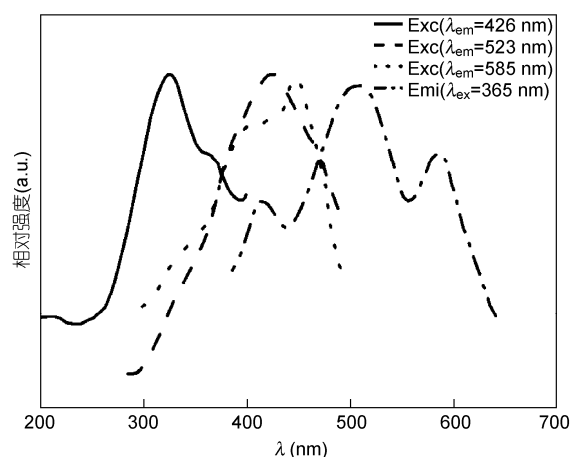


图 13 $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{Cl}_2:0.03\text{Eu}^{2+}, 0.01\text{Mn}^{2+}$ 样品的激发与发射光谱^[50]

和 585 nm, 与 375 nm 近紫外芯片组合构成的白光 LED 表现出很好的白光发射特性, 色坐标为 ($x=0.323$, $y=0.327$), 色温为 5664 K, 显色性为 85%^[50]. 此外, Shen 等人^[51]得到的 $\text{Ba}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 材料在 300~460 nm 紫外-蓝色光区激发下也呈三峰发射, 发射峰分别为 425, 492 和 608 nm, 是一类很好的单基质白光荧光粉.

2.3 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的铝酸盐体系

2006 年, Won 等人^[52]利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 $\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}$, 在单一基质中实现了白光发射, 结果如图 14 所示. 通过调节 $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 配比, 可以很好地控制 $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 间的能量传递几率, 改变 Eu^{2+} 产生的

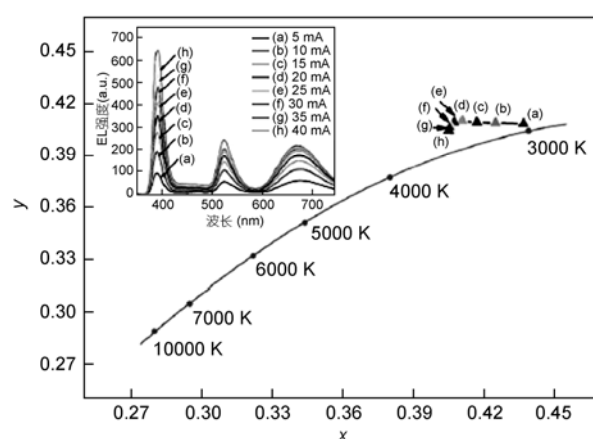


图 14 不同驱动电压下, UV 基 $\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}:0.21\text{Eu}^{2+}, 0.6\text{Mn}^{2+}$ 白光 LED 的色坐标

插图 UV 基 $\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}:0.21\text{Eu}^{2+}, 0.6\text{Mn}^{2+}$ 白光 LED 的发射光谱^[52]

蓝、绿发射峰与 Mn^{2+} 产生的红色发射峰的强度比, 从而控制材料的发光颜色, 通过该方式, 获得了低色温的暖白光发射. 另外, 其他一些研究组利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活铝硅酸盐也获得了在紫外-近紫外光激发下呈白光发射的荧光材料, 因此, 铝酸盐也被看做是很好的白光 LED 用单基质白色发光材料^[53-55].

2.4 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的硼酸盐体系

近期, 研究人员利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活碱土磷酸盐系统, 获得了在蓝色和红色区域有较强发射的荧光材料^[56,57], 调控 $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 配比可改变材料的两发射峰强度比, 但是该类材料在绿色区域没有明显的发射峰, 因此, 只能通过与其他材料组合的方式才能获得白光发射, 例如, Hao 等人^[58,59]利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 激活 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 获得了在蓝和红色区域有强发射的荧光材料, 与发射绿光的 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料组合, 构成了白光 LED, 结果如图 15 所示. 而后, 研究人员利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活碱土-焦土磷酸盐, 如 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$, 也获得了在蓝色区域有强发射, 同时在红和绿色区域也有明显发射的荧光材料, 与紫外-近紫外芯片组合, 获得了白光发射^[60]. 此外, 利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 材料也可获得白光发射, 但是, 该荧光粉仅在蓝色和黄色区域有明显的发射峰, 与近紫外芯片组合构成的白光 LED 显色性略低^[61]. 同期, 利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ 等硼酸盐材料,

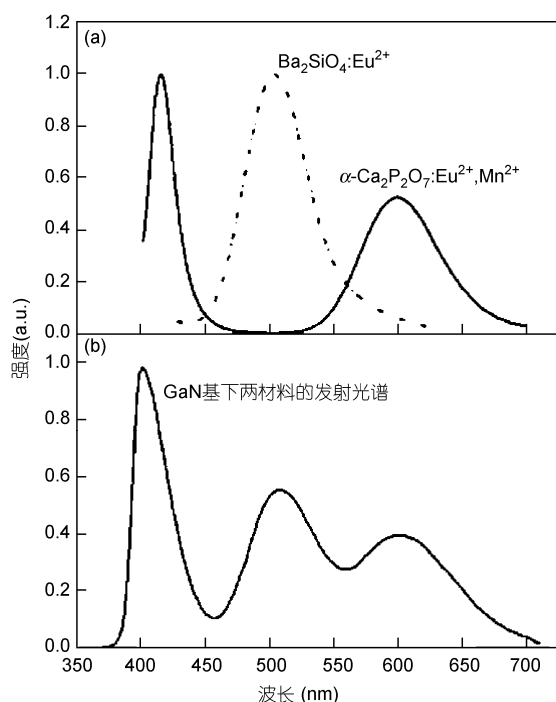


图 15 (a) $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:0.04\text{Eu}^{2+},0.12\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$ 材料的发射光谱; (b) 在 20 mA 驱动电压下, UV 基 $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:0.04\text{Eu}^{2+},0.12\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$ 白光 LED 的发射光谱^[59]

