

高显色白光 LED 的制备及其变温特性

崔德胜 郭伟玲 崔碧峰 闫薇薇 刘莹

(北京工业大学光电子技术省部共建教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要 分别用黄色、红色荧光粉和黄色、红色、绿色荧光粉制备了两种高显色指数白光发光二极管(LED), 调整荧光粉的比例使显色指数达到最高。对两种样品进行光学测试, 发现加绿粉的样品光通量比较大, 这是因为加绿粉后绿光成分较多, 而绿光的视效函数比红光的大得多。对两种样品进行 10 °C ~ 90 °C 的变温测试, 发现发光效率都降低, 显色指数反而升高。发光效率降低一方面是由芯片的内量子效率降低引起的, 另一方面是芯片的发射波长红移使其与荧光粉的激发波长不匹配, 并且荧光粉在升温时激发效率会降低。显色指数升高是因为高温时芯片发出的蓝光光谱变宽, 使得整个光谱相对于室温时的光谱更平滑, 更接近太阳光谱。

关键词 光学器件; 显色指数; 荧光粉; 光谱; 发光效率

中图分类号 TN364⁺.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201232.0123005

Preparation and Temperature-Variation Properties of High Color Rendering Index LED

Cui Desheng Guo Weiling Cui Bifeng Yan Weiwei Liu Ying

(Key Laboratory of Opto-Electronics Technology, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract Two kinds of high color rendering index light emitting diode (LED) are made by yellow, red phosphor and yellow, red, green phosphor respectively. The light output of the sample with green phosphor is bigger due to more green light in spectrum after the addition of green phosphor and the larger vision function of green light than that of red light. The luminous efficiency decreases and color rendering index increases when the testing temperature varies from 10 °C to 90 °C. This suggests that, besides the degradation of internal quantum efficiency, the mismatch of red shift of wavelength of the chip and the excitation wavelength of phosphor and the degradation of excitation efficiency of phosphor at high temperature are all the reasons of degradation of luminous efficiency. The color rendering index increases due to wider spectrum of blue light emitted by the chip at high temperature which makes the spectrum smoother and closer to the spectrum of the sun.

Key words optical devices; color rendering index; phosphor; spectrum; luminous efficiency

OCIS codes 230.3670; 160.2540; 010.1690

1 引 言

近年来, 氮化镓(GaN)基发光二极管(LED)在光通量、发光效率和可靠性等方面都得到了极大提高。与传统光源相比, LED 具有长寿命、低功耗和无污染等优点。白光 LED 最接近日光, 而且在节能照明光源方面的应用也日趋成熟^[1,2]。目前制备白光 LED 的主要方法是在蓝光 LED 芯片上涂覆 YAG(Y₃Al₅O₁₂) 荧光粉^[3], YAG 是一种性能很好

的荧光粉, 具有亮度高、发射峰宽和成本低等优点。用该方法制备的 LED 在发光效率方面不断提升, 但在显色指数(Ra)指标上的不足, 阻碍了其在普通照明领域和特殊领域的应用。为了获得高显色的 LED, 常在黄色荧光粉中添加少量红色荧光粉来弥补光谱中的红色成分^[4], 添加少量绿色荧光粉来改变光谱, 因此近几年红色和绿色荧光粉也成了研究热点^[5~7]。虽然硫化物体系的红色荧光粉的激发波

收稿日期: 2011-06-16; **收到修改稿日期:** 2011-08-17

基金项目: 国家 863 计划(2009AA03A1A3)和国家科技支撑计划(2011BAE01B14)资助课题。

作者简介: 崔德胜(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事半导体光电子器件方面的研究。E-mail: cds1210@163.com

导师简介: 郭伟玲(1966—), 女, 副教授, 主要从事半导体光电子器件方面的研究。E-mail: guoweiling@bjut.edu.cn

段较宽,但在发光效率和化学稳定性方面的不足,使其难以得到应用和推广^[8],并且制造过程中会产生污染,对人有害。氮化物红色荧光粉由于激发波段宽,温度稳定性好,常被用来制作高显色LED。硅酸盐荧光粉具有良好的化学稳定性、热稳定性、激发效率^[9]和宽的激发带^[10],使得其应用范围越来越广泛。目前高显色指数LED仍是国内外研究的热点,国内的高显LED的显色指数可达95,但是光效却很低^[11],Chung等^[12]可将显色指数做到92.3,光效达77.1 lm/W,但是功率小,不适用于照明级的大功率LED。

