

白色发光二极管用荧光粉研究进展 (II)

——近紫外光发射半导体芯片激发的荧光粉 (续) 与器件研究*

徐修冬, 许贵真, 吴占超, 汪正良, 龚孟濂

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 综述了近三年来半导体白色发光二极管 (WLED) 用荧光粉的研究进展。文章主要从蓝光芯片激发和近紫外光芯片激发的角度分别介绍了红粉、绿粉、黄粉、蓝粉以及单基质白色荧光粉的研究概况, 对性能较好的荧光粉作了重点推介, 同时也综述了 WLED 器件的最新进展。指出了目前该领域存在的问题并对其发展趋势作了简要展望。

关键词: 白光 LED; 固态发光; 荧光粉; 综述

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 06-0125-06

1 适用于近紫外光发射半导体芯片的荧光粉

1.1 红 粉

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 是一种使用得非常广泛的荧光灯用红粉, 有人试图将它应用于 WLED 领域。在近紫外光激发下 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 发射红光, 只是效率太低。共掺 B^{3+} 后, 发光提高近一倍^[1]。Park^[2] 报道, 使用 (摩尔分数 2.08% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.43\% \text{H}_3\text{BQ}$) 作助熔剂制备 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, B^{3+} , 发光强度提高至 6.4 倍, 增强了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的红光发射。人们也在开发一些新的红粉, 研究得最多的是白钨矿结构钼 (钨) 酸盐体系。主要研究的基质是 $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2\text{:Eu}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Y, La, Eu}$), $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Eu}^{3+}$ 这 3 种。Neera^[3] 发现, $\text{NaY}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{WO}_4)_{1.25}(\text{MoO}_4)_{0.75}$ 在 393 nm 光激发下发射 615 nm 红光, 发光强度是 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:0.04Eu}^{3+}, 0.3\text{Sm}^{3+}$ 的 7.28 倍, 远远超出了传统红粉的发光。然而, 该体系为 Eu^{3+} 的线状激发谱非常窄, 在 400 nm 光激发下其发光强度就大大减弱, 只有 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:0.04Eu}^{3+}, 0.3\text{Sm}^{3+}$ 的 24%, 这就使得该粉的应用受到很大的限制。基于此, 我们进行了一系列的研究, 发现共掺 Sm^{3+} ^[4], 调制基质阳离子^[5] 或者调制基质阴离子^[6] 以改变发光中心所处的晶体场强度, 均能拓宽 400 nm 附近的激发带。该体系中 Eu^{3+} 不存在浓度猝灭^[4], 而共掺 B^{3+} 则能提高样品发射强度^[7]。其中, 制得的 $\text{NaEu}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}(\text{MoO}_4)_2$ 发光强度

(图 1 中 a)^[4] 是文献 [3] 报道最高值 (图 1 中 f) 的 2.4 倍; 色坐标 (0.66, 0.34), 是非常纯正的红光。图 2 为 ($\text{Li}_{0.333}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.333}$) $\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ (简称 INKEM) 与 400 nm InGaN 芯片组装的 LED 在 20 mA 正向偏流下的发射光谱图^[5]。

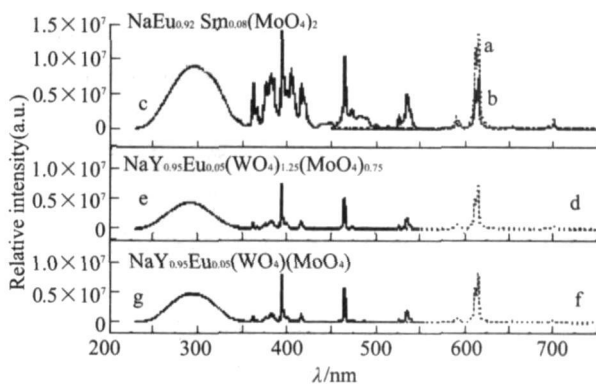


图 1 $\text{NaEu}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}(\text{MoO}_4)_2$ 的激发与发射谱^[4] 及其与文献 [3] (f) 的对比
Fig. 1 Excitation and emission spectra of $\text{NaEu}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}(\text{MoO}_4)_2$ ^[4] and a comparison with that of reference [3] (f)