也能获得白光发射,但材料的发射光谱明显缺少绿色发射,使得性能较差,结果如图 16 所示^[62]。

硼酸盐和磷酸盐的结合体,即硼磷酸盐也是一

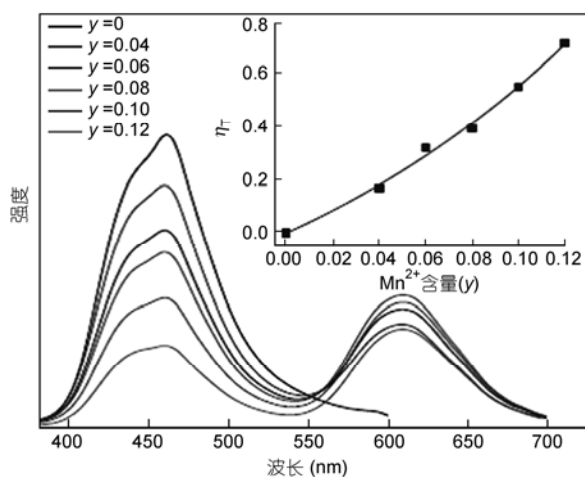


图 16 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2:0.04\text{Eu}^{2+},y\text{Mn}^{2+}$ 材料的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=330\text{ nm}$)
插图为能量转化效率 η 随 Mn^{2+} 的变化^[62]

类很好的白光 LED 用荧光材料^[63]。我们课题组利用 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$ 时发现该材料在蓝色和红色区域有很明显的发射带,通过调节 $\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 配比,可控制红、蓝发射峰的强度比,同时,若用 Ba^{2+} 取代 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$ 中的部分 Sr^{2+} ,材料的发射光谱中则出现了很明显的绿色发射带,而原有的蓝色和红色发射带仍然存在,3 个发射带组合呈现白光发射,结果如图 17 所示^[64]。此外, Lan 等人^[65]也获得了具有蓝白色发射的 $\text{SrBPO}_5:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 材料,并对材料的性质进行了细致的研究。

3 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活的氯铝酸盐、硅酸盐和硼酸盐等体系

3.1 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活的氯铝酸盐体系

目前,“蓝+黄模式”构建白光 LED 的问题之一是器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度等变化,若能制备出适于紫外-近紫外光激发,在单一基质中同时拥有黄色和蓝色发射带的材料,也可在一定程度上解决“蓝+黄模式”白光 LED 的缺陷。2009 年, Song 等人^[66]基于该设想,以 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 作为共激活剂,激活 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 材料,所得材料的发射光谱含有明显的黄色和蓝色发射带,二者组合呈白光发射,同时,改变激活剂配比时,可控制材料发光颜

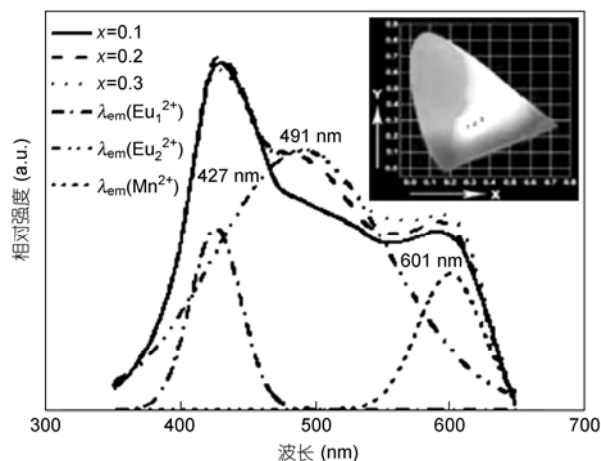


图 17 Ba^{2+} 浓度与 $\text{Sr}_{2-0.01-0.01-x}\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10}:1\%\text{Eu}^{2+},1\%\text{Mn}^{2+},x\text{Ba}^{2+}$ 发射光谱的关系; $\lambda_{\text{em}}(\text{Eu}_1^{2+}),\lambda_{\text{em}}(\text{Eu}_2^{2+})$ 和 $\lambda_{\text{em}}(\text{Mn}^{2+})$ 为 $\text{Sr}_{2-0.01-0.01-0.3}\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10}:1\%\text{Eu}^{2+},1\%\text{Mn}^{2+},0.3\text{Ba}^{2+}$ 的模拟图
插图为 $\text{Sr}_{2-0.01-0.01-x}\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10}:1\%\text{Eu}^{2+},1\%\text{Mn}^{2+},x\text{Ba}^{2+}(x=0.1,0.2,0.3)$ 材料的色坐标^[64]

色, 结果如图 18.

3.2 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活的硅酸盐体系

2007 年, Sivakumar 等人^[67]通过 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$, 获得了光谱覆盖 360~620 nm 的白色发光材料, 其主峰位于 475 和 505 nm, 这两个发射带归为 Eu^{2+} 取代 Sr^{2+} 后, 形成的 2 个发光中心的发射; Ce^{3+} 的加入增强了材料在近紫外区的吸收, 有效提高了材料的发光强度, 改善了材料性能. 2008 年, Zhang 等人^[68]制备了 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 材料, 通过调节 Eu^{2+} , Ce^{3+} 比, 获得了很好的白光发射, 图 19 为

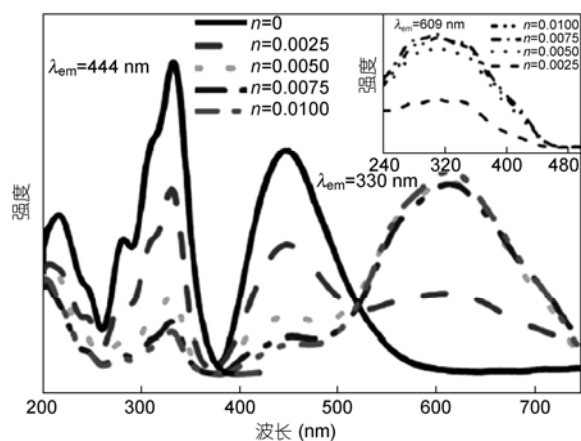


图 18 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:0.01\text{Ce}, n\text{Eu}$ 材料的激发与发射光谱
插图: 监测 609 nm 发射峰所得激发光谱^[66]

