湿热环境下 LED 荧光粉的性能退化规律及机理研究

樊嘉杰^{1,2},王 珍^{1,2},罗 潇^{1,2},周 玲^{1,2},樊学军³,张国旗⁴

(1. 河海大学, 江苏 常州 213022)

(2. 常州市武进区半导体照明应用技术研究院, 江苏 常州 213161)

(3. 美国拉玛尔大学, 德克萨斯 博蒙特 77710)

(4. 荷兰代尔夫特理工大学, 代尔夫特 2628)

摘 要:选用制备高品质白光 LED 所常用黄、红、橙 3 种荧光粉,研究其在高温高湿老化试验和浸水模拟饱和水环境 实验中的发光性能、发热性能、晶体结构和微观颗粒形貌变化规律,分析不同荧光粉的性能退化机理。结果表明:(1) 在湿热环境下荧光粉易与水发生反应产生 OH⁻,提升湿环境 pH 值,引起主体晶体结构结晶度下降,晶格振动增强,光 致发热能量增加,诱发热猝灭效应;同时荧光粉表面粗化效应增加蓝光散射,降低蓝光吸收和转化效率;(2)在浸水 模拟实验的饱和水环境中,荧光粉的发光性能和发热性能变化规律与高温高湿长期老化试验结果一致,可以有效评估 LED 荧光粉在湿热环境下可靠性。

关键词:白光 LED;荧光粉;高温高湿;浸水模拟实验;失效机理
中图法分类号:O482.91
文献标识码:A
文章编号:1002-185X(2020)01-0153-08

随着大功率白光发光二极管(LED)技术的飞速 发展,传统白炽灯和荧光灯逐渐被取代^[1,2]。近几年来, 人们对照明的要求开始从节能环保逐渐转向对健康舒 适的追求,下一代白光 LED 不仅仅需要低成本和高光 效,更须满足健康、舒适、高光色品质、低频闪、高 可靠性等需求。具有高显色指数的全光谱白光 LED 在 室内照明、医疗健康照明、植物照明、特种显示、汽 车照明等应用领域的潜力巨大,是未来照明技术的重 要发展方向。大功率白光 LED 封装通常由蓝光芯片、 YAG 黄色荧光粉和封装材料组成,其发光原理是蓝光 激发黄色荧光粉转换成黄光,再经蓝光与黄光混合成 白光^[3-5]。然而,由于红光和绿光部分光谱的缺失使得 传统黄色荧光转换型 LED 的显色指数偏低,这对实现 高品质、全光谱白光 LED 提出了考验。因此,选择合 适、稳定的荧光粉材料对实现高品质和高可靠白光 LED 至关重要^[6-8]。

通常 LED 工作时,涂覆在芯片上的荧光粉/硅胶 复合材料会受高温、高湿和强蓝光照射的影响,这将 加速荧光粉量子效率和封装材料性能的退化,从而导 致 LED 光源的流明效率降低和色坐标发生漂移^[9-11]。 例如, M. D. Lago 等人^[12]研究了远程荧光粉在高温加 速条件下的老化机理和可靠性,发现高温可以加速荧 光粉的老化,具体表现为降低荧光转化效率,改变其 光-色性能。M. Choi 等人^[9]提出了 LED 在高温高湿实 验中荧光粉的老化可能是由于荧光粉在湿气环境下发 生水解反应造成的,并通过直接测量荧光粉的 pH 值 变化来验证荧光粉的水解反应机理。J. L. Huang 等 人^[13]发现中功率白光 LED 在高温高湿可靠性测试后 会发生硅胶碳化现象,并将其归因于焦耳热、荧光粉 自发热以及湿气条件下硅胶对蓝光过度吸收等。在 LED 封装器件中单一黄色荧光粉自发热机理、实验和 模型方面,华中科技大学学者[14]从荧光粉的加入导致 硅胶碳化现象出发,分析了 YAG 黄色荧光粉自发热 的原因,并建立了荧光粉颗粒的自发热模型,预测荧 光粉自发热最高温度可以达到 540.16 ℃。然而 LED 的结温一般无法达到此温度,所以推测荧光粉自发热 是导致硅胶碳化的主要原因。材料学者通常提出新型 荧光粉的制备方法[15,16],通过瞬态光致发光机制和热 猝灭试验来评估荧光粉的稳定性[17-19]。也有学者研究 了湿气加速荧光粉瞬态发光性能衰减机理^[20-22]。但是, 在长期湿热环境的老化过程中,同时考虑多种荧光粉 的光致发光性能和光致发热性能退化规律,对制备高