本文用YAG黄色荧光粉、氮化物红色荧光粉、硅酸盐绿色荧光粉制备了高显色指数白光LED,系统地研究了高显色指数白光LED的光谱特性、显色性和发光效率的变化,为制作高显色白光LED提供了实验依据。

2 实 验

2.1 主要原料

YAG黄色荧光粉,发射波长为558 nm,色坐标为(0.440,0.539),粒径为17 μm ;氮化物红色荧光粉,发射波长为640 nm,粒径为7 μm ;硅酸盐绿色荧光

粉,发射波长525 nm,色坐标为(0.280,0.626),粒径为15 μm ;透明硅胶,折射率为1.54;光学透镜,发散角为140°;InGaN/GaN蓝光45 μm ×45 μm LED芯片,峰值波长在445~450 nm之间。

2.2 高显色白光LED的制备及测试

将蓝光LED芯片固晶,焊线,配制两种荧光粉。样品1将黄色荧光粉和红色荧光粉按一定比例混合,样品2将黄色荧光粉、红色荧光粉和绿色荧光粉按一定比例混合。然后加入硅胶中均匀搅拌,然后放入BW-ZK777真空机中抽真空,直至荧光粉与硅胶的混合物中无气泡为止。再用SHOTMASTER-300自动点胶机将已抽真空的荧光粉硅胶混合物点到LED芯片上,点胶量为0.003 ml。最后在透镜中填充硅胶,烘烤成型。

样品制成后,用浙江大学三色的LED光电色热测试系统在25 $^{\circ}\text{C}$ 环境下对样品进行光学特性测试,测试电流350 mA。用LED-200T热台进行温度控制,对样品进行变温测试,测试电流350 mA,温度范围10 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$,结温范围约为20 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$,温度步长20 $^{\circ}\text{C}$ 。表1是荧光粉的配比比例和样品在25 $^{\circ}\text{C}$ 下测试的光电参数。

表1 荧光粉配比比例

Table 1 Proportion of the phosphor

Number	Yellow phosphor /g	Red phosphor /g	Green phosphor /g	Silicone /g	Color rendering index	Color temperature /K	luminous efficiency / (lm/W)
1	0.06	0.017	0	1	91.93	3435	66.5
2	0.05	0.013	0.013	1	92.04	4302	74

3 结果与讨论

3.1 样品的激发光谱

图1是两种样品25 $^{\circ}\text{C}$,350 mA下测得的电致发光光谱。样品1和样品2显色指数基本相同,但样品1中红光较多,发出的光偏紫红色,样品2中虽然红光成分减少,但由于添加了绿粉,光谱中470~570 nm的能量增加,所以显色指数反而会略高,并且光谱比样品1的光谱更平滑,更接近太阳光。

两种样品的发光效率相差很大,原因是样品2中加入绿粉后,激发的绿光较多,并且在550 nm处有一个波峰,视效函数接近1。而样品1中绿光成分较少,红光的视效函数又比绿光的小得多,所以光通量会比样品2小。

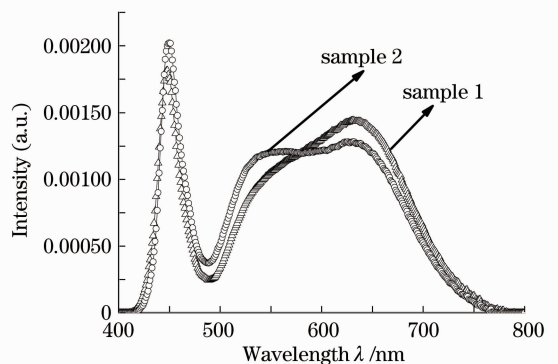


图1 两种样品的电致发光光谱

Fig. 1 Electroluminescent spectra of the two samples

3.2 样品的变温特性

图2是样品1和2的显色指数和发光效率随温度变化的曲线,在温度从10 $^{\circ}\text{C}$ 升高到90 $^{\circ}\text{C}$ 过程中,