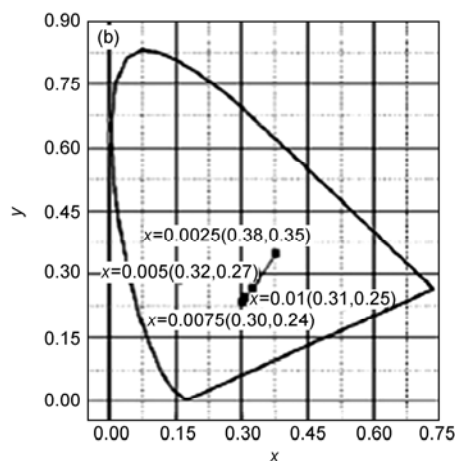
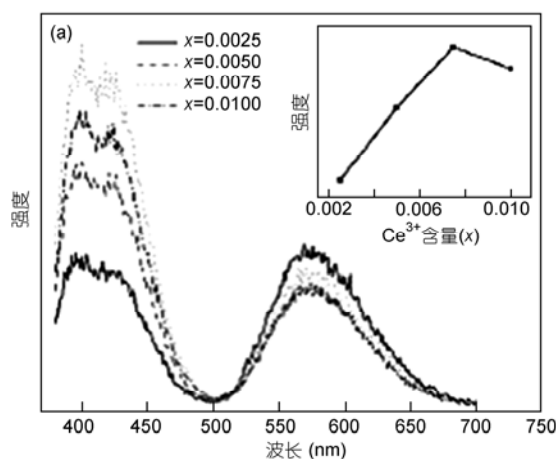


图 19 (a) 361 nm 紫外光激发下 $\text{Li}_2\text{SrBO}_4:0.01\text{Eu}, x\text{Ce}(x=0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01)$ 材料的发射光谱; 插图: 发射强度随 Ce^{3+} 浓度的变化; (b) 材料的色坐标^[68]

其发射光谱及色坐标图. 此外, He 等人^[69]利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 材料, 也获得了白光发射.

3.3 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活的硼酸盐体系

相较于氯铝酸盐和硅酸盐体系, 硼酸盐体系的合成温度较低, 物相易控制. 2007 年, Chang 等人^[70]利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 材料, 在单基质中实现了白光发射, 该材料在近紫外光激发下, 呈双峰发射, 发射峰位于蓝色和黄色区域, 其中蓝色发射峰来源于 Ce^{3+} 发射, 而黄色发射峰与 Eu^{2+} 有关. 当调节 Ce^{3+} , Eu^{2+} 配比时, 材料的发光颜色随之改变, 结果如图 20 所示. Guo 等人^[71]和 Xiao 等人^[72]通过 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 共激活 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$, 实现了白光发射, 同年, 郭宇竹等人^[73]在此基础上, 通过共掺杂 Tb^{3+} , 改善了材料的白光品质.

近期, 我们课题组也在该方向做了一些探索性工作, 利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 分别共激活 LiSrBO_3 和 LiBaBO_3 材料, 均获得了在蓝色和黄(黄绿)色区域具有明显发射带的单一基质白光发射材料^[74,75]. 如利用 370 nm InGaN 芯片与 $\text{LiSrBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ 材料组合, 获得了白光发射, 通过调控 Ce^{3+} , Eu^{2+} 配比, 控制了材料的发光颜色, 其光谱如图 21 所示, 可见该材料是一种很好的白光 LED 用单基质白色发光材料.

4 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的体系

近期, 研究人员利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活硅酸盐或

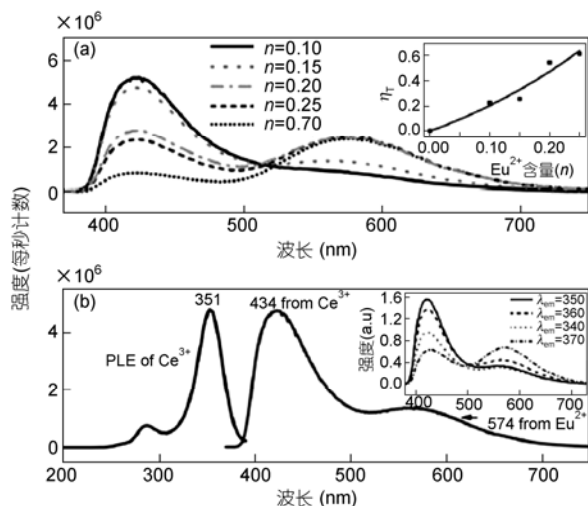


图 20 (a) 351 nm 激发下 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:1\%\text{Ce}, n\%\text{Eu}$ 材料的发射光谱; 插图为能量传递效率 η_T 随 Eu^{2+} 浓度的变化; (b) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:1\%\text{Ce}, n\%\text{Eu} (n=0.15)$ 材料的激发与发射光谱; 插图 UV 激发下的转换效率^[70]

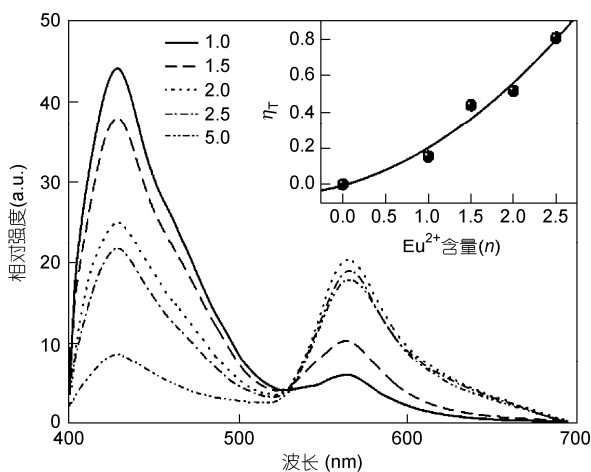


图 21 370 nm 光激发下 $\text{LiSrBO}_3:\text{Ce}, n\%\text{Eu}$ 材料的发射光谱

插图为能量传递效率 η_T 随 Eu^{2+} 浓度的变化情况^[75]

硼酸盐, 也在单一基质中实现了白光发射. 如 Guo 等人^[76]研究了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ 材料, Ce^{3+} 在材料中将分别取代 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} , 占据两种不同的格位, 分别产生蓝和绿色发射峰, Mn^{2+} 占据 Ca^{2+} 格位, 形成红色发射峰, 三者组合, 呈白光发射. 类似的结果, Park 等人^[77]在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的 $\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{SiO}_4$ 材料中得到了验证.

5 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共激活的体系

通常, Ce^{3+} 在一些基质材料中的发射峰位于蓝色区域, 而 Tb^{3+} 则多呈绿色发射, 主发射峰位于 544 nm 附近, 基于此, 研究人员试图利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共激活一些体系, 通过 Ce^{3+} , Tb^{3+} 分别产生的蓝和绿色发射带, 在单一基质中实现白光发射. 如 Wang 等人^[78]制备的 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 材料即表现出了很好的白光发射特征, 其光谱如图 22 所示. 此外, Jiao 等人^[79]利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共激活 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 材料也获得了适于近紫外光激发、发射白光的单一基质荧光粉, 结果如图 23. 而 Pan 等人^[80]和 Jiang 等人^[81]利用 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 分别共激活 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{GeO}_7$ 等材料, 也得到了类似的结果.

