

白色发光二极管用荧光粉研究进展 (I)

——蓝光或近紫外光发射半导体芯片激发的荧光粉 *

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。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) 05-0124-05

半导体白色发光二极管 (white light emitting diodes WLED) 是近十多年发展起来的一种新型固态照明器件。与传统的白炽灯、荧光灯和紧凑型节能灯相比, WLED 具有效率高、寿命长、体积小、响应快速、无污染、节能等优点, 被称为 “ 第四代照明光源 ”。各国纷纷投入巨资研究, 发展产业。

按产生白光的途径, WLED 可分为下面 3 类: ① 荧光转换型 (phosphor converted WLED pcWLED): 在低压直流电 (~3 V) 的激发下, 半导体芯片发射蓝光 (~460 nm) 或近紫外光 (~395 nm), 激发涂布在它上面的荧光粉发出更长波长的可见光, 并组成白光; ② 多芯片组合型: 多个半导体芯片分别发射红、绿、蓝光, 并组合成白光; ③ 单芯片多量子阱型: 同一半导体芯片发射多种颜色的可见光并组合成白光。目前和今后一段时期, pcWLED 都是市场上占主导地位的产品。

按半导体芯片激发源划分, pcWLED 实现白光方式如表 1 所示。

关于 pcWLED 用荧光粉的研究, 国内曾有一些报道 [1-3]。这些报道有的是介绍自己课题组取得的进展, 有的是 2005 年以前的研究状况。本文将主要介绍国内、外最近 3 年来 WLEDs 用荧光粉研究的最新进展, 其中包括了本研究组的一些研究成果。

表 1 pcWLED 的结构与实现白光方式
Tab. 1 The configurations of WLED and the paths for producing white light emitting

pcWLEDs 的结构		实现白光方式
激发源	荧光粉	
蓝光发射	黄粉	蓝光 + 黄光
半导体芯片	绿粉 + 红粉	蓝光 + 绿光 + 红光
近紫外光发射	蓝粉 + 黄粉	蓝光 + 黄光
半导体芯片	蓝粉 + 绿粉 + 红粉	蓝光 + 绿光 + 红光

1 适用于蓝光发射半导体芯片激发的荧光粉

1.1 黄粉

蓝光与黄光组合能够形成白光, 因此能被蓝光激发而发射黄光的荧光粉 (简称黄粉, 以下同) 有着简单、实用的优势。目前商业用黄粉主要是 YAG: Ce³⁺, 通常以高温固相法在还原气氛中 1 600 °C 下烧结制得, 样品在芯片 ~460 nm 光激发下发射中心位于约 ~540 nm 的宽带黄绿光。这种方法得到的白光缺乏红区发射, 因此显色指数 (color rendering index CRI) 偏低。通过掺杂其它稀土离子可以改善红区发射。研究表明 [4-7]: Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ 中以 Tb³⁺ 或 Gd³⁺ 取代 Y³⁺ 时, 发射红移, 掺杂量增加, 发射强度减弱。Pan 等 [7] 观察到 Ce³⁺ 的掺杂量在 1% ~ 15% 之间增加时, 发射红移的现象。也可以通过掺杂红光发射中心, 如 Eu³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺ 等产生红光发射。这些方法都能有效地改善显色指数。Jang 等 [8] 研究表明, 当掺杂 0.8 的 Tb³⁺ 时, Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ 与 InGaN 芯片组装成的 WLED 其显色指数由 71 提高到 80 而共掺杂 Pr³⁺ 时, CRI 则达到 83 只是采用这两种方法时其光效均出现了不同程度的降低。同时研究也发现当共掺杂 Ga³⁺ (取代 Al³⁺) 时, 发射蓝移。不同量的 Gd³⁺ 或 Ga³⁺ 共掺 Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ 时, 随着 Gd³⁺ 掺杂量的减小和 Ga³⁺ 掺杂量的增加, 发射波长峰值由 558 nm 蓝移到 510 nm [4]。