收稿日期: 2019-01-22

基金项目:国家自然科学基金(51805147, 61673037);江苏省六大人才高峰项目(GDZB-017);中央高校基本科研业务费专项资金(2017B15014)

作者简介: 樊嘉杰,男,1983 年生,博士,副教授,河海大学机电工程学院,江苏 常州 213022,电话: 0519-85191933, E-mail: jay.fan@connect.polyu.hk, jiajie.fan@hhu.edu.cn

品质和高可靠白光 LED 更有意义。

本实验以制备高品质白光 LED 常用的黄、红、橙 3 种荧光粉为研究对象,通过分析其发射光谱和热效 应,研究其在长期高温高湿加速老化试验(85 ℃,85%) 中的光致发光性能和光致发热性能的变化规律。此外, 还通过浸水模拟实验研究饱和水环境中荧光粉的水解 机理,以及该过程中荧光粉的光致发光性能、光致发热 性能变化规律,并利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电 子显微镜(SEM)对其微观退化机理进行分析。

1 实 验

选取了来自 Internatix 的 3 种常用单色荧光粉,分别为 YAG 黄粉(代号: YAG04)、氮化物基红粉(代号: R6535)和硅酸盐基橙粉(代号: O5544),如图 1 和表 1 所示。该 3 种单色荧光粉通常用于制备高品质白光 LED 光源。

研究方案和实验设计如图 2 所示。主要实验包括:长期高温高湿(85 ℃,85%RH)老化试验和浸 水模拟实验。材料性能表征测试主要包括:基于荧光 粉激发光谱与热猝灭分析系统的光谱分析、基于热成 像仪的光致发热分析、XRD 晶体结构分析和 SEM 显 微形貌分析。

2 结果与分析

2.1 高温高湿老化试验结果分析

2.1.1 光致发光性能随老化时间的变化规律

采用远方 EX-1000 荧光粉激发光谱与热猝灭分析 系统分别测试 3 种单色荧光粉经过高温高湿环境 (85 ℃,85%RH) 老化后的发射光谱。

如图 3 所示,经过 1500 h 老化后,3 种单色荧光

粉的发光强度均下降,分别下降至初始值的93%,97% 和87%;3种单色荧光粉的峰值波长和半波宽FWHM 保持相对稳定。但是,橙色荧光粉O5544的发射峰值 下降速率和幅度最大,其半波宽FWHM 上升速率和 幅度最大。这表明:橙粉O5544在高温高湿环境下的 长期稳定性最差,发光强度和颜色纯度性能均出现较 大程度的退化。

2.1.2 光致发热性能随老化时间的变化规律

为了研究荧光粉的光致发热性能,首先通过有限 元仿真模拟荧光粉的光致发热现象。如图 4a,4b 所示, 首先采用密排六方结构构建荧光粉的紧密堆积基本单



图 1 实验样品 Fig.1 Experimental samples

表 1 3 种荧光粉的基本信息

 Table 1
 Main information of three phosphors

No.	Host composition	Particle size	Color coordinates
YAG04	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	D50V-5~17 μm	X=0.444
			<i>Y</i> =0.536
R6535	CaAlSiN ₃	D50V-15.5 µm	<i>X</i> =0.643
			<i>Y</i> =0.356
O5544	(Ba, Sr) ₃ SiO ₅	D50V-16.5 µm	<i>X</i> =0.553
			<i>Y</i> =0.44







图 3 3 种荧光粉发射光谱特征值与老化时间关系

Fig.3 Emission characteristics of three phosphors vs. aging time: (a) normalized intensity at peak, (b) normalized peak wavelengths, and (c) normalized FWHMs