6 其他体系

除上述共激活体系外, 还有一些单激活体系, 如 Eu^{2+} , Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 等激活的体系也呈现出很好的白

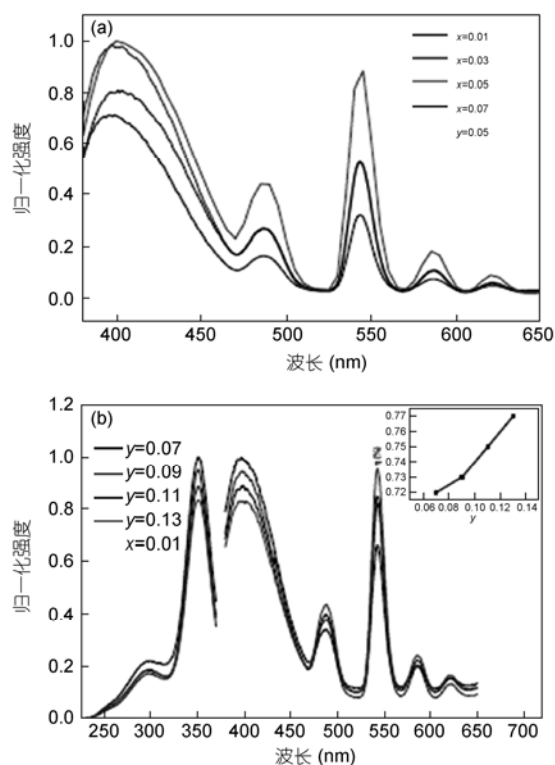


图 22 $\text{Ca}_{1-0.05-x}\text{Al}_2\text{SiO}_6:x\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Tb}^{3+}$ 材料的发射光谱
(a) $\text{Ca}_{1-0.01-y}\text{Al}_2\text{SiO}_6:0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱; (b) Tb^{3+} 的转移效率随 Tb^{3+} 浓度的变化情况^[78]

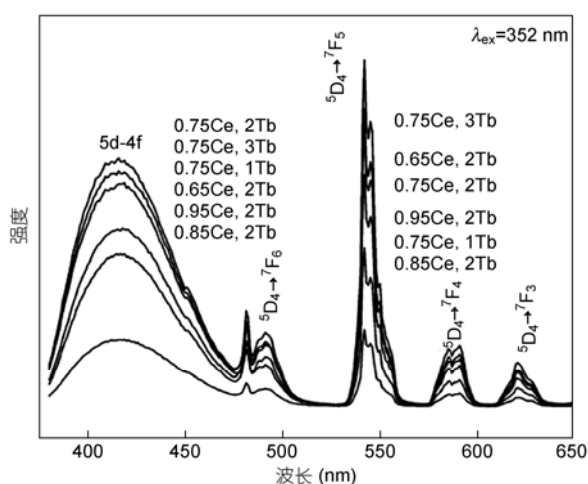


图 23 352 nm 激发下 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:x\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ 材料的发射光谱^[79]

光发射, 如 Wei 等人^[82]制备的 $\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 材料, 其光谱如图 24 所示. 另外, Dy^{3+} 激活的硼酸盐、硅酸盐和磷酸盐等也能呈现白光发射, 如 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}$, $\text{NaCaPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 等材料^[83~89]. 我们课题组也在该方面做了一些工作, 制备了 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 等多种单激活的白光发射材料^[90~93]. 但是, 由于 Dy^{3+} 发射为稀土 4f-4f 跃迁, 谱带较窄, 光谱不饱满, 因此, 该材料用于照明时, 显色指数低, 要使之应用于白光 LED, 还需做进一步改善. 此外, 相对而言, 该类材料的余辉时间较长, 限制了该类材料在白光 LED 领域的应用. 近期,

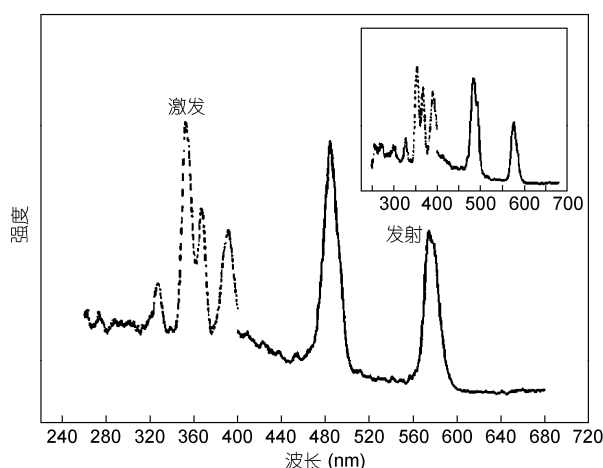


图 24 $\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9:1 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱
插图为 $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9:1 \text{ mol\% Dy}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱^[82]

研究人员试图通过添加敏化剂或改变基质构成等方式来改善 Dy^{3+} 激活的单基质白色发光材料的发光品质^[94]. 如 Liang 等人^[95]通过 Sr^{2+} 部分取代 $\text{BaLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{ZnO}_5$ ($x=0.01\sim0.2$) 中的 Ba^{2+} , 获得了颜色可调型白光发射材料 $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{ZnO}_5$ ($x=0.01\sim0.2$, $y=0\sim0.65$); Gong 等人^[96]通过 Ce^{3+} 对 Dy^{3+} 的能量传递, 改善了 $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 材料的白光发射性能; Bandi 等人^[97]通过改变 Ce^{3+} , Dy^{3+} 配比, 有效改善了 $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 材料的发光性能, 控制了材料的发光颜色, 结果如图 25.

除了上述 Dy^{3+} 激活的一些单基质白色发光材料, 还有其他一些材料也能呈现白光发射. 2008 年, Liu 等人^[98]采用 Eu^{3+} 激活 CaIn_2O_4 , 也获得了白光发射, 结果如图 26 所示, 材料的发射峰由分布在红、绿和蓝各个区域的多个锐峰组成, 材料整体呈白光发射; 同样, 采用 Eu^{3+} 激活 BaY_2ZnO_5 和 $\text{LiCa}_3\text{MgV}_3\text{O}_{12}$ 等也可获得白光发射^[99,100]. 另外, Pr^{3+} 激活的 Sr_2SiO_4 材料的发射峰分别位于 395, 535 和 604 nm, 在 245 nm 紫外光激发下, 材料整体呈白光发射, 只是该材料的激发光谱主峰位于紫外短波处, 该波段的紫外光发射能量较低, 使该材料在白光 LED 领域的应用受到了一定的限制^[101], 结果如图 27 所示. 另外, 其他一些白光发射材料, 如 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} , Sr^{2+} 等材料^[102~106]也受到了研究人员的关注.