除了 YAG: Ce³⁺ 体系外, 人们开发了一些新的蓝光激发黄粉, 如原硅酸盐体系 [9-10]、氮氧化物体系 [11-13]、氮化物体系 [15]、正硅酸盐体系 [15-16] 等。Park 等 [15-16] 研究了 Si₃S₅O₅: Eu²⁺ 体系的发光。样品在蓝光激发下发射 570 nm 黄光, 与 InGaN 蓝光芯片制成 WLED 光效 20 ~ 32 lm/W, 色坐标 (0.37 0.32), 但显色指数却只有 64 原因是缺少绿色与红色发射。经过共掺杂 Ba²⁺ 后, 样品发射峰红移至 585 nm 这两种荧光粉与 InGaN 芯片组合得到的 WLED 显色指数达 85 色温 (color correlating temperature CCT) 2 500 ~ 5 000 K 是一种优良的暖白色光。氮氧化物体系是另一类优良的黄色发光体。Xie 等 [11-13] 经过多次改进后,

* 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: cesgm@mail.sysu.edu.cn
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

发现在蓝光激发下, $\text{Li}\alpha\text{-SiADN:Eu}^{2+}$ 中调整 AlSi 与 ON 以及 Eu^{2+} 浓度, 发射峰可以在 563~586 nm 间调制, 发射强度随温度 (25~300 °C) 变化不大。但制备条件苛刻, 需 N_2 气氛中 0.5 MPa 下 1700 °C 烧结 2 h 与芯片组装成 WLED 后, 可得到暖白光, 色温 3 000~5 200 K, 光效 46~55 lm/w, 色坐标 (0.340 0.348), 只是 CRI 较低, 只有 60~65。

1.2 红粉

目前制得的 WLED 有些显色指数偏低, 色温高, 偏冷白光, 主要原因是缺少红区发射。因此, 研制高效的红色荧光粉很重要。目前使用的红粉主要是 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S:Eu}^{2+}$ 体系, 在蓝光宽带激发, 红区宽带发射。通过改变 Ca^{2+} 的掺杂量, 可使发射峰在 609~647 nm 间移动^[17]; 共掺杂 Er^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} 等可增强红光发射^[18]。然而, 硫化物很不稳定, 容易分解并产生对人体有害的气体。氮化物红光材料则能弥补这个缺陷^[19-20]。Piao 等合成了 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 。图 1 为 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射谱。由图可知, 该荧光粉能被蓝光有效激发, 发射宽带红光 (半峰宽 92 nm), 能很好地与 YAG:Ce^{3+} 配合使用^[19]。钼酸盐体系掺杂 Eu^{3+} 也能产生红光发射, 但为线状谱^[21-22]。Setlur 等^[23]合成了一种新型的石榴石结构红光材料 $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{SiGe})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, 如图 2 所示, 样品在 470 nm 蓝光激发下发射 605 nm 为中心的宽带红光, 半峰宽约 150 nm, 与蓝光芯片组合后得到的 WLED 光效 20.5 lm/w, 显色指数 76, 色温 3 500 K, 对色温的改善十分显著 (470 nm 芯片+ YAG:Ce^{3+} , CCT= 6 700 K)。

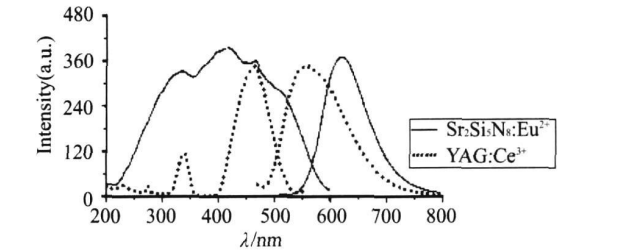


图 1 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=620\text{ nm}$) 与 YAG:Ce^{3+} 的激发与发射谱图^[19]

Fig.1 Excitation and emission spectra of $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}}=620\text{ nm}$) and YAG:Ce^{3+} ^[19]