图 4 荧光粉的密排六方堆积模型及不同颗粒间距的仿真结果

Fig.4 Close-packed hexagonal structure (a, b) and the thermal simulation results for different particle spacings: (c) 2.0r, (d) 2.2r, and (e) 2.4r

元模型。假设宏观模型为该基本结构单元的累积,不 考虑缺陷或杂质。r为荧光粉颗粒半径,取 r=10 μm。 考虑荧光粉与空气之间的热交换,本研究通过布尔运 算将六方空气盒和荧光粉颗粒装配在一起。

通过仿真模拟研究了荧光粉颗粒间距对温度梯度 的影响,颗粒间距分别设置为 2.0r, 2.1r, 2.2r, 2.3r, 2.4r。图 4c~4e 是颗粒间距为 2.0r、2.2r、2.4r 的仿真 结果。结果表明:随着荧光粉颗粒间距增大,颗粒间 空气阻热效应增加,造成了荧光粉紧密堆积模型中的 温度梯度增加。如图 5 所示,本研究还利用非线性拟 合构建了颗粒间距和温度梯度之间的关系,发现其满 足对数函数关系:

$$y = 658.4 \ln x - 1495.4$$
 (1)

为了测量荧光粉在高温高湿老化前后的光致发热 性能,设计了荧光粉温度测试装置,如图 6a 所示。该



图 5 荧光粉颗粒间距与温度梯度之间的关系

Fig.5 Temperature gradient vs. phosphor particle spacing

装置由红外热成像仪、控温平台、峰值波长为 425 nm 的 LED 蓝光芯片、带圆孔的导光板、带有深 0.2 mm 直径为 14 mm 圆柱形凹槽的荧光粉承载玻璃片(尺寸 为 4 cm×4 cm×0.5 mm)组成,如图 6b 所示。在本实 验中,以 LED 蓝光芯片为激发光源,利用控温平台保 持 LED 蓝光芯片的基板温度为 30 ℃。在不同驱动电 流下控制光源的激发光强度,待热平衡后利用红外热 成像仪对荧光粉表面热分布进行测量。

表2为当LED 蓝光芯片的驱动电流为350 mA时, 3 种单色荧光粉经过 1500 h 老化前后的热成像图对 比。结果表明:经高温高湿老化后3种荧光粉的表面 温度均提高,其中,橙粉 O5544 的温度增量最高。结 合上文中高温高湿条件下荧光粉的光致发光性能变化 规律,从能量守恒角度分析,当光致发光能量下降, 荧光粉的光转换效率降低,导致光致发热能量升高, 荧光粉表面温度升高。由此可见,从光致发热测量结 果也可以证明所选橙粉 O5544 在高温高湿环境下的长 期稳定性和可靠性较差。

2.1.3 晶体结构分析

荧光粉材料组成和结构是决定其性能的基本因素。采用 X 射线衍射(XRD)对老化前后荧光粉的晶体结构进行分析,以检测其晶体结构变化。

3 种单色荧光粉在 1500 h 高温高湿环境老化前后 的 XRD 对比图谱如图 7 所示。根据布拉格定律: $2dsin\theta=n\lambda$ 。图中可以知道黄粉 YAG04、红粉 R6535 和橙粉 O5544 的最强特征峰分别在 $2\theta=33.3$ °, 37.2°, 31.1°。对比标准卡 JCPDS, 3 种单色荧光粉的衍射峰 与标准卡片的衍射峰吻合度很好,由此可见:黄粉 YAG04 为单一 Y₃Al₅O₁₂ 相,红粉 R6535 为单一 CaAlSiN₃相,橙粉 O5544 为单一(Sr, Ba)₃SiO₅ 相^[6]。

此外,如表3所示,通过比较荧光粉老化前后的 最强特征峰的强度变化可知:老化后荧光粉的最强特 征峰强度均出现不同程度下降,3种单色荧光粉



图 6 荧光粉光致发热性能测试测量装置及测试样品 Fig.6 Test temperature fixture (a) and test samples (b)









Fig.7 XRD patterns of three phosphors before and after 1500 h ageing: (a) YAG04, (b) R6535, and (c) O5544