Hu^[8] 制备了 $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 。在 394 nm 光激发下发射 616 nm 红光, 其强度是传统硫化物红粉的 5 倍。共掺 Li^+ , Na^+ 或 K^+ 以实现电荷补偿^[9-10], 发光强度可提高至以前的 3 倍。

$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Eu}^{3+}$ 体系也观察到了很好的红光发射^[11-12]。 $\text{A}_2\text{BQ:Eu}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Zn, Ca, Sr}$; $\text{B}=\text{Si, Sn}$), $\text{CaAl}_2\text{O}_9\text{:Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ ^[13] 和 ($\text{Na}_{0.92}$

* 收稿日期: 2007-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50672136)

作者简介: 徐修冬 (1979 年生) 男, 硕士生; 通讯联系人: 龚孟濂, E-mail: cesm@mail.sysu.edu.cn

$(\text{Li}_{0.08})(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{TiO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 体系^[14] 等亦观察到了红光发射。其中 $(\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.08})(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{TiO}_4: \text{Eu}^{3+}$ 体系发光强度是 $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ 的 6 倍。

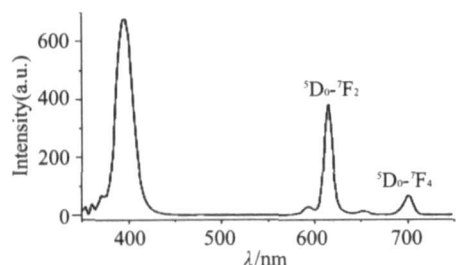


图 2 $(\text{Li}_{0.333}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.333})\text{Eu}(\text{MO}_4)_2$ 与 400 nm 发射 IrGaN 芯片组装的 LED 在 20 mA 正向偏流下的发射光谱图^[15]

Fig. 2 Emission spectrum of IrGaN-

$(\text{Li}_{0.333}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.333})\text{Eu}(\text{MO}_4)_2$ LED under 20 mA bias^[15]

目前用于 pcWLED 的荧光粉几乎都是无机化合物。我们在研究稀土有机配合物发光的过程中,发现部分配合物在 380~450 nm 范围存在强而宽的激发带,而且热稳定性高达 300℃ 以上。我们用一种镧 (III) 有机配合物,与 ~400 nm IrGaN 芯片结合,制成了发出强红光的 LED^[15];把红色发光的镧 (III) 有机配合物与发蓝光、绿光的无机荧光粉和 ~400 nm IrGaN 芯片结合,制成了 WLED^[16]。这是 WLED 荧光粉新的研究领域。

1.2 黄粉

目前在氮氧化物体系、氯硅酸盐体系等均观察到了近紫外光激发黄光发射。Xie 等^[17] 制备了 $\text{Ca}_\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{3+}$ 荧光粉。如图 3 所示,样品在近紫外光的激发下发射 590 nm 黄光。该荧光粉的制备条件较为苛刻,在 10 atm N_2 气氛中 1800℃ 烧 2 h。这对该粉的使用是一种限制。Liu^[18] 和 Ding^[19] 报道了两种氯硅酸盐体系黄粉。与氮氧化物体系相比,其制备条件则温和得多,~1000℃ 还原气氛中烧数小时即得。高温相 $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2: \text{Eu}^{3+}$ 在近紫外光的激发下发射 572 nm 黄光^[18]。Ding 等^[19] 制得的 $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2: \text{Eu}^{3+}$ 在 395 nm 光激发下发射 585 nm 黄光,半峰宽达 172 nm。如图 4 所示。与 395 nm 的 IrGaN 芯片组装,得橙色发光二极管,色坐标 (0.486 0.446)。封装后发射峰红移到了 616 nm。作者推测这是荧光粉与封装材料发生了相互作用的缘故。氮化物体系^[20]、正硅酸盐体系^[21] 等亦观察到了黄绿光发射。