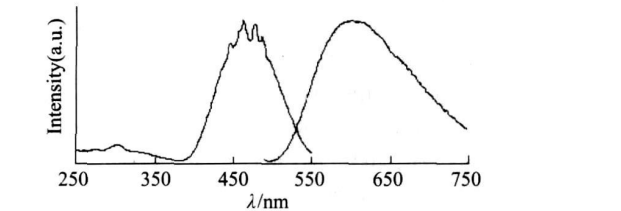


图 2 $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{SiGe})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 的激发与发射谱图 ($\lambda_{\text{ex}}=470\text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}}=605\text{ nm}$)^[23]

Fig.2 Excitation and emission spectra of $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{SiGe})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=470\text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}}=605\text{ nm}$)^[23]

1.3 绿粉

$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 在 470 nm 光激发下发射 535 nm 绿光^[24]。徐剑等^[24]研究发现, 该体系掺杂过量 Ga^{3+} 后, 得到

$\text{SrGa}_{2+x}\text{O}_{4+y}:\text{Eu}^{2+}$, 其发射光大大增强。当 x 值由 0 增加到 2 时, 样品发射强度增加了一倍。 SiAlON 是一种新的绿光发射材料基质。 SiADN:Yb^{2+} 在 445 nm 光激发下发射 549 nm 绿光^[25]; $\beta\text{-SiADN:Eu}^{2+}$ 在 450 nm 带状激发下发射 535 nm 绿光^[26], 如图 3 所示。相比 SrGa_2S_4 体系而言, 该样品在潮湿的环境下稳定性更高, 只是合成条件比较苛刻。另外, 对 YAG:Ce^{3+} 掺杂 Ga^{3+} 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 体系掺杂 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 亦可得到绿光发射。

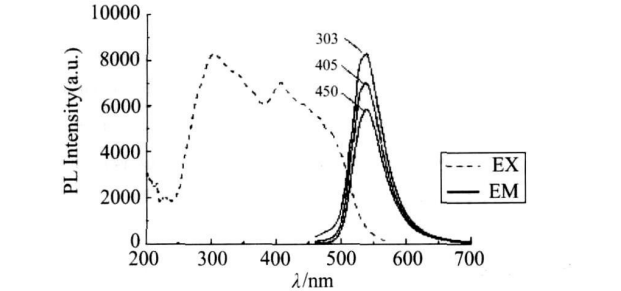


图 3 $\beta\text{-SiADN:Eu}^{2+}$ 的激发与发射谱图 ($\lambda_{\text{em}}=535\text{ nm}$)^[26]

Fig.3 Excitation and emission spectra of $\beta\text{-SiADN:Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}}=535\text{ nm}$)^[26]

2 适用于近紫外光发射半导体芯片的荧光粉

2.1 蓝粉

$\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+}) 是一种已经商品化的 pcWLED 蓝光荧光粉, 之前主要用于三基色荧光灯。它是六角铝酸盐 $\text{BaMgAl}_6\text{O}_{17}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及尖晶石结构 MgAl_2O_4 的混合物, 实际的发光基质为 $\text{BaMgAl}_6\text{O}_{17}$ ^[27]。

卤粉是传统荧光灯常用的一种荧光粉。有人将它的应用拓展到 WLED 领域。Kang 等^[28]以火焰高温热解法合成了 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 前驱物, 然后在 1 000 °C 烧结 2 h 得到样品。410 nm 光激发下, 发射 450 nm 蓝光。使用 NH_4Cl 为助熔剂, 其发光强度有很大的提高, 可与已商品化的荧光粉相匹敌。而且该样品颗粒均一细小, 这对于涂管时得到均一致密的涂覆层十分有利。

另外, 在 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ^[29], $\text{MSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[10-30-31], $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ^[32], $2(\text{Sr}, \text{Ba})\text{O}-0.16\text{B}_2\text{O}_3-0.84\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$ ^[33], $\text{M}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ^[34-35] 等体系均观察到了蓝光发射。最近在氟硅酸盐体系^[36-37]与磷酸盐体系^[38]的研究中取得新的进展。Zeng 等^[39]在 5% H_2-N_2 气氛中 900 °C 烧结 10 h 制备了 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$, 在 366 nm 或 405 nm 光激发下发射 440 nm 蓝光, 其中在 405 nm 光激发下其发光强度是 BAM:Eu^{2+} 的 2.2 倍, 能很好地与近紫外 InGaN 芯片相匹配。本组 Wu 等^[38]在弱还原性气氛中 1 300 °C 烧 3 h 制得了 $\text{LSiPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。在 356 或 396 nm 光激发下发射 450 nm 蓝光, 如图 4 所示, 样品的激发谱为宽带, 而且呈带状发射, 其发光强度高于商用 BAM:Eu^{2+} (见图 4 内置图), 是一种较好的 WLED 用蓝粉候选材料。 $\text{LSiPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 与近紫外光发射 InGaN 芯片结合, 制得了蓝光 LED。