7 结论与展望

白光 LED 用单基质白色发光荧光粉是一类全新的材料, 完全有别于 YAG、硅酸盐和氮化物等发射

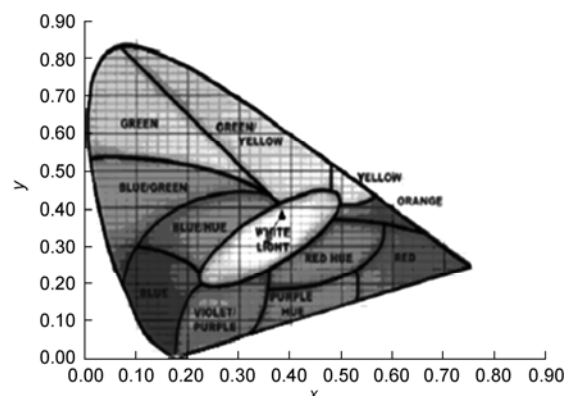


图 25 $\text{Ca}_3\text{Y}_{1-x-y}\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}_x\text{Ce}_y$ ($x=0.05, y=0.01, 0.03, 0.05$) 材料的色坐标图^[97]

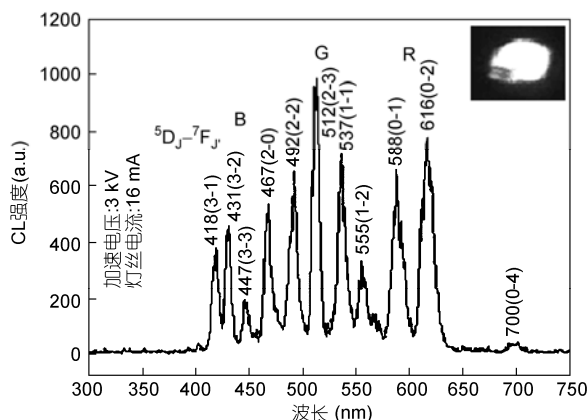


图 26 $\text{CaIn}_2\text{O}_4:1.0\%\text{Eu}^{3+}$ 材料的发射光谱

插图为白光发射图片^[98]

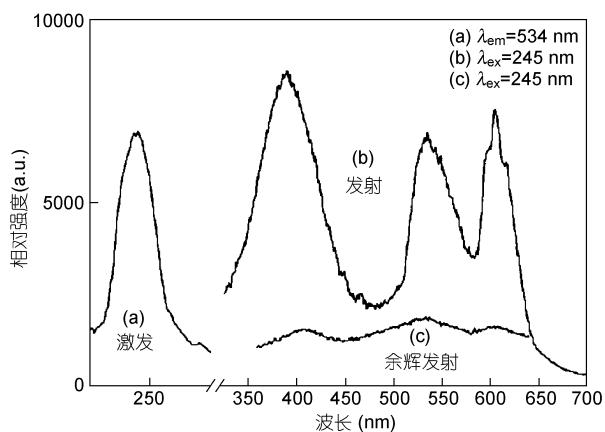


图 27 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱及余辉曲线^[101]

黄色光的材料。通常情况下,单基质白光发射荧光粉在红色区域都有或大或小的发射峰,因此,相比于蓝光 LED 芯片与 YAG:Ce 封装后的白光 LED,紫外-近紫外芯片激发单基质白光荧光粉型白光 LED 具有更高的显色性等。该模式的白光 LED 不仅避免了“蓝光 InGaN 芯片激发 YAG:Ce 黄色荧光粉”型白光 LED 的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度变化的缺点,也消除了“紫外-近紫外芯片激发三基色

荧光粉”式白光 LED 所存在的基于荧光粉混合物之间的颜色再吸收和配比调控等引起的 LED 流明效率低和色彩还原性差等问题,这些对白光 LED 的发展是非常有利的。

总之,白光 LED 用单基质白色发光材料已有了一定的发展,为了进一步促进其发展,研究人员还需在以下几个方面做更为深入地研究和探索。

(i) 目前的白光 LED 用单基质荧光粉还多集中于硅酸盐材料,该体系相对比较复杂,且制备温度很高,由于 SiO_2 惰性较强,物相和结构确认都比较困难,不容易制备纯相材料。可以尝试通过加入氯化物的方式,使之合成对应的卤硅酸盐,这可以在很大程度上降低材料的合成温度,但是,对于材料物相结构的控制还需进一步进行研究。

(ii) 对于硅酸盐和卤硅酸盐材料中 SiO_2 惰性较强引起的材料物相结构复杂的问题,可以尝试开发新的材料,如硼酸盐、磷酸盐和硼磷酸盐等材料,以获得合成温度低、物相易控制的材料;此外,也可通过改变合成方法的方式来控制材料的合成温度及物相结构,如采用溶胶-凝胶方法等。

(iii) 目前单一基质白光发射荧光粉的发射普遍存在红色发射成分缺乏或不足、显色指数不高等问题,如以 Eu^{2+} 或 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 作为激活剂的一些体系,在红色区域基本没有发射。虽然 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 共激活的材料在红色区域有较明显的发射,但是这种基于 Eu^{2+} , Mn^{2+} 间能量传递产生的红色发射很大程度上依赖于激活剂间的能量传递效率,同时依赖于材料的基质组分等,因此,对于这些问题还需要进行更深入的探究。

总之,白光 LED 用单基质白色发光荧光粉研究还处于方兴未艾的阶段,还有很多工作,例如,如何选择合适的基质、基质组分、激活剂及共激活剂配比等,以及如何提高材料的发光效率、控制材料的显色性等,均需要研究人员做进一步深入、系统的研究。

参考文献

- 1 Xiao D, Kim K W, Bedair S M, et al. Design of white light-emitting diodes using InGaN/AlInGaN quantum-well structures. Appl Phys Lett, 2004, 84: 672-674
- 2 Muthu S, Schuurmans F J P, Pashley M. Red, green, and blue LEDs for white light illumination. IEEE J Quant Elect, 2002, 8: 333-338
- 3 Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 1-24

