

全光谱 LED 照明用荧光粉发展现状及趋势

陈晓霞¹, 张霞¹, 刘荣辉¹, 刘元红¹, 周裔朋^{1,2,3}, 庄卫东^{2,3}

(1. 有研稀土新材料股份有限公司, 北京 100088; 2. 有研科技集团有限公司稀土材料国家工程研究中心, 北京 100088;
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 随着人们对照明品质要求的提高, 全光谱发光二极管(LED)照明成为发展热点。本文对全光谱 LED 用关键材料——荧光粉进行了详细分析, 对比了每种体系的发光性能并给出了各类型的代表材料, 重点阐述了紫光-近紫外光激发的多种颜色荧光粉的优劣势、研究进展以及实际应用情况, 对该领域存在问题及其发展趋势、重点产业发展方向进行了分析和展望。目前可供全光谱使用的紫光-近紫外光激发的荧光粉存在蓝粉和青粉普遍发射光谱窄、光效偏低和热稳定性较差, 黄粉及远红光荧光粉对紫光或近紫外光的吸收较低导致发光效率不佳, 单一基质白光荧光粉的红光发射不足等问题, 其中发光光效和热稳定性仍然是制约各类荧光粉应用的关键因素。研究提出, 可重点突破适合紫光-近紫光激发高光效和高热稳定性的宽谱蓝粉、青粉、黄绿粉、黄粉、长波红粉以及单一基质白光荧光粉的制备和应用技术, 开发与现有应用产品体系相匹配的高效及连续化制备技术, 由此促进全光谱 LED 的进一步发展。

关键词: 全光谱 LED; 高品质照明; 紫光芯片; 荧光粉

中图分类号: TB34; TB32 **文献标识码:** A

Current Situation and Trend of the Phosphors for Full Spectrum LED Lighting

Chen Xiaoxia¹, Zhang Xia¹, Liu Ronghui¹, Liu Yuanhong¹,
Zhou Yipeng^{1,2,3}, Zhuang Weidong^{2,3}

(1. GRIREM Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 100088, China; 2. National Engineering Research Center for Rare Earth Materials, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China; 3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: With the increase of the requirements for lighting quality, full spectrum light emitting diode (LED) lighting becomes the development hotspot. In this paper, the key materials for full spectrum LED phosphors are discussed and compared in detail. The advantages and disadvantages, research progress, and practical application of various color phosphors excited by violet and near ultraviolet light are emphasized, and then the existing problems, development trend, and industrial direction in this field are analyzed and prospected. Currently, there remain many problems in the phosphors excited by violet and near ultraviolet light, which can be applied in full spectrum. For example, the blue and cyan phosphors take on narrow emission spectrum, low light efficiency, and poor thermal stability; yellow phosphors and far-red phosphors have a low luminous efficiency due to their low absorption of violet or near ultraviolet light; and single matrix white phosphors have insufficient red light emission. Among them, luminous efficiency and thermal stability are the key factors restricting the application of the phosphors. Therefore, it is urgent to research the preparation and application technology of wide spectrum blue, cyan, yellow green, yellow, far-red, and single matrix white phosphors with high light

收稿日期: 2019-12-10; 修回日期: 2020-03-03

通讯作者: 庄卫东, 有研科技集团有限公司稀土材料国家工程研究中心、北京有色金属研究总院教授级高级工程师, 研究方向为稀土发光材料; E-mail: wdzhuang@126.com

资助项目: 中国工程院咨询项目“新兴产业发展战略研究(2035)”(2018-ZD-12)

本刊网址: www.engineering.org.cn/ch/journal/sscae

efficiency and thermal stability, and develop the high-efficient and continuous preparation technology of the present phosphor products, to promote the further development of full spectrum LED.

Keywords: full spectrum LED; high-quality lighting; violet LED chip; phosphors

一、前言

随着生活水平的不断提高，人们对照明的品质要求越来越高，高品质、全光谱照明已成为了世界范围内“健康绿色照明”的新趋势。白光发光二极管(LED)具有能耗低、寿命长、体积小、响应快、光效高、无污染等诸多优点，已成为主流的照明方式，然而现有白光LED存在显色指数偏低、色温高以及蓝光危害等问题[1]。相对于常规白光LED，全光谱白光LED是指光谱覆盖范围广(380~780 nm)，与太阳可见光光谱接近(见图1)，光谱连续性好，光谱分布没有明显的波峰波谷，显色指数优异，对物体的色彩还原能力较强的LED[2~4]。全光谱白光LED在手术室、博物馆、高端舞台、健康照明、植物生长等领域具有广泛应用[5~7]。