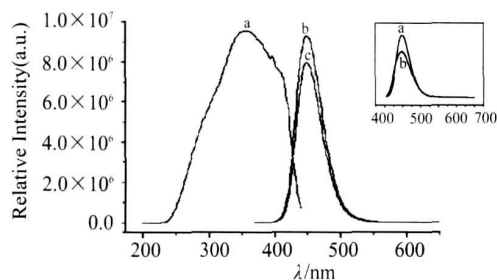


图 4 $\text{LiSr}_{0.95}\text{PO}_4: 0.05\text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射光谱^[38]

Fig. 4 Excitation (a $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$) and emission spectra of $\text{LiSr}_{0.95}\text{PO}_4: 0.05\text{Eu}^{2+}$ (b $\lambda_{\text{ex}} = 356 \text{ nm}$; c $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$) (Insert: emission comparison of $\text{LiSiPO}_4: \text{Eu}^{2+}$ and $\text{BAM}: \text{Eu}^{2+}$)^[38]

2.2 绿粉

$\text{M}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 体系是研究得很多的一种绿光材料。Zhang 等^[39]制备了 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 在近紫外光的激发下发射 505 nm 绿光, 如图 5 所示, 样品的激发谱较宽, 覆盖了近紫外芯片的发射区域。据此, 作者利用 InGaN 芯片与该荧光粉组装了绿光 LED, 其发射光谱如图 6 所示, 色坐标为 (0.190 4, 0.475 1)。以 Si^{2+} 逐渐取代基质中的 Ba^{2+} 后, 发射红移至 569 nm^[40]。通过改变合成条件或共掺杂可以提高发光强度。Kang 等^[41]采用高温热解法制备得到 $\text{BaSiSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 前驱物后, 烧结时采用 NH_4Cl 作助熔剂, 其发光强度大大提高。另外, 如果在 $\text{BaSiSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 中共掺杂 Y^{3+} , Ce^{3+} , Ho^{3+} , 其发光强度可分别提高至 143%、141%、127%^[42]。

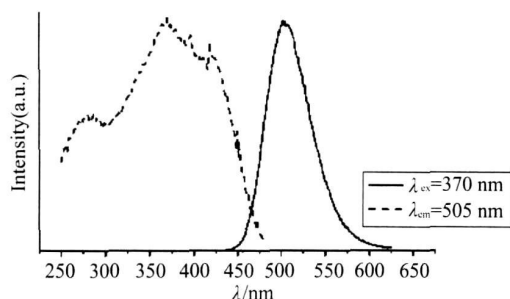


图 5 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 的激发与发射光谱^[39]

Fig. 5 Excitation and emission spectra of $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ ^[39]

氮化物体系^[26, 43-44]、氯硅酸盐体系^[45-47]和铝酸盐体系^[49-50]亦观察到了很好的绿光发射。本组 Wu 等^[48]在 1400 °C、CO 气氛中烧结, 制得了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 在 397 nm 光激发下发射 516 nm 宽带绿光。该荧光粉与 InGaN 近紫外芯片组装后, 其色坐标为 (0.271, 0.524)。Jung 等^[49]发现, 该体系中掺杂 B^{3+} 或 Zn^{2+} 能大大增强样品发光强度。

参考文献:

- [1] 刘杰, 孙家跃, 石春山. 与 LED 匹配的光白发射荧光体的研究进展[J]. 化学通报, 2005 6: 417-424.
- [2] 苏锦, 吴昊, 潘跃晓, 等. 稀土发光材料在固体白光 LED 照明中的应用[J]. 中国稀土学报, 2005 23(5): 513-517.