- 4 Park J K, Kim C H, Park S H, et al. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1647–1649
- 5 Park J K, Choi K J, Yeon J H, et al. Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a Ba^{2+} codoped $\text{Sr}_3\text{SiO}_5\text{:Eu}$ phosphor. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 043511
- 6 Jang H S, Jeon D Y. Yellow-emitting $\text{Sr}_3\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 041906
- 7 Liu R S, Liu Y H, Bagkar N C, et al. Enhanced luminescence of $\text{SrSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$ phosphors by codoping with Ce^{3+} , Mn^{2+} , and Dy^{3+} ions. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 061119
- 8 Yang Z P, Wang S L, Yang G W, et al. Luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl:Eu}^{2+}$ yellow-phosphor for white light-emitting diodes. *Mater Lett*, 2007, 61: 5258–5260
- 9 Im W B, Kim Y I, Fellows N N, et al. A yellow-emitting Ce^{3+} phosphor, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{AlO}_5$, for white light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 091905
- 10 李盼来, 杨志平, 王志军, 等. 用于白光 LED 的 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5\text{:Eu}^{2+}$ 材料制备及发光特性研究. *科学通报*, 2007, 52: 1495–1498
- 11 Kuo C H, Sheu J K, Chang S J, et al. n -UV + blue/green/red white light emitting diode lamps. *Jpn J Appl Phys Part 1*, 2003, 42: 2284–2287
- 12 Lin C C, Tang Y S, Hu S F, et al. $\text{KBaPO}_4\text{:Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}$) phosphors for UV excitable white light-emitting diodes. *J Lumin*, 2009, 129: 1682–1684
- 13 He H, Song X F, Fu R L, et al. Crystal structure and luminescence of $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ and its application in multi-phosphor converted white LEDs. *J Alloys Compd*, 2010, 493: 401–405
- 14 Huh Y D, Shim J H, Kim Y, et al. Optical properties of three-band white light emitting diodes. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: H57–H60
- 15 Kim J S, Kang J Y, Heon P E, 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. *Jpn J Appl Phys Part 1*, 2004, 43: 989–992
- 16 Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L, et al. Luminescence characteristics of Eu^{2+} activated Ca_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 and Ba_2SiO_4 phosphors for white LEDs. *Chin Phys B*, 2009, 18: 2068–2071
- 17 Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Emission color variation of $\text{M}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphor for light-emitting diode. *Solid State Commun*, 2005, 133: 187–190
- 18 Kim J S, Park Y H, Kim S M, et al. Temperature-dependent emission spectra of $\text{M}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) phosphors for green and greenish white LEDs. *Solid State Commun*, 2005, 133: 445–448
- 19 Menkara H, Summers C. Light emitting device having silicate fluorescent phosphor. US Patent, 6982045, 2006-01-03
- 20 Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, et al. A white light phosphor suitable for near ultraviolet excitation. *J Lumin*, 2007, 122-123: 955–957
- 21 He H, Fu L, Song X F, et al. White light-emitting $\text{Mg}_{0.1}\text{Sr}_{1.9}\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors. *J Lumin*, 2008, 128: 489–493
- 22 Li Y Z, Wang Y H, Wang Z F, et al. White-light $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}\text{:Eu}$ phosphor with bluish long afterglow via spontaneous reduction of Eu^{3+} . *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J271–J274
- 23 Wu Z C, Liu J, Hou W G, et al. A new single-host white-light-emitting $\text{BaSrMa}(\text{PO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ phosphor for white-light-emitting diodes. *J Alloys Compd*, 2010, 498: 139–142
- 24 孙晓园, 张家骅, 张霞, 等. 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. *发光学报*, 2005, 26: 404–406
- 25 徐叙瑗, 苏勉曾. *发光学与发光材料*. 北京: 化学工业出版社, 2004
- 26 Zhang X M, Seo H J. Photoluminescence properties of Ce^{3+} , Mn^{2+} co-doped $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$ phosphor. *Physica B*, 2010, 405: 2436–2439
- 27 Poort S H M, Blokpeol P W, Blasse G. Luminescence of Eu^{2+} in barium and strontium aluminate and gallate. *Chem Mater*, 1995, 7: 1547–1551
- 28 Poort S H M, Reijnhoudt H M, Van der Kuip H O T, et al. Luminescence of Eu^{2+} in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row. *J Alloys Compd*, 1996, 241: 75–81
- 29 姚光庆, 张亮, 苏勉曾. Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 在 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 中的光致发光研究. *高等学校化学学报*, 1997, 18: 1–5
- 30 Park K, Choi N, Kim J, et al. Temperature and excitation power-resistant white-light emission of the T-phase $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *Solid State Commun*, 2010, 150: 329–332
- 31 杨志平, 刘玉峰, 熊志军, 等. $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 单一基质白光荧光粉的发光性质. *硅酸盐学报*, 2006, 34: 1195–1198
- 32 李雪征, 王达健, 顾铁成, 等. 白光二极管用 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 基质发光材料的溶胶雾化-微波烧成与光谱性质. *发光学报*, 2008, 29: 989–995
- 33 毛智勇, 王达健, 马亮, 等. 近紫外光激发的 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 全色荧光材料的发光性质研究. *天津理工大学学报*, 2008, 24: 9–12