目前实现全光谱LED主要有两种方式[8,9]。第一种为5种颜色的LED芯片结构，即将蓝光、青光、绿光、黄光和红光的多个LED芯片通过组合产生连续光谱。该方法产生的白光具有高光效和高显色性的优点，但单色芯片性能不一，尤其是绿光和黄光芯片效率远低于其他芯片而导致“绿

光鸿沟”，而且芯片的光衰差异较大，引起了白光色温不稳定、控制电路复杂且成本高、应用性能差等问题[10,11]。第二种是单芯片LED荧光粉涂覆法，即通过紫光/近紫外光芯片匹配多种颜色荧光粉。相对于多芯片LED，这种方法具有光色稳定均匀、制作方法简单、成本低等优点[12,13]，因而成为当前全光谱白光LED的主流方式。

近年来，紫光-近紫外光芯片性能获得了大幅提升，全光谱白光LED的性能主要取决于荧光粉。本文针对紫光-近紫外光激发的荧光粉研究现状进行系统分析，指出全光谱技术目前难以实现整体光谱的连续性主要是由于现有发光材料普遍存在发光效率偏低、稳定性差等问题，开发紫光-近紫外光激发的高效荧光粉将是未来全光谱照明的发展重点。

二、全光谱LED照明用荧光粉发展现状

国际照明委员会(CIE)根据光源对物体真实颜色的呈现程度引入了显色指数的概念，标准光源的显色指数Ra定义为100。对于一些特殊场景，北美照明工程学会(IES)提出了更能评价光

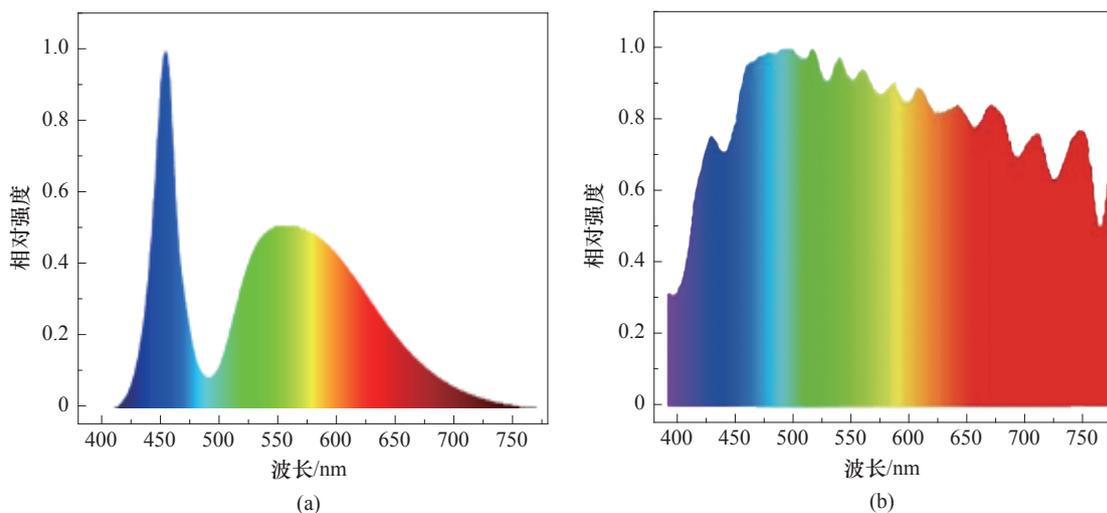


图1 常规LED光谱(a)与太阳可见光光谱(b)的比较

源还原真实色彩能力的指标（色彩真实度 R_f 和色彩饱和度 R_g ，IEC TM-30-15）。除了国际标准，行业内不同地区也建立了不同的标准 [14,15]。目前行业内全光谱 LED 产品性能可达 $R_a=97$ ， $R_f=96$ ， $R_g \approx 100$ [16]。要获得近似太阳光谱的高显色性的 LED，必须用单一紫光或者近紫外光芯片复合多种颜色的荧光粉，包括蓝色（400~480 nm）、青色（470~505 nm）、黄绿色（515~535 nm）、黄色（540~575 nm）、红色（600~780）或单一基质白光荧光粉（400~780 nm）。

（一）紫光—近紫外光激发的蓝色荧光粉

传统蓝色荧光粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 的激发光谱位于 240~420 nm，发射主峰位于 450 nm [17]。由于半峰宽较窄、热稳定性不够，且在紫光范围内激光效率较低，这类荧光粉应用受到很大限制。