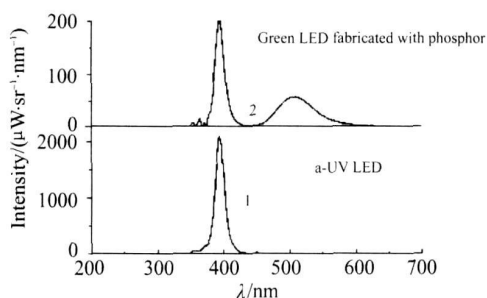


图 6 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉与 InGaN 近紫外芯片组装的 LED 在 20 mA 正向偏流下的发射光谱图^[40]

Fig. 6 Emission spectra of the InGaN chip and the $\text{InGaN}-\text{Ba}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ LED under 20 mA bias^[40]

- [3] 张凯, 刘河渊, 胡文彬, 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. 2005 19(9): 50-53.
- [4] SETLUR A A, SRIVASTAVA A M, COMANZO H A, et al. Ce^{3+} based phosphors for blue LED excitation[J]. Proc SPIE, 2004, 5187: 142-149.
- [5] 刘如熹, 石景仁. 白光发光二极管用钇铝石榴石荧光粉配方与机制研究[J]. 中国稀土学报, 2002 20(6): 495-501.
- [6] ZHANG S S, ZHUANG W D, ZHAO C L, et al. Study on $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ phosphor[J]. J Rare Earth, 2004, 22(1): 118-121.
- [7] PAN Y X, WU M M, SU Q. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods[J]. J Phys Chem Solids, 2004, 65: 845-850.
- [8] JANG H S, M W B, LEE D C, et al. Enhancement of red spectral emission intensity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs[J]. J Lumin, 2007, 126(2): 371-377.
- [9] PARK J K, CHO I K, J, PARK S H, et al. Application of Ba^{2+} , Mg^{2+} co-doped $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}$ yellow phosphor for white light emitting diodes[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(8): H121-H123.
- [10] YOO J S, KIM S H, HOO W T, et al. Control of spectral properties of strontium-alkaline earth silicate europium phosphors for LED applications[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(5): G382-G385.
- [11] XIE J R, HIROSAKI N. Eu^{2+} -doped $\text{Ca}\alpha\text{-Si}_2\text{N}_6$: a yellow phosphor for white light emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(26): 5404-5406.
- [12] XIE J R, HIROSAKI N, MIYANO M. Highly efficient white light emitting diodes fabricated with short wavelength yellow oxynitride phosphors[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 101104-1-3.
- [13] XIE J R, HIROSAKI N, MIYANO M. Wavelength tunable and thermally stable $\text{Li}\alpha\text{-SiAlN}$ Eu^{2+} oxynitride phosphors for white light emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 241103-1-3.
- [14] TOQUIN R T, CHEETHAM A K. Red emitting cerium-based phosphor materials for solid state lighting applications[J]. Chem Phys Lett, 2006, 423: 352-356.
- [15] PARK J K, KIM C H, PARK S H, et al. Application of