- 34 Kim H S, Jeon P E, Choi J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 2931–2933
- 35 Wang J, Wang D J, Li L, et al. Preparation of single host silicate phosphors for white LEDs and its photoluminescent properties. *Chin J Lumin*, 2006, 27: 463–468
- 36 Wang D J, Wang J L, Li L. Colour tuning of single host phosphors for white light by Al addition. *Chin Phys Lett*, 2006, 23: 2247–2250
- 37 Wang D J, Liu L Y. Green light-emitting phases induced by Al addition in full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for white-light-emitting diodes. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12: H179–H182
- 38 Liu Y H, Mao Z Y, Yu W H, et al. Green-light-emitting phase in $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ full-color phosphor for white-light-emitting diodes via addition of Si_3N_4 . *J Alloys Comp*, 2010, 193: 406–409
- 39 Kim J S, Jeon P E, Park Y H, et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 3696–3698
- 40 Lee S H, Park J H, Son S M, et al. White-light-emitting phosphor: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ and its related properties with blending. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 221916
- 41 Chang C K, Chen T M. White light generation under violet-blue excitation from tunable green-to-red emitting $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Mn}$ through energy transfer. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 161901
- 42 Choi N S, Park K W, Park B W, et al. $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ energy transfer in white-light-emitting T-phase $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *J Lumin*, 2010, 130: 560–566
- 43 Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, et al. A white light phosphor suitable for near ultraviolet excitation. *J Lumin*, 2007, 122–123: 955–957
- 44 Kim J S, Lim K T, Jeong Y S, et al. Full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for white-light-emitting diodes. *Solid State Commun*, 2005, 135: 21–24
- 45 Ma L, Wang D J, Mao Z Y, et al. Investigation of Eu-Mn energy transfer in $\text{A}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) for light-emitting diodes for plant cultivation. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 144101
- 46 Wang B L, Sun L Z, Ju H D, et al. Sol-gel synthesis of single-phase $\text{Ca}_5\text{MgSi}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for white-light emitting diodes. *Mater Lett*, 2009, 63: 1329–1331
- 47 Jim J S, Mho S W, Park Y H, et al. White-light-emitting Eu^{2+} and Mn^{2+} -codoped silicate phosphors synthesized through combustion process. *Solid State Commun*, 2005, 136: 504–507
- 48 Ding W J, Wang J, Liu Z M, et al. An intense green/yellow dual-chromatic calcium chlorosilicate phosphor $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ for yellow and white LED. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: J122–J127
- 49 杨志平, 刘玉峰, 王利伟, 等. 用于白光 LED 的单一基质白光荧光粉 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的发光性质. *物理学报*, 2007, 56: 546–550
- 50 杨志平, 李盼来, 王志军, 等. 白光 LED 用单一基质 $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 白色发光材料特性研究. *科学通报*, 2009, 54: 1855–1859
- 51 Shen C Y, Yang Y, Jin S Z. Synthesis and luminous characteristics of $\text{Ba}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for white LED. Light-emitting diode materials and devices II. In: Wang J, Lee C H, Wang H Z, eds. *Proceedings of the SPIE*, 2007, 6828: 682815
- 52 Won Y H, Jang H S, Im W B, et al. Tunable full-color-emitting $\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for application to warm white-light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 231909
- 53 Ye S, Liu Z S, Wang X T, et al. Emission properties of $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ in $\text{MA}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$). *J Lumin*, 2009, 129: 50–54
- 54 Shen C Y, Yang Y, Jin S Z, et al. Synthesis and luminous characteristics of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7:0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ phosphor for WLED. *Optik-Int J Light Electron Optics*, 2010, 121: 29–32
- 55 Ke W C, Lin C C, Liu R S, et al. Energy transfer and significant improvement moist stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ as a phosphor for white light-emitting diodes. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J307–J309
- 56 Guo C F, Luan L, Ding X, et al. Luminescent properties of $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, and Mn^{2+} as a potential phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. *Appl Phys A*, 2008, 91: 327–331
- 57 Yi L H, Zhou L Y, Gong F Z, et al. Preparation of $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor and its photoluminescent properties. *Mater Sci Eng B*, 2010, 172: 132–135
- 58 Hao Z D, Zhang J H, Zhang X, et al. Phase dependent photoluminescence and energy transfer in $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for white LEDs. *J Lumin*, 2008, 128: 941–944
- 59 Hao Z D, Zhang J H, Zhang X, et al. White light emitting diode by using $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *Appl Phys Lett*, 2006, 90: 261113
- 60 Yang W J, Chen T M. White-light generation and energy transfer in $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}, \text{Mn}$ phosphor for ultraviolet light-emitting diodes.

- Appl Phys Lett, 2006, 88: 101903
- 61 Guo C, Luan L, Ding X, et al. Luminescent properties of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ as a potential phosphor for UV-LED-based white LEDs. Appl Phys B, 2009, 95: 779–785
 - 62 Xiao F, Xue Y N, Ma Y Y, et al. $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6):\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$: A potential tunable blue-white-red phosphors for white light-emitting diodes. Physica B, 2010, 405: 891–895
 - 63 Yuan S L, Chen X L, Zhu C F, et al. $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ co-doped $(\text{Sr}, \text{Ba})_6\text{BP}_5\text{O}_{20}$ —A novel phosphor for white-LED. Opt Mater, 2007, 30: 192–194
 - 64 Li P L, Wang Z J, Yang Z P, et al. $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$: A potential single-phase white light-emitting phosphor for UV light emitting diodes. J Electrochem Soc, 2010, 157: H504–H509
 - 65 Lan Y W, Yi L D, Zhou L Y, et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{SrBPO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for light-emitting diodes. Physica B, 2010, 405: 3489–3491
 - 66 Song Y H, Jia G, Yang M, et al. $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$: A potential tunable yellow-to-white-emitting phosphor for ultraviolet light emitting diodes. Appl Phys Lett, 2009, 94: 091902
 - 67 Sivakumar V, Varadaraju V. $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ luminescence and $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ energy-transfer studies on $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$: A white light-emitting phosphor. J Electrochem Soc, 2009, 156: J179–J184
 - 68 Zhang X L, He H, Li Z S, et al. Photoluminescence studies on Eu^{2+} and Ce^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$. J Lumin, 2008, 128: 1876–1879
 - 69 He H, Fu R L, Cao Y G, et al. $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ energy transfer mechanism in the $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ phosphor. Opt Mater, 2010, 32: 632–636
 - 70 Chang C K, Chen T M. $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$: A potential single-phased white-emitting borate phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. Appl Phys Lett, 2007, 91: 081902
 - 71 Guo C F, Luan L, Frank G S, et al. White-emitting phosphor $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ for UV light-emitting diodes. J Electrochem Soc, 2009, 156: J125–J128
 - 72 Xiao F, Xue Y N, Zhang Q Y. $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$: A potential tunable yellow-white-blue-emitting phosphors for white-emitting diodes. Physica B, 2009, 404: 3743–3747
 - 73 郭宇竹, 余锡宾, 刘洁, 等. $\text{RE}(\text{RE}=\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+})$ 掺杂 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 荧光粉的发光性质在紫外白光 LED 中的应用. 上海师范大学学报, 2009, 38: 628–633
 - 74 Li P L, Wang Z J, Yang Z P, et al. A potential single-phased white-emitting $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LEDs. J Rare Earths, 2010, 28: 523–525
 - 75 Wang Z J, Li P L, Yang Z P, et al. Energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{2+} in LiSrBO_3 and its potential application in UV-LED-based white LEDs. Chin Phys Lett, 2009, 26: 117802
 - 76 Guo C F, Luan L, Xu Y, et al. White light-generation phosphor $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ for light-emitting diodes. J Electrochem Soc, 2008, 155: J310–J313
 - 77 Park K W, Lee J B, Kim T H, et al. White-light generation through $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ codoped and Eu^{2+} doped $\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.8-\delta}\text{SiO}_4$ T-phase phosphors. Proc SPIE, 2010, 7617: 76171L
 - 78 Wang B L, Sun L Z, Ju H D. Luminescence and energy transfer of white-light emitting $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. Solid State Commun, 2010, 150: 1460–1462
 - 79 Jiao H Y, Wang Y H. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$: A white-light phosphor suitable for white-light-emitting diodes. J Electrochem Soc, 2009, 156: J117–J120
 - 80 Pan W, Ning G L, Lin Y, et al. Sol-gel processed $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ codoped white emitting phosphors in $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. J Rare Earths, 2008, 26: 207–210
 - 81 Jiang Z Q, Wang Y H. Near-UV excitable white $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{GeO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor for light emitting diodes. Electrochem Solid-State Lett, 2010, 13: J68–J70
 - 82 Wei R P, Ju Z H, Ma J X, et al. A novel white afterglow phosphorscent phosphor $\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$. J Alloys Comp, 2009, 486: L17–L20
 - 83 罗治涛, 王育华, 李叶洲. 新型全色发光材料 $\text{NaCaPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 制备及发光性能. 高等学校化学学报, 2010, 31: 26–29
 - 84 Liu B, Kong L J, Shi C S. White-light long-lasting phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$. J Lumin, 2007, 122–123: 121–124
 - 85 Chen Y H, Cheng X R, Liu M, et al. Comparison study of the luminescent properties of the white-light long afterglow phosphors: $\text{Ca}_x\text{MgSi}_2\text{O}_{5+x}:\text{Dy}^{3+}$ ($x=1, 2, 3$). J Lumin, 2009, 129: 531–535
 - 86 Fang Y, Zhuang W D, Hu Y S, et al. Luminescent properties of Dy^{3+} ion in $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2$. J Alloys Comp, 2008, 455: 420–423
 - 87 王桂美, 施伟梅, 江晓芬, 等. 近紫外激发单一白光荧光粉 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{GeO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及其发光特性. 福州大学学报, 2010, 38: 442–445
 - 88 于文惠, 王达健, 顾铁成, 等. 镉激活铝酸锶单基质白光磷光体的发光性质. 天津理工大学学报, 2008, 24: 13–16