其他常见的蓝色荧光粉体系包括硅酸盐、氯磷酸盐、氧化物等。其中，硅酸盐荧光粉的原料在自然界中储量丰富、价格便宜，发光效率较高但热稳定性差 [18]。氯磷酸盐、氧化物体系热稳定性较高，是比较有前景的蓝色荧光粉。氯磷酸盐荧光粉 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 激发光谱位于 210~420 nm，发射峰值波长为 441 nm，150 °C 时相对于室温量子效率下降比例与蓝光激发的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉相当 [19]。结构刚性优异的氧化物体系 $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉，其物理化学性能稳定、抗潮能力较强；最强激发峰为 405 nm，与紫光芯片吻合，发射峰为 460 nm，半峰宽（90 nm）较宽，热稳定性较好，150 °C 时发光强度为室温的 86% [20]。

（二）紫光—近紫外光激发的青色荧光粉

青色荧光粉中已初步得到应用的是氯磷酸盐荧光粉，该荧光粉通过在 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 中添加不同量的 Ba 取代 Sr，实现峰值波长从 441 nm 蓝光到 470 nm 青色光的移动 [21]，具有较优的结晶形貌和发光性能，其颗粒形貌如图 2 所示。日本三菱化学株式会社（MCC）首先推出了该体系荧光粉的商业化应用，近年来，国内有研稀土新材料股份有限公司（GRIREM）也推出了该系列产品。

其他体系的青色荧光粉还存在多种问题，难

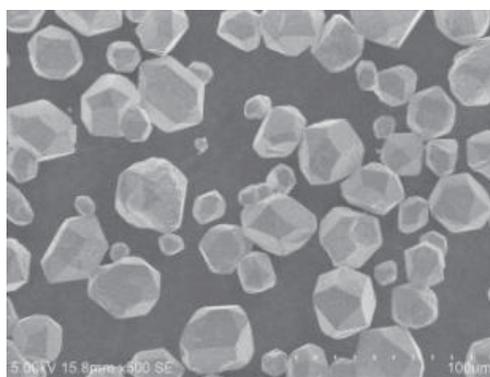


图 2 商用氯磷酸盐荧光粉颗粒扫描电子显微镜图

以达到实际应用水平。例如传统氮氧化物荧光粉 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ （发射峰值波长为 495 nm，半峰宽为 31 nm）发光效率较高，但稳定性差 [22]。新型硅酸盐 $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Ce}^{3+}$ 是热稳定性较高的青色荧光粉，150 °C 时内量子效率相当于室温为 92%，但其结晶形貌较差、光效低，尚未达到封装应用水平 [23]。碳氮化合物 $\text{YScSi}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}^{3+}$ 青粉具有发射光谱宽的优势（半峰宽为 89 nm），将 $\text{YScSi}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}^{3+}$ 青粉、 $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ 绿粉、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红粉混合在一起，在紫外光激发下发出均匀分布的暖白光；显色指数 R_a 为 94.7，相关色温为 4159 K，能有解决补现在白光 LED 的“青光鸿沟”问题 [24]，具有一定的应用前景，但是其发光效率还需要进一步提高。

（三）紫光—近紫外光激发的黄绿色荧光粉

黄绿色荧光粉中主要的材料体系有铝酸盐、氮氧化物、硅酸盐、磷酸盐和卤氧化物等。目前性能较好且已商业化应用的是铝酸盐黄绿粉，可被紫光芯片激发，分别通过基质元素含量和发光中心含量调整来实现峰值波长 515~540 nm 黄绿光的可控调控。近年来，通过高温烧成设备自主研发及制备技术的升级完善，国内已实现了高效含 Ga 铝酸盐 $\text{Y}_3\text{Ga}_{2.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 和含 Lu 铝酸盐 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的产业化制备，批量产品具有球形形貌、结晶度高、光效高、稳定性好等优点，已成为全光谱 LED 照明的主流黄绿粉产品。同时，石榴石系列荧光粉新结构设计也是该领域近年来重点发展的方向，在 $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ 结构中，通过对 A 位和 B 位的优化设计，开发出了新型

$M_2LnZr_2Ga_3O_{12}$ ($M=Ca, Sr; Ln=La, Gd, Y, Lu$) 黄绿色荧光粉 [25,26]。该系列荧光粉在紫光或者近紫外光激发下, 发射峰值位于 515 nm 左右, 在 X 位将一个 Ga 替换为半径相似的四价离子 Si 或 Ge, 以平衡电荷, 即得到新系列 $Ca_3Zr_2(Si,Ge)Ga_2O_{12}$, 具有较好的热稳定性。