样品 1 的显色指数由 91.22 升高到 93.18、发光效率由 67.29 lm/W 下降到 62.33 lm/W, 样品 2 的显色指

数由 91.37 升高到 94.37、发光效率由 73.78 lm/W 下降到 67.77 lm/W。

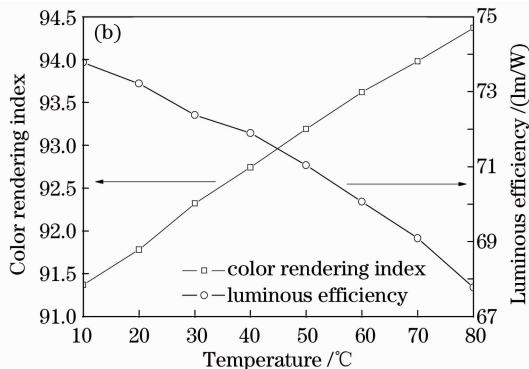
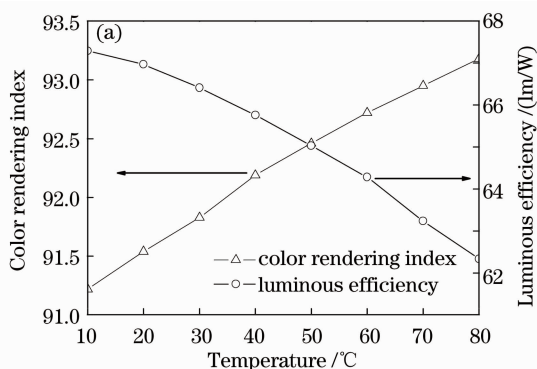


图 2 显色指数和发光效率随温度变化曲线。(a) 样品 1; (b) 样品 2

Fig. 2 Color rendering index and luminous efficiency as a function of temperature. (a) Sample 1; (b) sample 2

白光 LED 发光效率下降主要是两个原因造成的, 一个原因是 LED 芯片的衰减, InGaN/GaN LED 的内量子效率(η_i)可表示为^[13]

$$\eta_i = \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3}, \quad (1)$$

式中 n 为载流子浓度, A, B, C 分别表示间接复合 (SRH) 非辐射复合系数、辐射复合系数和俄歇复合系数。InGaN 的能带是直接跃迁型, 所以不必考虑 SRH 非辐射复合。 Cn^3 与禁带宽度 E_g 和热力学温度 T 有如下正比例关系^[14]:

$$Cn^3 \propto \exp\left(-\frac{3E_g}{2kT}\right), \quad (2)$$

当温度升高时, 禁带宽度 E_g 会减小, 所以 $\exp\left(-\frac{3E_g}{2kT}\right)$ 会增大, 因此俄歇复合加强。系数 C 的增大, 导致内量子效率降低, 所以 LED 芯片发出

的光会减少, 从而由荧光粉转化而来的红黄绿光减少, 发光效率降低。另一个原因是温度升高使 LED 芯片的峰值波长红移, 造成了芯片的发射波长和荧光粉的激发波长不匹配, 降低了白光 LED 的发光效率。图 3 给出了样品 1 和样品 2 的电致发光光谱随温度的变化, 其中光谱的左半部分为芯片的发射光谱, 右半部分为荧光粉的激发光谱。由图可知, 蓝光芯片的峰值波长红移约 10 nm, 荧光粉激发光谱的发射波长相应红移, 并且激发光谱的能量也随之减小。并且在 YAG 结构中, 掺杂的 Ce^{3+} 占据 Y 离子的十二面体格位, 温度升高时, 该格位所处的晶体场比较强, 5d 轨道的分裂比较大, 使得 4f 基态与 5d 激发态之间的能量差减小, 导致部分能量降低, 激发出的光能会降低^[15]。