- strontium silicate yellow phosphor for white light emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett* 2004 84: 1647-1649.
- [16] PARK J K, CHO I K, YEON J H, et al. Embodiment of the warm white light emitting diodes by using a Ba^{2+} codoped Sr_2SiO_5 : Eu phosphor[J]. *Appl Phys Lett* 2006 88: 043511-1-3.
- [17] HU Y S, ZHUANG W D, YE H Q, et al. Preparation and luminescent properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_5$: Eu^{2+} red emitting phosphor for white LED[J]. *J Lum in* 2005 111: 139-145.
- [18] GUO C F, HUANG D X, SU Q. Methods to improve the fluorescence intensity of CaSi_2 : Eu^{2+} red emitting phosphor for white LED[J]. *Mater Sci Eng B* 2006 130(1-3): 189-193.
- [19] PIAO X Q, HOKKAWA T, HANZAWA H, et al. Characterization and luminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8$: Eu^{2+} phosphor for white light emitting diode illumination[J]. *Appl Phys Lett* 2006 88: 161908-1-3.
- [20] LI Y Q, STEEN J E, KREVEL J W, et al. Luminescence properties of red emitting $\text{M}_2\text{Si}_3\text{N}_8$: Eu^{2+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors[J]. *J Alloys Compd* 2006 417(1-2): 273-279.
- [21] 张国有, 赵晓霞, 孟庆裕, 等. Eu^{3+} 掺杂的 $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉合成与表征[J]. *发光学报*, 2006 27(5): 724-728.
- [22] 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.
- [23] SETLUR A A, HEWARD W J, GAO Y, et al. Crystal chemistry and luminescence of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$ and its use in LED based lighting[J]. *Chem Mater* 2006 18: 3314-3312.
- [24] 徐剑, 张剑辉, 张新民, 等. Ga_2S_3 : Eu^{2+} 和 $\text{SrGa}_{2+x}\text{S}_{4+y}$: Eu^{2+} 系列荧光粉的发光性能研究[J]. *中国稀土学报*, 2003 21(6): 635-638.
- [25] XIE J R, H ROSAKI N, MIYOMO M, et al. Strong green emission from activated by divalent ytterbium under blue light irradiation[J]. *J Phys Chem B* 2005 109: 9490-9494.
- [26] H ROSAKI N, XIE J R, KIMOTO K, et al. Characterization and properties of green emitting $\beta\text{-Sr}_2\text{Si}_2\text{N}_6$: Eu^{2+} powder phosphors for white light emitting diode[J]. *Appl Phys Lett* 2005 86: 211905-1-3.
- [27] 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005 166.
- [28] KANG Y C, SOHN J R, YOON H S, et al. Improved photoluminescence of $\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Eu^{2+} phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis[J]. *J Electrochem Soc* 2003 150(2): H38-H42.
- [29] PARK J K, CHO I K, KIM C H, et al. Luminescence characteristics of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu blue phosphor for light emitting diodes[J]. *Electrochem Solid State Lett* 2004 7(10): H42-H43.
- [30] LAKSHMI NARASIMHAN N, VARADARAJU U V. White light generation in Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} , Ce^{3+} under near UV excitation[J]. *J Electrochem Soc* 2005 152(9): H152-H156.
- [31] LIU J, SUN J Y, SHI C S. A new luminescent material $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$: Eu^{2+} [J]. *Mater Lett* 2006 60(23): 2830-2833.
- [32] SAHA S, CHOWDHURY P S, PATRA A. Luminescence of Ce^{3+} in Y_2SiO_5 nanocrystals: role of crystal structure and crystal size[J]. *J Phys Chem B* 2005 109: 2699-2702.
- [33] 杨云霞, 陈仙玲, 袁双龙, 等. 白光 LED 灯用蓝光荧光粉的发光性能和结构[J]. *硅酸盐学报*, 2006 34(6): 671-674.
- [34] LI Y Q, DELSING A C A, W ITH G D, et al. Luminescence properties of Eu^{2+} activated alkaline earth silicon oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_{2-3}\text{N}_{2/3}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): a promising class of novel LED conversion phosphors[J]. *Chem Mater* 2005 17: 3242-3248.
- [35] LI Y Q, W ITH G D, HINTZEN H T. Luminescence properties of Ce^{3+} activated alkaline earth silicon nitride $\text{M}_2\text{Si}_3\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) materials[J]. *J Lum in* 2006 116: 107-116.
- [36] ZENG Q H, TANNO H, EGOSHI K, et al. $\text{Ba}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} : an intense blue emission phosphor under vacuum ultraviolet and near ultraviolet excitation[J]. *Appl Phys Lett* 2006 88: 051906-1-3.
- [37] 杨志平, 刘玉峰, 李雪清. 用于白光 LED 的高亮度蓝白色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$: Eu^{2+} 的发光性质[J]. *发光学报*, 2006 27(4): 629-632.
- [38] WU Z G, SHI J X, WANG J, et al. A novel blue emitting phosphor LiSiPO_4 : Eu^{2+} for white LEDs[J]. *J Solid State Chem* 2006 179: 2356-2360.
- [39] ZHANG M, WANG J, ZHANG Q Y, et al. Optical properties of Ba_2SiO_4 : Eu^{2+} phosphor for green light emitting diode (LED)[J]. *Mater Res Bulletin* 2007 42: 33-39.
- [40] LIU H L, HE D W, SHEN F. Luminescence properties of green emitting phosphor $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$: Eu^{2+} for white LEDs[J]. *J Rare Earths* 2006 24: 121-124.
- [41] KANG H S, KANG Y C, JUNG K Y, et al. Eu doped barium strontium silicate phosphor particles prepared from spray solution containing NH_4Cl by spray pyrolysis[J]. *Mater Sci Eng B* 2005 124: 81-85.
- [42] KANG H S, HONG S K, KANG Y C, et al. The enhancement of photoluminescence characteristics of Eu doped barium strontium silicate phosphor particles by codoping materials[J]. *J Alloys Compd* 2005 402: 246-250.
- [43] LI Y Q, W ITH G D, HINTZEN H T. Synthesis, structure and luminescence properties of Eu^{2+} and Ce^{3+} activated BaYSi_4N_7 [J]. *J Alloys Compd* 2004 385: 1-11.
- [44] LI Y Q, FANG C M, W ITH G D, et al. Preparation, structure and photoluminescence properties of Eu^{2+} and Ce^{3+} doped SrYSi_4N_7 [J]. *J Solid State Chem* 2004 177: 4687-4694.
- [45] FANG Y, ZHUANG W D, Sun Y M, et al. Luminescence properties of Eu^{2+} and Mn^{2+} codoped $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ [J]. *J Rare Earths* 2004 22(1): 122-126.