2 单一基质白光荧光粉

除了以上介绍的单色荧光粉外,还有一种荧光

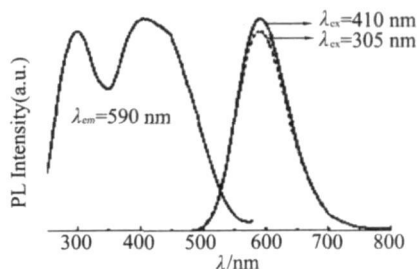


图 3 $\text{Ca}_\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{3+}$ 的激发与发射谱图^[17]

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $\text{Ca}_\alpha\text{-SiAlON:Eu}^{3+}$ ^[17]

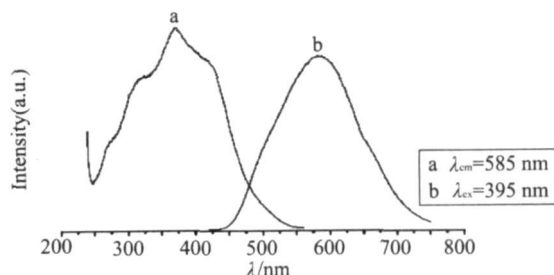


图 4 $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2: \text{Eu}^{3+}$ 的激发与发射光谱图^[19]

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2: \text{Eu}^{3+}$ ^[19]

粉,在光激发下能直接发射白光。Kim 等^[22-25] 合成了一系列的 $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$)。该体系中 M 有三种格位,12 配位的 M (I) 和 10 配位的 M (II, III)。Eu³⁺ 取代 M (I) 位时发射蓝光,取代 M (II, III) 位时发射绿光, Mn²⁺ 取代 M (I, II, III) 位发射红光。M = Ba 时在 375 nm 光激发下发射 442 nm 蓝光、505 nm 绿光和 620 nm 红光,组合得到白光^[22]。当 M = Sr 时在 ~400 nm 处激发谱增宽,发射红移,如图 5 所示^[23]。通过调整样品 Eu³⁺ 与 Mn²⁺ 浓度可以改变发射光的色温与显色指数^[23-25],最佳可以达到 CCT=3600 K, CRI=95。而且色坐标对电流稳定,远远优于 YAG:Ce³⁺-IrGaN 体系的发光。掺部分 Al³⁺ 后蓝光发射减弱,绿光发射增强,也可以用来调节样品的发光^[26]。孙晓园等^[27] 开发了另一种单一基质白光荧光粉 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_7: \text{Eu}^{3+}$ 。在 250~450 nm 光激发下发射 470 nm 蓝光与 570 nm 黄光。该样品黄光发射峰很宽,一直延伸到 700 nm。因此可以得到性能良好的白光发射。与 400 nm 芯片组合成 LED 后色坐标 (0.33 0.34),色温 5664 K,显色指数 85,亮度 8100 cd/m²,如图 6 所示^[27]。

调整样品 SiO_2 含量可以调制发光^[28]。2 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot x\text{SiO}_2: \text{Eu}^{3+}$ 中, x 由 1.2 降到 0.8,黄光发射增强,蓝光发射不变。与 400 nm 芯片组合后得到的 WLED 在 20 mA 电流激发下发射白光,色坐

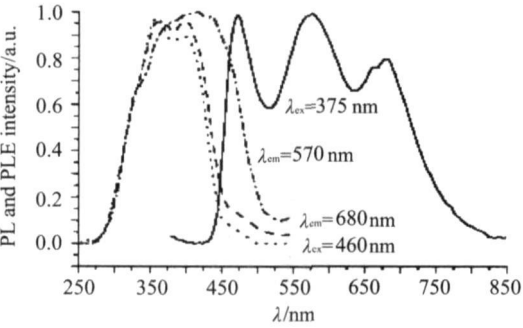


图 5 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的激发与发射光谱^[20]
Fig 5 Excitation and emission spectra of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[20]