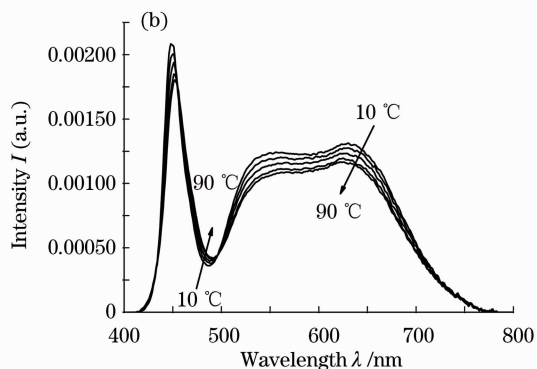
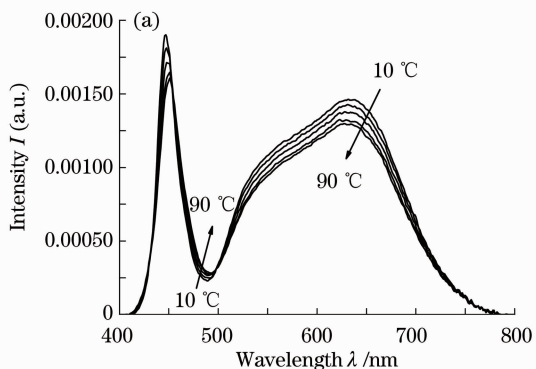


图 3 不同温度的电致发光光谱。(a) 样品 1; (b) 样品 2

Fig. 3 Electroluminescence spectra of the samples under different temperatures. (a) Sample 1; (b) sample 2

温度升高时, 半导体的禁带宽度 E_g 会减小, 由 $\lambda = \frac{1240}{E_g}$ 知波长会红移。同时导带和价带中的杂质能级会分裂, 使蓝光发射的光谱变宽。由图 3(a) 和

(b) 可知, 温度升高到 90 °C 时, 蓝光光谱在 450 ~ 500 nm 之间会明显红移, 蓝光光谱和激发光谱在 500 nm 处的能量增大, 激发光谱的能量减小, 激发

光谱的波峰和 500 nm 处的波谷能量差减小。这就使得整个光谱相对于室温时的光谱更平滑,更接近太阳光,所以虽然发光效率降低了,但显色指数升高。

4 结 论

用 InGaN/GaN 蓝光 LED 芯片,黄粉、红粉和黄粉、红粉、绿粉制备了两种高显色指数白光 LED,调整荧光粉的比例使显色指数最高。对样品进行光学测试,发现虽然两种样品的显色指数一样,但加绿粉的样品光通量比较大,这是因为加绿粉后绿光成分较多,而绿光的视效函数比红光的大得多,并且加绿粉后的光谱更接近太阳光谱。对两种样品进行变温测试,发现发光效率都降低,显色指数反而升高。发光效率降低一方面是由芯片的内量子效率降低引起的,另一方面是芯片的发射波长红移使其与荧光粉的激发波长不匹配,并且荧光粉在升温时激发效率会降低。显色指数升高是因为高温时芯片发出的蓝光光谱变宽,光谱在 500 nm 处的能量增加,而荧光粉的激发光谱的峰值能量却降低,相当于激发光谱的波峰和 500 nm 处的波谷能量差减小,使得整个光谱相对于室温时的光谱更平滑,更接近太阳光。本实验制备的显色指数达到 92.04,发光效率达 74 lm/W 的大功率白光 LED,相比 Lin 等^[16]在 2010 年制备的显色指数 92,光效 46 lm/W 的功率 LED 已有很大进步。对制备的样品进行变温测试,结果发现样品的光电性能稳定,发光效率只下降 6 lm/W,显色指数反而升高,而且本实验中在配置的荧光粉中添加了绿色荧光粉,使 LED 发出的光颜色均匀,不会出现以往高显色 LED 发光颜色偏红的现象,所以可以应用到各个领域。综合考虑,在显色指数没发生明显变化的情况下,实际应用中应首选红、黄、绿荧光粉的配比实验方案。

参 考 文 献

- 1 Naichia Yeh, Jenping Chung. High-brightness LEDs—energy efficient lighting sources and their potential in indoor plant cultivation[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2009, **13**(8): 2175~2180
- 2 N. Pal, P. K. Sadhu, R. P. Gupta *et al.*. Review of LED based cap lamps for underground coalmines to improve energy efficiency as compared to other light sources[C]. International Conference on Computer and Automation Engineering, 2010, **5**: 675~677
- 3 Isamu Niki, Yukio Narukawa, Daisuke Morita *et al.*. White LEDs for solid state lighting[C]. *SPIE*, 2004, **5187**: 1~9
- 4 Daniel A. Steigerwald, Jermome C. Bhat, Dave Collins *et al.*.