125.
[46] YANG B, LIN JH, YAO G Q, et al. Luminescence and preparation of LED phosphor $\text{CaMg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2\text{:Eu}^{2+}$ [J]. J Rare Earth 2005 23(5): 633 – 635.
[47] DING W J, WANG J, ZHANG M, et al. Luminescence properties of new $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2\text{:Eu}^{2+}$ phosphor [J]. Chem Phys Lett 2007 435(4 – 6): 301 – 305.
[48] WU Z G, SHI J X, WANG J, et al. Synthesis and luminescent properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ green emitting phosphor for white LEDs [J]. Mater Lett 2006 60 3499 – 3501.
[49] JUNG K Y, LEE H W, JUNG H. Luminescent properties of $(\text{Sr, Zn})\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{B}^{3+}$ particles as a potential green phosphor for UV LEDs [J]. Chem Mater 2006 18 2249 – 2255.

Research Progress on Phosphors for White Light emitting Diodes

XU Xiu-dong, XU Guizhen, WU Zhan-diao, WANG Zheng-liang, GONG Meng-lian

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

Abstract This paper reviews the new research progress on phosphors for white light emitting diodes (WLED) 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 semiconductor 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. Meanwhile, some problems in this field and a brief prospect of WLED are discussed.

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

(上接第 123 页)

Variation of the Evaporation at Xisha and its Relation with Sunshine Duration and near Surface Wind speed

XIAO Wei-jun^{1, 2}, XIONG Ya-li¹, JIAN Mao-qiu²

(1. Guangzhou Central Meteorological Observatory, Guangzhou 510080, China)

2. Research Center for Monsoon and Environment, Department of Atmospheric Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract The temporal variation of the evaporation in all seasons at Xisha and its relation with sunshine duration and the near surface wind speed are studied with the observed potential evaporation, sunshine duration and near surface wind speed data from 1962 to 2004. For spring, summer and winter, the dominant time-scale is interdecadal. For fall, however, the interdecadal scale and interannual scale are comparable. For all seasons, the interdecadal variations of evaporation are significantly and positively correlated with those of sunshine duration and wind speed. However, the interannual variations of evaporation are consistent very well only with those of the sunshine duration. The decrease trend of evaporation at Xisha is due to the weakness of surface wind speed and the reduction of sunshine with time.

Key words evaporation; temporal variation; sunshine duration; near surface wind speed; Xisha