氮氧化物中 $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$ 荧光粉具有很宽的激发带 (250~460 nm), 峰值位置为 535 nm (见图 3), 兼具较好的温度特性, 150 °C 时发射强度为室温的 90% [27], 然而相关专利技术和市场一直被国外垄断。

在其他体系, 如硅酸盐体系、磷酸盐体系、卤氧化物体系等方面也开展了一些研究, 然而稳定性较差, 目前还难以满足应用要求。

综上, 在黄绿色荧光粉中, 铝酸盐荧光粉已获得实际应用, 硅酸盐和磷酸盐荧光粉的稳定性还有待进一步提高, $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$ 荧光粉存在半峰宽较窄以及国内制备技术尚未攻克的问题。

(四) 紫光-近紫外光激发的黄色荧光粉

石榴石结构的 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) 铝酸盐体系荧光粉是应用最为广泛的一类黄色荧光粉, 但其激发光谱显示在紫光及近紫外光区域的吸收较弱, 且转化效率低, 难以满足全光谱 LED 的应用需求 [28]。2009 年 Seto 等 [29] 首次报道了具有高度凝聚网络结构的氮化物黄色荧光粉 $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$ (LSN: Ce^{3+}); 该荧光粉在紫光激发下发射位于 543 nm 和 585 nm 两个峰, 在红光区仍有一定的发射强度, 在一定程度上起到改善显色

指数、降低色温的效果; 同时该荧光粉表现出良好的温度特性 (优于 YAG: Ce^{3+}), 但与 YAG: Ce^{3+} 类似, 其激发光谱在 400 nm 左右处于低谷, 对紫光的吸收率低。另外, 较多开展研究的黄色荧光粉为硅酸盐, 但其稳定性较差 [30]。 Eu^{2+} 掺杂磷酸盐体系在紫光区域具有强烈的吸收能力, 且能发射宽谱的黄色光 [31]。

目前紫光激发的黄色荧光粉尚未得到较好应用, 主要原因是铝酸盐和氮化物对紫光或近紫外光吸收较低、发光效率不佳以及硅酸盐和磷酸盐的稳定性较差。

(五) 紫光-近紫外光激发的红色荧光粉

红色荧光粉在白光 LED 器件中起到调节色温、提升显色性的作用。目前, Eu^{2+} 激活的氮化物包括 $(Ca, Sr) AlSiN_3:Eu^{2+}$, $(Ca, Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ [32~35], 能被 200~600 nm 宽谱激发, 发射峰值波长为 620~670 nm 的宽谱红光 (见图 4)。该产品已趋于成熟, 其光效和稳定性都较高, 基本满足应用需求。

近几年国内外也发展了磷酸盐、硅酸盐等体系的红色荧光粉, 以 Eu^{3+} 作为激活剂的红色荧光粉为主, 其发射光谱为窄带发射, 存在发射强度较弱、与芯片波长匹配程度不高等缺点 [36,37]。其他离子作为激活剂的荧光粉也得到一定的关注, 如 $CaMoO_4:Sm^{3+}$ 荧光粉在 406 nm 紫光激发下发射峰值波长为 659 nm 的红光 [38], 但发光效率较低。针对目前常规 LED 光谱存在远红光缺失严重的问题, 铬掺杂的镓酸盐石榴石荧光粉在光谱中能补充远红光, 其激发光谱位于 360~500 nm, 发射峰值

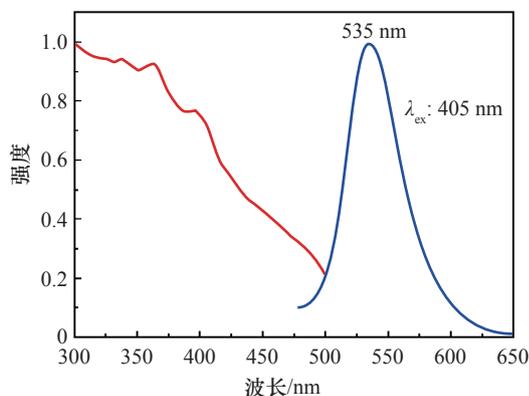


图 3 $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$ 的激发发射光谱图

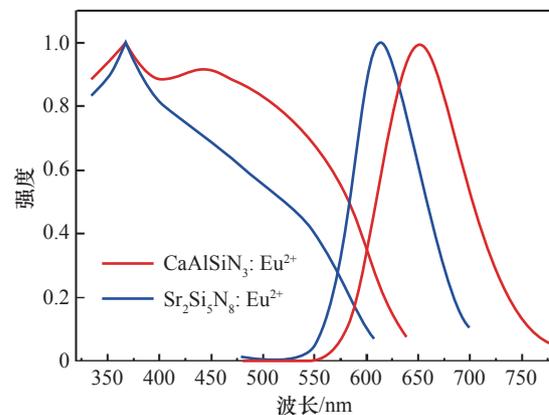


图 4 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$, $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 的激发发射光谱图