- 5 Illumination with solid-state lighting technology[J]. *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, 2002, **8**(2): 310~320
- 5 Wu Haibin, Wang Changling, He Sumei. Research of color rendering of white LED based on red and green phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1777~1782
吴海彬,王昌铃,何素梅. 涂敷红、绿荧光粉的白光 LED 显色性研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1777~1782
- 6 Liao Jinsheng, Qiu Bao, Wen Herui *et al.*. Synthesis and luminescence properties of monodispersed spheres for BaWO₄: Tb³⁺ green phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 839~843
廖金生,邱 报,温和瑞等. 单分散球形 BaWO₄: Tb³⁺ 绿色荧光粉合成及光谱性能[J]. *光学学报*, 2010, **30**(3): 839~843
- 7 Li Yali, Wang Chaonan, Song Guohua *et al.*. Luminescent properties of red phosphors prepared by sol-gel and microwave radiation methods [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(3): 0316001
李雅丽,王超男,宋国华等. 溶胶-凝胶法和微波辐射法制备红色荧光粉及发光性质的研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(3): 0316001
- 8 Regina Mueller-Mach, Gerd O. Mueller, Michael R. Krames *et al.*. High-power phosphor-converted light-emitting diodes based on III-nitrides[J]. *IEEE J. Sel. Topics Quant.*, 2002, **8**(2): 339~345
- 9 Joung Kyu Park, Chang Hae Kim, Seung Hyok Park *et al.*. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(10): 1647~1649
- 10 Xia Wei, Lei Mingkai, Luo Xixian *et al.*. Broad excitation band alkaline-earth silicate luminescent materials activated by rare earth and its applications[J]. *Spectrosc. & Spectral Anal.*, 2008, **28**(1): 41~46
夏 威,雷明凯,罗昔贤等. 宽激发带稀土激活碱土金属硅酸盐发光材料特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(1): 41~46
- 11 Zhong Chuanpeng. Influence of fluorescent glue packaging technology on the color rendering index of high power LED[J]. *Advanced Display*, 2009, **103**: 56~61
钟传鹏. 大功率 LED 荧光胶封装工艺对其显色性能的影响[J]. *现代显示*, 2009, **103**: 56~61
- 12 Wonkeun Chung, Hong Jeong Yu, Sun Hee Park *et al.*. YAG and CdSe/ZnSe nanoparticles hybrid phosphor for white LED with high color rendering index[J]. *Mater. Chem. & Phys.*, 2011, **126**: 162~166
- 13 Harumasa Yoshida, Masakazu Kuwabara, Yoji Yamashita *et al.*. Radiative and nonradiative recombination in an ultraviolet GaN/AlGaN multiple-quantum-well laser diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(21): 211122
- 14 Patrick N. Grillot, Michael R. Krames, Hanmin Zhao *et al.*. Sixty thousand hour light output reliability of AlGaInP light emitting diodes[J]. *IEEE T. Device Mat. Re.*, 2006, **6**(4): 565~569
- 15 Hao Haitao, Zhou Hefeng, Liang Jian *et al.*. Luminescence properties of white LED blue light conversion materials[J]. *Spectrosc. & Spectral Anal.*, 2007, **27**(2): 240~243
郝海涛,周禾丰,梁 建等. 白光 LED 蓝光转换材料的发光特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(2): 240~243
- 16 C. C. Lin, Y. S. Zheng, H. Y. Chen, *et al.*. Improving optical properties of white LED fabricated by a blue LED chip with yellow/red phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(9): H900~H903