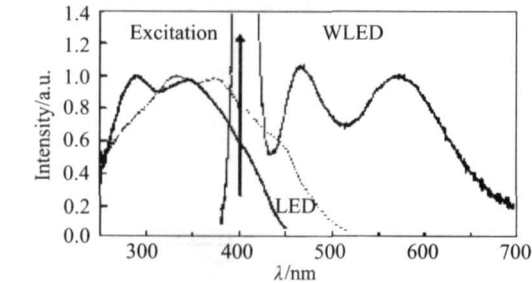


图 6 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5: \text{Eu}^{2+}$ 的激发谱及其与 400 nm 芯片组装得 WLED 的发光光谱图^[27]
Fig 6 Excitation spectra of $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5: \text{Eu}^{2+}$ and the emission spectrum of the WLED with 400-nm chip and $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5: \text{Eu}^{2+}$ ^[27]

标 (0.33, 0.34), 显色指数 85, 只是流明效率比较低, 仅有 6 lm/w。尽管如此, 这仍是一个很好的、值得重视的发展趋势, 毕竟使用单一荧光粉在 WLED 的制备工艺和发光的稳定性方面优势很大。另外, 在 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[29], $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[30], $\text{Ca}_3\text{NaMg}_5\text{V}_3\text{O}_{22}: \text{Eu}^{2+}$ ^[31], $\text{SrZr}_2(\text{PO}_4)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[32], $\text{Na}_3\text{Y}_{0.915}\text{Ti}_{0.02}\text{Th}_{0.04}\text{Eu}_{0.025}\text{Si}_3\text{O}_9$ ^[33] 和 $2\text{MO} \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 等体系^① 亦观察到了白光发射。

3 pc-WLED 器件制备与性能研究的进展

除了对 WLED 用荧光粉作了许多研究外, 也有很多研究者将荧光粉与芯片结合制成 WLED 器件, 从改善器件结构方面提高其性能^[34-37], 见表 2。可以看出, 目前 WLED 的制作主要还是集中在蓝光芯片结合 YAG: Ce^{3+} , 最高流明效率已达 138 lm/w (表 1, 编号 12), 主要是在器件结构上进行

了改进, 减少了器件内的光损耗, 只是显色指数还比较低, 仅 69.2。共掺红粉后显色指数大大改进, 最高可达 92.2 (编号 11), 此时却降低了流明效率, 只达到 15 lm/w。色温方面, 刘行仁等^[38] 制得了 2 700~8 000 K 照明全色温范围的 WLED (编号 9, 10), 覆盖了日光色到暖白色整个区域, 同时显色指数都在 80 以上, 超过了普通荧光灯; 光效也均在 43.3 lm/w 以上, 最高达 62.3 lm/w, 是国内报道的很好的结果。图 7 为光效 62.3 lm/w, 色温 4 019 K 的白光 LED 在 20 mA 正向偏流下的发射光谱^[38-39]。

但是, 蓝光芯片性能不稳定, 当驱动电流增大时, 发射峰位置蓝移; 同时蓝光发射强度的增加速度快于黄光, 导致整体发射的白光性能不稳定, 显色指数下降, 甚至偏离白光区域。近紫外芯片对电流则要稳定的多, 以此制作 WLED, 许多学者也进行了尝试。综合使用多种荧光粉, 显色指数最高可达 97 (编号 4), 完全满足照明要求; 色温 3 000 K 是很好的暖白色, 接近白炽灯; 流明效率也达到了 23 lm/w, 超过了白炽灯。如果制得更高效率的近紫外芯片, 结果会更好。这是今后几年主要的努力方向之一。另外, 使用单一荧光粉与近紫外芯片组合得到白光也是一个很好的发展途径。