波长约为 710~780 nm 的远红光 [39,40]; 但由于斯托克斯位移较大, 对紫光或近紫外光的转化率较低, 发光效率仍不足以满足实际需求。

(六) 紫光-近紫外光激发的单一基质白光荧光粉

单一基质白光荧光粉的研究主要有两种方式, 即多种离子掺杂和单一离子掺杂。目前研究较多的是多种离子掺杂, 主要通过不同激活离子间的能量传递来共同合成白光发射。如 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$, Ce^{3+} 占据两种格位, 分别发出蓝光和绿光, Mn^{2+} 在 410 nm 左右的光激发会在 630 nm 发射, 因此通过 Ce^{3+} 至 Mn^{2+} 的能量传递实现了紫光激发下的白光发射 [41]。还有一类为单一离子掺杂白光荧光粉, 如 $\text{Ba}_9\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉在紫光激发下具有很宽的发射光谱覆盖范围 (430~675 nm) [42]。

目前单一基质白光荧光粉普遍存在量子效率不高、红色光发射不足等问题, 因而难以满足市场商业应用的需要。

三、全光谱 LED 照明用荧光粉发展存在的问题

发展高品质全光谱照明对我国来说既是挑战也是机遇, 目前可供全光谱使用的蓝粉存在发射光谱窄、青粉存在光效偏低和热稳定性较差、缺乏长波段红粉以及关键设备和技术有待攻克等诸多问题, 限制了全光谱 LED 的产业发展。科研工作者对紫光-近紫外光激发的荧光粉已经开展了大量的研究工作, 但只有少数体系初步满足应用需求 (见表 1)。

目前初步应用的蓝色荧光粉为铝酸盐 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 和氯磷酸盐 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, 而后者在量子效率方面更具优势。青色荧光粉主要为氯磷酸盐 $\text{Ba}_{2.45}\text{Sr}_{2.55}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 和氮氧化物 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, 氯磷酸盐荧光粉较宽的半峰宽有利于 LED 显色能力提升。黄绿色荧光粉主要为具有石榴石结构的铝酸盐体系, 虽可发射较强的黄光, 但由于对紫光吸收较弱, 不适合用作全光谱照明黄色荧光粉。红色荧光粉主要采用氮化物体系。

尽管已经有部分波段的荧光粉可应用于全光谱 LED, 但是目前全光谱连续性差、色域饱和度低, 显色指数仍有待进一步提升, 与理想的太阳光谱尚存在差距。关键荧光粉的匮乏仍是制约全光谱 LED 发展的核心因素, 面临的主要问题包括: 可供全光谱使用的蓝粉发射光谱窄, 青粉光效偏低和热稳定性较差, 短波红粉在蓝光-黄光区域存在互吸收, 缺乏高光效长波段红粉。同时, 全光谱 LED 用荧光粉普遍存在发光效率低、热稳定性差的共性难题, 因而设计开发高光效、高稳定性荧光粉及其关键制备技术是实现全光谱健康照明产业发展的重要突破口。

四、全光谱 LED 照明用荧光粉的关键制备技术

制备技术是影响荧光粉综合性能的关键因素, 现有荧光粉制备技术分为高温固相法、气相沉积法、溶胶凝胶法、沉淀法、水热法等 [43~46], 其中高温固相法作为传统方法, 具有工艺更简单、成本低廉、更易产业化的优势, 制备的粉体粒径大、光效高, 仍然是全光谱 LED 用荧光粉的首选