- 89 Han G C, Wang Y H, Wu C F, et al. Hydrothermal synthesis and vacuum ultraviolet-excited luminescence properties of novel Dy³⁺-doped LaPO₄ white light phosphors. *Mater Res Bull*, 2009, 44: 2255–2257
- 90 王志军, 李盼来, 王刚, 等. Ca₂SiO₄:Dy³⁺材料的制备及其发光特性. *物理学报*, 2008, 27: 4575–4579
- 91 李盼来, 杨志平, 王志军, 等. Sr₂SiO₄:Dy³⁺材料制备及发光特性. *高等学校化学学报*, 2008, 29: 457–460
- 92 Li P L, Yang Z P, Wang Z J, et al. White-light-emitting diodes of UV-based Sr₃Y₂(BO₃)₄:Dy³⁺ and luminescent properties. *Mater Lett*, 2008, 62: 1455–1457
- 93 王志军, 李盼来, 杨志平, 等. Dy³⁺激活的 LiCaBO₃ 材料发光特性研究. *无机材料学报*, 2009, 24: 1069–1072
- 94 Meng J X, Yang C T, Chen Q Q. Photoluminescence characterization of Ce³⁺ and Dy³⁺ doped Li₂CaGeO₄ phosphors. *J Lumin*, 2010, 130: 1320–1323
- 95 Liang C H, Qi X D, Chang Y S. Color tone tuning by partial Sr²⁺ substitution of Ba²⁺ in the white phosphors Ba_{1-y}Sr_yLa_{2-x}Dy_xZnO₅ (x=0.01–0.2, y=0–0.65). *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J169–J174
- 96 Gong Y, Wang Y H, Li Y Q, et al. Ce³⁺, Dy³⁺ co-doped white-light long-lasting phosphor: Sr₂Al₂SiO₇ through energy transfer. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J208–J211
- 97 Bandi V R, Nien Y T, Chen I G. Enhancement of white light emission from novel Ca₃Y₂Si₃O₁₂:Dy³⁺ phosphors with Ce³⁺ ion codoping. *J Appl Phys*, 2010, 108: 023111
- 98 Liu X M, Lin C K, Lin J. White light emission from Eu³⁺ in CaIn₂O₄ host lattices. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 081904
- 99 Liang C H, Chang Y C, Chang Y S. Synthesis and photoluminescence characteristics of color-tunable BaY₂ZnO₅:Eu³⁺ phosphors. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 211902
- 100 严小松, 李万万, 刘霖, 等. 一种适用于近紫外光 LED 激发的单一相白光发光粉. *发光学报*, 2010, 31: 39–43
- 101 Zhang L, Zhou X M, Zeng H H, et al. White-light long-lasting phosphor Sr₂SiO₄:Pr³⁺. *Mater Lett*, 2008, 62: 2539–2541
- 102 Ma W B, Shi Z P, Wang R. Luminescence properties of full-color single-phased phosphors for white LEDs. *J Alloys Comp*, 2010, 503: 118–121
- 103 Yang W J, Chen T M. Ce³⁺/Eu²⁺ codoped Ba₂ZnS₃: A blue radiation-converting phosphor for white light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 171908
- 104 Xu X H, Wang Y H, Gong Y, et al. CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺,Sr²⁺: A white-light phosphor with yellow-green long afterglow. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12: J44–J46
- 105 胡晓云, 樊君, 张德恺, 等. Eu,Dy 共掺 SiO₂ 单一基质三基色白光发光材料. *科学通报*, 2008, 53: 2460–2464
- 106 Song X F, Fu R L, Agathopoulos S, et al. Luminescence and energy-transfer mechanism in SrSi₂O₂N₂:Ce³⁺, Eu²⁺ phosphors for white LEDs. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: J34–J38

Research progress in single host white light emitting phosphor for white LEDs

LI PanLai, WANG Ying & GUO QingLin

College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

White LEDs are regarded as a new style solid lamp-house, and have a large application foreground in the illumination and display region. The research progress of the single host white light emitting phosphor for white LEDs is briefly reviewed. The emphases contents focus on the Eu²⁺, Eu²⁺/Mn²⁺, Eu²⁺/Ce³⁺ or Ce³⁺/Mn²⁺ activated system, such as silicate, chloroillate, borate and chloroaluminate, and so on. Moreover, the application research actuality and development foreground of these phosphors are analyzed.

white LED, single host, white light emitting phosphor

doi: 10.1360/972010-1038