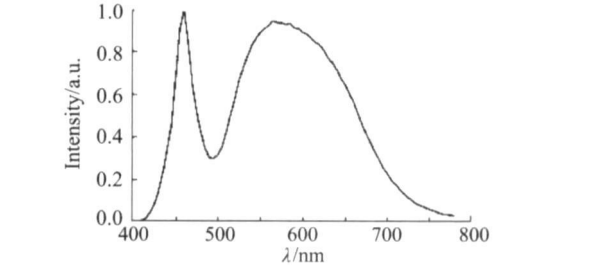


图 7 460 nm 蓝光芯片与 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{CaSi}_2\text{Eu}^{2+}$ 组成的 WLED 在 20 mA 正向偏流下的发射光谱图^[38]
Fig 7 Emission spectrum of the WLED with a blue chip- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ - $\text{CaSi}_2\text{Eu}^{2+}$ under 20 mA bias^[38]

Fig 7 Emission spectrum of the WLED with a blue chip- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ - $\text{CaSi}_2\text{Eu}^{2+}$ under 20 mA bias^[38]

4 问题与展望

4.1 存在的问题

尽管目前 WLED 在流明效率、显色指数、色温、色坐标等单项参数上都能取得很好的结果, 但是, 却未能制备出各项性能都令人满意的器件, 主要原因在于: ①芯片自身的光损耗很大, 导致流明效率不高, 芯片的结构需要优化, 尤其是与 GaN 接触的材料的选择, 折光率与透光性一定要匹配; ②高效率的芯片生产技术主要掌握在少数几个国家

① YUAN S L, CHEN X L, ZHUC 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

手中，其他国家较难得到，而没有高效的芯片，很难制得高效的 WLED；③涂管工艺需要优化，封装材料需要改善；④在近紫外和蓝光区域，激发光谱很宽且可见光发射很强的荧光粉较少，不同体系荧光粉间兼容性不够；⑤荧光粉主要还是通过高温固相法合成，粒径分布一般较宽，不利于涂管；⑥目前使用的红粉主要还是低效率的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{2+}$ 和稳定性欠佳的硫化物，最新研发的红粉尚未用于产业化 LED 涂管。

4.2 展 望

总的说来，WLED 领域近两三年取得了巨大的进步，研制开发出了一些新的荧光粉；部分先前开发出的荧光粉性能也得到了改进。

以前急缺的红光发射荧光粉，目前已涌现出多

个体系，其中氮（氧）化物和钼（钨）酸盐体系是很有发展前景的红粉。WLED 的性能也大大的提高，流明效率可达 138 lm/w，显色指数可达 97，色温可覆盖日光色到暖白色整个区域。制备高效率的芯片和高性能的荧光粉仍是获得良好白光 LED 的关键因素；另外，荧光粉的涂覆工艺也很重要。

随着国家“半导体照明工程”的实施，WLED 的研究与半导体照明产业蓬勃兴起。2006 年 8 月，我国廊坊清华科技园建成首条 WLED 生产线，批量生产的 WLED 的平均发光效率为 59 lm/w（源自清华大学新闻网）。这是 WLED 由实验室走向产业界的一件振奋人心的大事。半导体照明前景广阔，白光 LED 将照亮整个世界。