表 1 紫光-近紫外光激发荧光粉情况

组成	发光性能				
	激发波长/nm	发射峰/nm	半高宽/nm	量子效率	热稳定性
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$	355	450 (蓝色)	55	☆☆☆	☆☆☆
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	405	441 (蓝色)	31	☆☆☆☆	☆☆☆☆
$\text{Ba}_{2.45}\text{Sr}_{2.55}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$	405	470 (青色)	85	☆☆☆	☆☆☆☆
$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	410	495 (青色)	30	☆☆☆☆	☆☆☆
$\text{Ga-YAG}:\text{Ce}^{3+}$	405	525 (黄绿色)	105	☆☆☆☆	☆☆☆☆
$\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$	405	520 (黄绿色)	100	☆☆☆☆	☆☆☆☆☆
$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	405	650 (红色)	91	☆☆☆☆☆	☆☆☆☆
$\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	300~500	620 (红色)	100	☆☆☆	☆☆☆

制备技术。

高温固相法的压力、真空度、温度、气氛等因素是决定荧光粉相纯度、结晶度、发光性能的关键。随着全光谱 LED 对荧光粉性能要求的逐渐提高,在相关制备技术中对这些参数控制要求也越来越高,因而对相关装备提出了更严苛的要求。以石榴石铝酸盐结构黄绿粉为代表的氧化物体系荧光粉普遍采用的高氢/低氢/空气连续化制备技术和装备已经趋于成熟。氮/氮氧化物体系荧光粉通常需要在高温高压下制备,特别是 β -SiAlON:Eu²⁺绿粉对设备的压力、真空度、温度要求很高,目前相关制备技术和市场均被日本企业垄断。此外,该体系装备仍为间歇式氮化装备,业界普遍面临着能耗高、工作效率低下、批次不稳定等问题。因此亟待开发适合规模化制备的全光谱 LED 用荧光粉关键制备技术,以及高品质、超高温高压和连续化氮化装备。

五、未来发展趋势及产业发展建议

目前,全光谱 LED 主要应用于高品质室内照明和植物照明等高端领域。囿于全光谱 LED 的成本与推广力度,在现阶段全光谱 LED 照明灯具的出货量仍然较少。随着全光谱技术的不断提升,全光谱光品质的重要性将会进一步体现,相关产品的市场占有率将会快速增长,整个 LED 行业特别是室内照明领域也将快速地由常规 LED 过渡到全光谱 LED。

为了在新一轮照明技术革命中紧跟甚至引领世界发展潮流,建议与我国战略需求相结合,充分发挥我国稀土资源和技术优势,着力推进高品质、全光谱 LED 照明用荧光粉的开发;重点布局适合紫光-近紫外光激发的宽谱蓝粉、青粉、长波红粉的开发,并发展上述荧光粉与紫光或近紫外光芯片高效匹配的技术,保障高品质全光谱 LED 产业发展的需求。攻克氮氧化物青粉以及氮化物红粉的关键制备技术,加大力度推进高温高压或者超高温高压以及连续化制备装备的开发,提升现有应用产品生产批次的稳定性;同时紧跟相关应用技术的发展,加速推进荧光粉产品的开发进度,支撑全光谱 LED 的快速发展。