YAG04、R6535、O5544 的下降幅度分别为初始强度 的 85%, 80%, 58%。进一步表明:高温高湿环境下荧 光粉的结构变差,结晶度下降,其中,橙粉 O5544 衍 射峰强度下降最快,这也从微观晶体结构变化方面解 释了其在高温高湿环境下稳定性和可靠性差的原因。

2.2 浸水模拟实验结果分析及讨论

为了进一步探索荧光粉在高温高湿环境下性能退 化的机理,设计并进行了荧光粉的浸水模拟实验,通 过测量不同阶段溶液 pH 值、荧光粉的光致发光性能、 光致发热性能和微观结构,以研究饱和水环境中荧光 粉的水解反应机理。

2.2.1 pH 值随浸泡时间的变化规律

为了检测水和荧光粉的相互作用,将3种荧光粉 直接放入去离子水中测试水溶液的 pH 值变化。具体 操作流程如图8所示:首先取0.2g 荧光粉放入40 mL 去离子水中;然后,用磁力搅拌器将水和粉搅拌均匀 并控温,同时利用 pH测试仪原位检测溶液 pH 值变化。

图 9 显示经过 1600 s 浸泡后 3 种荧光粉的 pH 值 均上升,且在 200 s 内急剧上升,以后趋于平稳,这

表明:3 种荧光粉均发生了不同程度的水解反应,pH 值上升说明水解反应中产生了大量的 OH,由此推断 橙粉 O5544 和红粉 R6535 的水解反应方程式如(2),(3) 所示^[6]。其中,橙粉 O5544 水溶液的 pH 值上升幅度 最大,水解反应最剧烈,这也从另一方面表明橙粉 O5544 的耐水性较差。

(Sr, Ba)₃SiO₅+4H₂O↔Sr²⁺+Ba²⁺+4OH⁻+H₄(Sr, Ba)SiO₅(2)
 CaAlSiN₃+2H₂O↔Ca²⁺+2OH⁻+H₂AlSiN₃ (3)
 2.2.2 光致发光性能随浸泡时间的变化规律

通过测量不同浸泡时间下 3 种荧光粉发射光谱的 峰值强度、峰值波长和半波宽来表征其光致发光性能。

表 3 1500 h 老化前后荧光粉 XRD 最强特征峰强度

 Table 3 XRD peak intensity of phosphors before and after

 1500 h ageing

Ageing time/h	YAG04	R6535	O5544
0	74000	27500	50000
1500	63000	22000	29000



图 8 3 种荧光粉水溶液及浸水模拟实验中 pH 值测试 Fig.8 Phosphor solutions and pH measurement in water immersion test



图 9 3 种荧光粉水溶液 pH 值随浸泡时间的变化 Fig.9 pH values of three phosphor solutions vs. soaking time

取样和测试流程为:首先称取以上 3 种荧光粉各 20 g, 分别放入 200 mL 的去离子水中,用玻璃棒搅拌均匀; 然后静置 200 s,用滤纸过滤并在加热平台上烘干;在 烘干后的 3 种单色荧光粉中分别取 10 g,放入 100 mL 去离子水中继续反应,静置 1800 s 后再取出过滤烘干; 最后,采用远方光电 EX-1000 荧光粉激发光谱和热猝 灭分析系统测量不同浸水时间时荧光粉的发射光谱。

测量结果如图 10 所示,在饱和水环境中浸泡 1800 s 后, 橙粉 O5544 的发射峰值下降速率最大和半 波宽上升速率最大,该现象与高温高湿环境老化后的 光致发光性能变化规律一致。以上结果说明荧光粉在 湿环境下发生水解反应是引起其光转换效率降低的主 要原因。







Fig.10 Emission characteristics of three phosphors vs. soaking time: (a) normalized intensity at peak, (b) normalized peak wavelengths, and (c) normalized FWHMs

2.2.3 光致发热性能随浸泡时间的变化规律

运用荧光粉温度测试装置对 3 种荧光粉在饱和 水环境中浸泡不同时间后的光致发热性能进行测量。 表 4 为 3 种荧光粉表面温度的变化情况,由表可知:

表 4 3 种荧光粉的热成像图随浸泡时间的变化

Table 4Thermal imaging of three phosphors vs. soaking time $(I_f = 150 \text{ mA})$ (Temperature unit °C)



浸泡时间越长,3种荧光粉表面温度上升越大,且橙粉 O5544 温升最高,这与其高温高湿老化测试结果一致。

2.2.4 晶体结构及微观颗粒形貌分析

为了探索荧光粉浸泡在去离子水中其晶体结构 随时间的变化规律,对 3 种单色荧光粉在饱和水环 境中不同浸泡时间时的 XRD 谱图进行分析,如图 11 所示。

表 5 对比 3 种荧光粉在饱和水环境中不同浸泡时 间时的最强衍射峰强度,结果显示: 3 种荧光粉的衍 射峰强度都显著下降,表明浸泡去离子水后的荧光粉 发生了水解使其结构变差,结晶度下降,而且橙粉 O5544 水解速率最快,该现象与高温高湿环境老化后 的金相结构变化规律一致。为了进一步确认荧光粉在 去离子水中发生了水解反应,采用扫描电子显微镜 (SEM)对比分析浸水实验前后荧光粉颗粒表面形貌 变化。如图 12 可知, 3 种荧光粉颗粒表面都变粗糙, 其中橙粉 O5544 表面粗化最明显。





Fig.11 XRD patterns of three phosphors vs. soaking time: (a) YAG04, (b) R6535, and (c) O5544

综上所述,从湿热环境中荧光粉晶体结构和微观 颗粒形貌变化,可以判断引起其光致发光性能退化的 主要原因是荧光粉发生水解反应,该反应首先导致荧 光粉主体晶体结构结晶度下降,晶格振动增加从而引 起光致发热能量增加,诱发热猝灭效应;其次,荧光 粉表面粗糙度增加造成蓝光散射能量增加,蓝光吸收 和转化效率降低。

表 5 荧光粉 XRD 最强特征峰强度随浸泡时间的变化 Table 5 XRD peak intensity of phosphors vs. soaking time

UIII	e		
Soaking	YAG04	R6535	O5544
time/s			
0	80000	29000	54000
200	77500	26000	41000
1800	75000	25000	33000



图 12 水解前后 3 种荧光粉颗粒微观形貌对比

Fig.12 Surface morphologies of three phosphors before (a, c, e) and after (b, d, f) water immersion test: (a, b) YAG04, (c, d) R6535, and (e, f) O5544

3 结 论

1)在长期湿热环境中,荧光粉光致发光强度出现 明显下降,颜色纯度也会受到影响;其次,当光致发 光能量下降,荧光粉的光转换效率降低,导致光致发 热能量升高,荧光粉表面温度升高;荧光粉的结构变 差,结晶度下降。

2)饱和水环境中荧光粉的模拟实验证明荧光粉与 水发生反应产生 OH⁻,溶液 pH 值上升,表明发生水 解反应;测试不同浸泡时间时 3 种荧光粉光致发光性 能和光致发热性能的变化规律,与高温高湿长期老化 试验结果一致;晶体结构和微观颗粒形貌变化揭示了 荧光粉性能退化的微观机理主要是:首先,主体晶体 结构结晶度下降,晶格振动增加,光致发热能量增加, 诱发热猝灭效应;其次,荧光粉表面粗化造成蓝光散 射能量增加,而相对蓝光吸收和转化效率降低。

参考文献 References

 Liu Z, Liu S, Wang K et al. IEEE Photonics Technology Letters[J], 2008, 20(24): 2027