表 1 pcWLED 器件组成及相关性能参数
Tab 1 The configurations and performances of pcWLEDs

编号	芯片 λ/nm	荧光粉	性能参数（20 mA 正向电流下）	参考文献
1	400	蓝粉 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}^{2+}$ 黄粉 $(\text{Y:Gd})_3(\text{Al:Ga})_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$	CCT= 5 800 K CRI= 5.3~26.1 lm/w	[34]
2	460	黄粉 $(\text{Y:Gd})_3(\text{Al:Ga})_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$	CCT= 5 900 K CRI= 84.9~24.6 lm/w	
3	400	蓝粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ 绿粉 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}^{2+}$ 红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{2+}$ 红粉 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{2+}$	CCT= 5 900 K CRI= 75~10 lm/w	[35]
4	405	橙粉 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 绿粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ 蓝粉 $(\text{Ca:Sr:Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl:Eu}^{2+}$	CCT= 3 000 K CRI= 97（0.441~0.410），23 lm/w	[36]
5	460	黄粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$	CCT= 5 470 K（0.333~0.346） CRI= 61.4 lm/w	[37]
6	460	黄粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ 红粉 CaS:Eu^{2+}	CCT= 4 670 K CRI= 87.7（0.355~0.361），28.3 lm/w	[37]
7	460	黄粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$	CCT= 2 810 K CRI= 72.5（0.451~0.408），23.1 lm/w	[37]
8	460	黄粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ 红粉 SrS:Eu^{2+}	CCT= 2 830 K CRI= 87.5（0.449~0.408），18.9 lm/w	[37]
9	~460	黄粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ 红粉 CaS:Eu^{2+}	CCT= 4 019 K CRI= 82（0.3810~0.3815），62.3 lm/w	[38—39]
10	~460	黄粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ 红粉 CaS:Eu^{2+}	CCT= 2 627 K CRI= 85（0.4596~0.4008），43.3 lm/w	
11	460	绿粉 $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Eu}^{2+}$ 红粉 $(\text{Ca:Sr})_2\text{S:Eu}^{2+}$	CCT= 5 937 K CRI= 92.2（0.3236~0.3242），15 lm/w	[40]
12	450	黄粉 YAG:Ce^{3+}	CCT= 5 450 K CRI= 69.2（0.33~0.36），138 lm/w	[41]
13	400	$\text{Sr}_2\text{MgSiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ （蓝+黄）	CCT= 5 664 K CRI= 85（0.33~0.34），8100 cd/m ²	[27]

参考文献:

- [1] CHIL S, LIU R S, LEE B J. Synthesis of $Y_2O_3: Eu^{2+}, Bi^{3+}$ red Phosphor by homogeneous coprecipitation and their photoluminescence behaviors [J]. J Electrochem Soc, 2005, 150(8): B3—B8.
- [2] PARK W J, YOON S G, YOON D H. Photoluminescence properties of Y_2O_3 co-doped with Eu and Bi compounds as red emitting phosphor for white LED [J]. J Electrochem, 2006, 17: 41—44.
- [3] NEERAJ S, KIJMA N, CHEETHAM A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system $NaM(WO_4)_{2-x}(MoO_4)_x: Eu^{2+}$ ($M = Gd, Y, Bi$) [J]. Chem Phys Lett, 2004, 387: 2—6.
- [4] WANG Z L, LIANG H B, GONG M L, et al. A potential red-emitting phosphor for LED solid-state lighting [J]. Electrochem Solid-state Lett, 2005, 8(4): H33—H35.
- [5] WANG Z L, LIANG H B, ZHOU L Y, et al. Luminescence of $(Li_{0.33}Na_{0.34}K_{0.33})Eu(MoO_4)_2$ and its application in near UV InGaN-based light emitting diode [J]. Chem Phys Lett, 2005, 412: 313—316.
- [6] WANG Z L, LIANG H B, WANG J, et al. Red-light emitting diodes fabricated by near ultraviolet InGaN chips with molybdate phosphors [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 1—3.
- [7] WANG Z L, LIANG H B, GONG M L, et al. Novel red phosphor of Bi^{3+}, Sm^{3+} co-activated $NaEu(MoO_4)_2$ [J]. Opt Mater, 2007, 29(7): 896—900.
- [8] HU Y S, ZHUANG W D, YE H Q, et al. A novel red phosphor for white light emitting diodes [J]. J Alloys Compd, 2005, 390: 226—229.
- [9] WANG J G, JING X P, YAN C H, et al. $Ca_{1-2x}Eu_xLi_2MgO_4$: a novel red phosphor for solid-state lighting based on a GaN LED [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(3): G186—G188.
- [10] LIY Q, STEEN J E, KREVEL J W, et al. Luminescence properties of red-emitting $M_2SiN_8: Eu^{2+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) LED conversion phosphors [J]. J Alloys Compd, 2006, 417(1—2): 273—279.
- [11] LU J, LIAN H Z, SHI C S. Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system $CaMoO_4: Eu^{2+}$ [J]. Opt Mater, 2007, 29(12): 1591—1594.
- [12] ZHAO X X, WANG X J, CHEN B J, et al. Luminescent properties of Eu^{2+} doped $\alpha-Gd_2(MoO_4)_3: Eu^{2+}$ phosphor for white light emitting diodes [J]. Opt Mater, 2007, 29(12): 1680—1684.
- [13] WANG X X, WANG J, SHI J X, et al. Intense red-emitting phosphors for LED solid-state lighting [J]. Opt Mater Res Bull, 2007, 42(9): 1669—1673.
- [14] SOHN K S, PARK D H, CHO S H, et al. Computational evolutionary optimization of red phosphor for use in tri-color white LEDs [J]. Chem Mater, 2006, 18: 1768—1772.
- [15] XIANG N J, IEUNG L M, SO S K, et al. Red InGaN-based light emitting diodes with a novel europium (III) tetrabasic complex as mono-phosphor [J]. Mater Lett, 2006, 60(23): 2909—2913.
- [16] LEE K M, CHEAH K W, AN B L, et al. Emission characteristics of inorganic/organic hybrid white light phosphor [J]. Appl Phys A: Mater Sci & Proc, 2005, 80(2): 337—339.
- [17] XIE J R, HIRASAKI N, MIYOMOTO M, et al. Optical properties of Eu^{2+} in $\alpha-SiAlON$ [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 12027—12031.
- [18] LU J, LIAN H Z, SHI C S, et al. Eu^{2+} -doped high-temperature phase $Ca_3SO_4Cl_2$: a yellow phosphor for white light emitting diode [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(11): G880—G884.
- [19] DING W J, WANG J, ZHANG M, et al. A novel phosphor of Eu^{2+} -activated calcium chlorosilicate for white light emitting diodes [J]. J Solid State Chem, 2006, 179: 3582—3585.
- [20] LIY Q, DELSING A C A W, IJH G D, et al. Luminescence properties of Eu^{2+} activated alkaline earth silico oxynitride $MSi_2O_{2-\delta}N_{2+2/3\delta}$ ($M = Ca, Sr, Ba$): a promising class of novel LED conversion phosphors [J]. Chem Mater, 2005, 17: 3242—3248.
- [21] JANG H S, JEON D Y. Yellow-emitting $Sr_3SO_5: Ce^{3+}, Li^{+}$ phosphor for white light emitting diodes and yellow light emitting diodes [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90: 041906—1—3.
- [22] KM J S, JEON P E, CHOI J C, et al. Warm-white light emitting diode utilizing a single-phase full-color $Ba_3MgSi_2O_8: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ phosphor [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84: 2931—2933.
- [23] KM J S, JEON P E, PARK Y H, et al. Color tunability and stability of silicate phosphor for UV-pumped white LEDs [J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(2): H29—H32.
- [24] KM J S, JEON P E, PARK Y H, et al. White light generation through ultraviolet emitting diode and white emitting phosphor [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(17): 3696—3698.
- [25] KM J S, LM K T, JEONG Y S, et al. Full-color $Ba_3MgSi_2O_8: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ phosphors for white light emitting diodes [J]. Solid State Comm, 2005, 135: 21—24.
- [26] WANG J L, WANG D J, LI L, et al. Preparation of single host silicate phosphors for white LEDs and its photoluminescent properties [J]. Chin J Lum, 2006, 27:

- (4): 463—468
- [27] 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 [J]. 发光学报, 2005, 26(3): 404—406
- [28] SUN X Y, ZHANG J H, ZHANG X, et al. A white light phosphor suitable for near ultraviolet excitation [J]. J Lum in 2007, 122—123, 955—957.
- [29] WANG W J, YANG L Y, CHEN T M, et al. Luminescence and energy transfer of Eu³⁺ and Mn²⁺ coactivated CaAl₂Si₂O₈ as a potential phosphor for white- light UV-LED [J]. Chem Mater 2005, 17: 3883—3888
- [30] 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 Ca₂SiO₃C₂: Eu³⁺, Mn²⁺ 的发光性质 [J]. 物理学报, 2007, 56(1): 546—550
- [31] SETILUR A A, COMANZO H A, SRIVASTAVA A M, et al. Spectroscopic evaluation of a white light phosphor for UV-LEDs—Ca₂NaMg₂V₃O₁₂: Eu³⁺ [J]. J Electrochem Soc 2005, 152(12): H205—H208
- [32] YANG W J, CHEN T M. White light generation and energy transfer in SrZn₂(PO₄)₂: Eu, Mn phosphor for ultraviolet light emitting diodes [J]. Appl Phys Lett 2006, 88: 101903—1—3
- [33] ANANIAS D, CARLOS L D, ROCHS J. Unusual full color phosphors: Na₃LnSi₃O₉ [J]. Opt Mater 2006, 28: 582—586
- [34] NARUKAWA Y, NIKI, I, ZUNO K, et al. Phosphor conversion white light emitting diode using IrGaN near ultraviolet chip [J]. Jpn J Appl Phys 2002, 41: L371—L373
- [35] SHEU J K, CHANG S J, KUO C H, et al. White light emission from near UV IrGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors [J]. IEEE Photonics Tech Lett 15(1): 18—20
- [36] RADKOV E, SETILUR A, BROWN Z, et al. High CRI phosphor blends for near UV LED lamps [J]. Proc SPIE 2004, 5530: 260—265
- [37] NIKI, I, NARUKAWA Y, MORITA D, et al. White LEDs for solid state lighting [J]. Proc SPIE 2004, 5187: 1—9
- [38] 刘行仁, 郭光华, 林振宇, 等. 相关色温 8000~4000 K 的白光 LED 的发射光谱和色品质特性 [J]. 中国照明电器, 2004, 7: 1—4
- [39] 刘行仁, 郭光华. 低色温 (3450~2700 K) 白光 LED 的发射光谱和色品质特性 [J]. 照明工程学报, 2005, 15(1): 42—45
- [40] WU H, ZHANG X M, GUO C F, et al. Three-band white light from IrGaN-based blue LED chip precoated with green/red phosphors [J]. IEEE Photonics Tech Lett 2005, 17(6): 1160—1162
- [41] NARUKAWA Y, NARITA J, SAKAMOTO T, et al. Ultra-high efficiency white light emitting diodes [J]. Jpn J Appl Phys Part 2, Lett Express Lett 2006, 45(37—41): L1084—L1086

Research Progress on Phosphors for White Light Emitting Diodes

XU Xiu-dong, XU Gui-qin, WU Zhan-chao, WANG Zheng-liang, GONG Meng-jian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: This paper reports the new research progress on phosphors for white light emitting diodes (WLEDs) over the world in recent years. Red, green, yellow, blue emitting phosphors and white light emitting phosphors in single matrix excited by blue and near ultraviolet light emitting semiconductive chips are introduced. Especially, the phosphors with high luminous efficiency, high color rendering index (CRI), low color correlating temperature (CCT) or good color coordinates are emphasized. The progress of WLED performances is also presented. While the problems existing in this field are also pointed out and a brief prospect of WLEDs is made.

Key words: white light emitting diodes; solid-state lighting; phosphor; review