参考文献

- [1] Bigot K, Barrauc C, Gondouin P, et al. Blue light toxic action spectrum on A₂E-loaded RPE cells in sunlight normalized conditions [J]. *Acta Ophthalmologica*, 2013, 91(S252): 10.
- [2] 赵芳仪,刘小浪,宋振,等.超高显色指数、全光谱白光LED封装技术[J].*照明工程学报*,2019,30(3):75-80.
Zhao F Y, Liu X L, Song Z, et al. Packaging technology for ultra-high color rendering index and full spectrum white LED [J]. *China Illuminating Engineering Journal*, 2019, 30(3): 75-80.
- [3] 李琪,辛易.全光谱LED发展现状及应用前景[J].*中国照明电器*,2017(3):12-16.
Li Q, Xin Y. Advancement and trends of full spectrum LED [J]. *China Light & Lighting*, 2017(3): 12-16.
- [4] 曹小兵,黎兰兰,冉崇高,等.健康照明之全光谱LED应用展望[J].*中国照明电器*,2019(5):11-14.
Cao X B, Li L L, Ran C G, et al. Prospects for full spectrum LED applications for healthful lighting [J]. *China Light & Lighting*, 2019(5): 11-14.
- [5] 柳丝婉,韩秋漪,李福生,等.全光谱白光LED研究进展[J].*光源与照明*,2019(2):14-19.
Liu S W, Han Q Y, Li F S, et al. Research progress of full spectrum white LED [J]. *Lamps & Lighting*, 2019(2): 14-19.
- [6] 李亚利.全光谱LED在专业照明领域的应用[J].*电子世界*,2018(10):77-78.
Li Y L. Application of full spectrum LED in professional lighting field [J]. *Electronics World*, 2018(10): 77-78.
- [7] 丁小明.温室番茄生产全光谱LED补光技术[J].*农业工程技术*,2019(16):74-75.
Ding X M. Full spectrum LED light supplementary technology for greenhouse tomato production [J]. *Agricultural Engineering Technology*, 2019(16): 74-75.
- [8] Lin C C, Lin R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(11): 1268-1277.
- [9] 刘康,郭震宁,林介本,等.高亮度白光LED混色理论及其实验研究[J].*照明工程学报*,2012,23(1):51-57.
Liu K, Guo Z N, Lin J B, et al. Theoretical and experimental investigation on mixture of high brightness white LEDs [J]. *China Illuminating Engineering Journal*, 2012, 23(1): 51-57.
- [10] 张国义,陈志忠.固态照明光源的基石——氮化镓基白光发光二极管[J].*物理*,2004,33(11):833-842.
Zhang G Y, Chen Z Z. The basis of solid state lighting: GaN white light emitting diodes [J]. *Physics*, 2004, 33(11): 833-842.
- [11] 刘军林,莫春兰,张建立,等.五基色LED照明光源技术进展[J].*照明工程学报*,2017,28(1):1-5.
Liu J L, Mo C L, Zhang J L, et al. Progress of five primary colors LED lighting source technology [J]. *China Illuminating Engineering Journal*, 2017, 28(1): 1-5.
- [12] Yan C P, Zhuang W D, Liu R H, et al. Dehydrogenation driven to synthesize high-performance Lu₂Si₄N₆C:Ce³⁺—A broad green-emitting phosphors for full-spectrum lighting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 783: 855-862.
- [13] Zhang X G, Chen Y B, Zhou L Y, et al. NUV chip based white