- [2] Pimputkar S, Speck J S, Denbaars S P et al. Nature Photonics[J], 2003, 3(4): 180
- [3] Xiao Zhiguo(肖志国). Solid State Lighting Luminescent Materials and Application(半导体照明发光材料及应用)[M].
 Beijing: Chemical Industry Press, 2014
- [4] Wen Shangsheng(文尚胜), Yao Rihui(姚日晖), Wu Yuxiang(吴玉香). Solid State Lighting Technology (半导体照明技术)[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2013
- [5] Chen Yu(陈宇). LED Manufacturing Technology and Application(LED 制造技术与应用)[M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2013
- [6] Fan J, Zhang M, Luo X et al. Journal of Materials Science Materials in Electronics[J], 2017, 28(23): 17 557
- [7] Hui S Y, Li S N, Tao X H et al. IEEE Transactions on Power Electronics[J], 2010, 25(10): 2665
- [8] Schubert E F, Kim J K. Science[J], 2005, 308(5726): 1274
- [9] Choi M, Kim K H, Yun C et al. Microelectronics Reliability[J], 2014, 54(12): 2849
- [10] Fan J, Yung K C, Pecht M. Expert Systems with Applications[J], 2015, 42(5): 2411
- [11] Hu J Z, Yang L Q, Shin M W. Proceedings of 56th Electronic Components & Technology Conference 2006, Vol 1 and 2[C]. San Diego, CA: IEEE Xplore, 2006: 1957
- [12] Lago M D, Meneghini M, Trivellin N et al. Microelectronics

Reliability[J], 2012, 52(9-10): 2164

- [13] Huang J, Duan S G, Koh S et al. IEEE Transactions on Device & Materials Reliability[J], 2015, 15(4): 478
- [14] Fu Xing(付星). Thesis for Master Degree(硕士论文)[D].
 Wuhan: Huazhong Uniersity of Science and Technology, 2014.
- [15] Ma C Y, Cao Y G, Shen X F et al. Optical Materials[J], 2017, 69: 105
- [16] Pan Y X, Chen Z, Jiang X Y et al. Journal of the American Ceramic Society[J], 2016, 99(9): 3008
- [17] Gang S R, Kim D, Kim S M et al. Microelectronics Reliability[J], 2012, 52(9-10): 2174
- [18] Chen Y B, Wu K L, He J et al. Journal of Materials Chemistry C[J], 2017, 5(34): 8828
- [19] Kim Y H, Arunkumar P, Bin Im W. Ceramics International[J], 2015, 41(3): 5200
- [20] Tsai C C, Liou J S, Cheng W C et al. Proceedings of 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)[C]. Lake Buena Vista, FL: IEEE Xplore, 2011: 1626
- [21] Withnall R, Silver J, Ghazli M et al. Proceedings of the 19th International Display Workshops, Vol. 3[J], Kyoto: International Display Workshops, 2012, 19: 1727
- [22] Zhang C N, Uchikoshi T, Xie R J et al. Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2016, 18(18): 12 494

Degradation Mechanism Analysis for LED Phosphors under Hygrothermal Environment

Fan Jiajie^{1,2}, Wang Zhen^{1,2}, Luo Xiao^{1,2}, Zhou Ling^{1,2}, Fan Xuejun³, Zhang Guoqi⁴

(1. Hohai University, Changzhou 213022, China)

(2. Changzhou Institute of Technology Research for Solid State Lighting, Changzhou 213161, China)

(3. Lamar University, Beaumont, TX 77710, USA)

(4. Delft University of Technology, Delft 2628, the Netherlands)

Abstract: This study selects yellow, red and orange phosphors used in high color rendering white packages, analyzes their luminescence and thermal properties, crystal structures and micro morphologies during both the high temperature and high moisture ageing test and the water immersion test, and finally figures out the degradation mechanisms of different phosphors. The results show that: 1) the hydrolysis reaction of phosphors under hygrothermal environment produces OH⁻ and increases the environment's pH value, which can lower the crystallinity of phosphor hosts, increase the lattice vibration and light-induced heat, and enhance the thermal quenching effect of phosphors. Meanwhile, the surface roughening of phosphor particles can increase the blue light scattering and lower its absorption and conversion efficiency; 2) the degradation trends of both luminescence and thermal properties of phosphors under the water immersion test are similar to those under high temperature and high moisture ageing test. So it is an effective method to assess the reliability of LED phosphors under hygrothermal environment.

Key words: white LED; phosphors; hygrothermal environment; water immersion test; degradation mechanisms

Corresponding author: Fan Jiajie, Ph. D., Associate Professor, College of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, P. R. China, Tel: 0086-519-85191933, E-mail: jay.fan@connect.polyu.hk, jiajie.fan@hu.edu.cn