- LED using thermal stable Eu^{2+} -activated phosphate and borate phosphor [J]. *Materials Letters*, 2013, 93(15): 390–392.
- [14] 深圳市LED产业标准联盟. 室内健康照明设计规范第1部分: 全光谱技术要求 SZTT/LSA 024.1—2019 [S]. 深圳: 深圳市LED产业标准联盟, 2019.
Shenzhen LED Industry Standards Alliance. Indoor health lighting design specification first part: Full spectrum technology requirements SZTT/LSA 024.1—2019 [S]. Shenzhen: Shenzhen LED Industry Standards Alliance, 2019.
- [15] 蔡建奇, 高伟, 郭娅, 等. 健康照明的基础研究和标准研制的探讨 [J]. *照明工程学报*, 2017, 28(6): 24–28.
Cai J Q, Gao W, Guo Y, et al. Discussion on the fundamental research and standard developing of healthy lighting [J]. *China Illuminating Engineering Journal*, 2017, 28(6): 24–28.
- [16] 秦永豪. 高品质健康LED光源的制备与研究 [D]. 北京: 北京交通大学(硕士学位论文), 2019.
Qin Y H. Preparation and research of high quality healthy LED light source [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University (Master's thesis), 2019.
- [17] Shen C, Yang Y, Jin S, et al. Luminous characteristics and thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(4): 1045–1049.
- [18] Wang Q, Zhu G, Xin S, et al. A blue-emitting Sc silicate phosphor for ultraviolet excited light-emitting diodes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(41): 27292–27299.
- [19] Zheng J, Cheng Q, Wu S, et al. An efficient blue-emitting $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for application in near-UV white light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(42): 11219–11227.
- [20] Zhang S, Hao Z D, Zhang L L, et al. Efficient blue-emitting phosphor $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ with high thermal stability for near ultraviolet (~ 400 nm) LED-Chip based white LEDs [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 10463.
- [21] Deressa G, Park K W, Kim J S. Sr–Ba combinational effect on spectral broadening of blue $(\text{Sr},\text{Ba})_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for a high color-rendering index [J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 645: 42–47.
- [22] Li Y Q, Delsing A C A, With G D, et al. Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline-earth Silicon-Oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_{2.5}\text{N}_{2+2/3\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): A promising class of novel LED conversion [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 3242–3248.
- [23] Liu Y F, Zhang J, Zhang C, et al. $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Ce}^{3+}$: An efficient green phosphor with high thermal and radiation stability for solid-state lighting [J]. *Advanced Optical Materials*, 2015, 3(8): 1096–1101.
- [24] Yan C P, Liu Z N, Zhuang W D, et al. $\text{YScSi}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}^{3+}$ a broad cyan-emitting phosphor to weaken the cyan cavity in full-spectrum white light-emitting diodes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(18): 11087–11095.
- [25] 庄卫东, 钟继有, 徐会兵, 等. 一种荧光粉及其制备方法: CN201410069057.7 [P]. 2014.
Zhuang W D, Zhong J Y, Xu H B, et al. A phosphor and its preparation method: CN201410069057.7 [P]. 2014.
- [26] Zhong J, Zhuang W, Xing X, et al. Synthesis, structure and luminescence properties of new blue-green-emitting garnet-type $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{SiGa}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for near-UV pumped white-LEDs [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(3): 2155–2161.
- [27] Xie R J, Hirosaki N, Li Y, et al. Rare-Earth activated nitride phosphors: Synthesis, luminescence and applications [J]. *Materials*, 2010, 3(6): 3777–3793.
- [28] Zhang S S, Zhuang W D, Zhao C L, et al. Study on $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor [J]. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22(1): 118–121.
- [29] Seto T, Kijima N, Hirosaki N. A new yellow phosphor $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ for white LEDs [J]. *ECS Transactions*, 2009, 25(9): 247–252.
- [30] Kim T G, Lee H S, Lin C C, et al. Effects of additional Ce^{3+} doping on the luminescence of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ yellow phosphor [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(6): 1–3.
- [31] Huang C H, Chiu Y C, Yeh Y T, et al. Eu^{2+} -activated $\text{Sr}_8\text{ZnSc}(\text{PO}_4)_7$: A novel near-ultraviolet converting yellow-emitting phosphor for white light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2012, 4(12): 6661–6668.
- [32] Teng X M, Liu Y H, Liu Y Z, et al. Luminescence properties of Tm^{3+} co-doped- $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ red phosphor [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(5): 851–854.
- [33] Teng X M, Liu Y H, Liu Y Z, et al. Preparation and luminescence properties of the red-emitting phosphor $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ with different Sr/Ca ratios [J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(1): 58–61.
- [34] Hu Y S, Zhuang W D, He H Q, et al. High temperature stability of Eu^{2+} -activated nitride red phosphors [J]. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(1): 12–16.
- [35] Teng X M, Zhuang W D, Hu Y S, et al. Luminescence properties of nitride red phosphor for LED [J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 25(5): 652–655.
- [36] Fu J, Zhang Q, Li Y, et al. Highly luminescent red light phosphor $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ under near-ultraviolet excitation [J]. *Journal of Luminescence*, 2010, 130(2): 231–235.
- [37] Sahu I P, Bisen D P, Brahme N, et al. Luminescent properties of R^{+} doped $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R}^{+}=\text{Li}^{+}, \text{Na}^{+}$ and K^{+}) orange-red emitting phosphors [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(7): 6721–6734.
- [38] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q. Luminescent properties of Samarium ion in Calcium Molybdate [J]. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22(6): 821–824.
- [39] Xu J, Ueda J, Tanabe S. Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of Cr^{3+} in garnets [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(9): 4033–4044.
- [40] 洪薪超, 孙晶, 周晨, 等. Cr^{3+} 在不同基质 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 或 Ga_2O_3 中的荧光特性 [J]. *无机化学学报*, 2019, 35(6): 1059–1064.
Hong X C, Sun J, Zhou C, et al. Fluorescence characteristics of Cr^{3+} in different matrices $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ or Ga_2O_3 [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(6): 1059–1064.
- [41] Guo C, 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]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(11): 310–314.

- [42] Brgoch J, Borg C K, Denault K A, et al. An efficient, thermally stable cerium-based silicate phosphor for solid state white lighting [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52 (14): 8010–8016.
- [43] Xiong Z X, Song C X, Wu W, et al. Effect of sintering time on luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor [J]. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22 (Z1): 137–139.
- [44] Li X, Liu H, Wang J Y, et al. YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39 (12): 1923–1930.
- [45] 罗鸣, 于文肖, 石士考, 等. 白光LED用钨酸盐红色荧光粉水热合成法的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(2): 21–23.
- Luo M, Yu W X, Shi S K, et al. Progress in synthesis of molybdate red emitting phosphor for white-LED via hydrothermal method [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(2): 21–23.
- [46] 陈凯, 徐会兵, 邵冷冷, 等. 白光LED用β-Sialon:Eu²⁺ 氮氧化物绿色荧光粉的研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(4): 440–448.
- Chen K, Xu H B, Shao L L, et al. Research progress in β-Sialon:Eu²⁺ Oxynitride green phosphors for white LED [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2017, 35 (4): 440–448.