

面向紫光激发白光 LED 用荧光材料的耐候性

潘泽晟^{1,2}, 游雅萍^{1,2}, 郑雅^{1,2}, 陈海杰^{1,2}, 王连军^{1,2}, 江莞^{1,2}

(东华大学 1. 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室; 2. 功能材料研究中心, 上海 201620)

摘要: 紫光激发白光发光二极管(Light Emitting Diode, LED)具有色温可调、视觉友好等优点, 已经受到了广泛关注。但是, 适用于紫光(400~420 nm)激发的高性能荧光材料尚未取得大规模应用, 其中荧光材料的耐候性是评判其是否具有商业化应用潜力的重要因素之一。然而, 目前针对荧光材料耐候性的研究却十分缺乏。本研究首先采用固相反应法制备了 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 三种 LED 用紫光激发稀土发光材料。然后开展了荧光粉在高温高湿、水浸泡、LED 芯片紫光辐照等条件下的耐候性实验, 研究了其耐候性以及失效机理。最后, 将三种荧光粉与 400 nm 紫光芯片组合, 制备了白光 LED 器件。结果表明, 相较于同体系荧光粉, 本研究所制备的荧光粉不仅在发光性能方面有所优化, 而且对材料在不同使用环境下的耐候性表征更为全面。所制备的白光 LED 器件的显色指数为 93.6、色温为 5151 K、色坐标为(0.34, 0.36), 展现出优质的白光照明性能, 且白光 LED 器件的耐候性相对于单一荧光粉有所提升。上述研究表明, 对荧光材料及其对应的 LED 器件进行耐候性评估是至关重要的。本工作率先开展了紫光激发 LED 用荧光材料的耐候性研究, 对于推动其应用具有指导和借鉴意义。

关键词: 耐候性; 稀土发光材料; 白光 LED; 紫光激发

中图分类号: O482 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)03-0314-09

Stability of Phosphors for White LED Excitable by Violet Light

PAN Zesheng^{1,2}, YOU Yaping^{1,2}, ZHENG Ya^{1,2}, CHEN Haijie^{1,2},
WANG Lianjun^{1,2}, JIANG Wan^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Violet light excited white light emitting diodes (LEDs) have attracted widespread attention due to their advantages of tunable color temperature and visual comfort. However, high-performance phosphors suitable for violet light excitation (400–420 nm) have not yet been widely applied on a large scale. One of the key factors regarding the commercial utilizations is the stability. Unfortunately, there still lacks research on this issue. In this study, three rare-earth phosphors suitable for violet light excitation in LEDs were synthesized *via* a solid-state reaction method, namely $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$. The stability experiments were then conducted under conditions of high temperature and humidity, water immersion, and long-term violet light irradiation from LED chips. The luminescent properties, failure mechanisms, and environmental stability were analyzed. Finally,

收稿日期: 2024-08-30; 收到修改稿日期: 2024-10-28; 网络出版日期: 2024-11-25

基金项目: 国家重点研发项目(2021YFB3500504)

National Key Research and Development Program of China (2021YFB3500504)

作者简介: 潘泽晟(1998–), 男, 博士研究生. E-mail: panzes@mail.dhu.edu.cn

PAN Zesheng (1998–), male, PhD candidate. E-mail: panzes@mail.dhu.edu.cn

通信作者: 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn; 陈海杰, 研究员. E-mail: haijie.chen@dhu.edu.cn

WANG Lianjun, professor. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn; CHEN Haijie, professor. E-mail: haijie.chen@dhu.edu.cn

a white LED device was prepared by combining the as-synthesized three phosphors onto a 400 nm violet light chip. Results demonstrate that the as-synthesized phosphors exhibit not only optimized luminescence performance compared to phosphors prepared in former works, but also a more comprehensive evaluation of environmental stability across different conditions. The white LED device achieves a color rendering index of 93.6, a correlated color temperature of 5151 K and a color coordinate of (0.34, 0.36), showcasing excellent white light illumination performance. Furthermore, the environmental stability of the white LED device is improved compared to individual phosphors. By taking lead in investigating the environmental stability of violet light excited LED phosphors, this work provides valuable insights and guidance for advancing their applications.

Key words: environmental stability; rare earth luminescent material; white light emitting diode; violet light excitation

白光 LED 是一种新型的照明技术, 与传统的白炽灯、荧光灯和气体放电灯相比, 具有能耗低、亮度高、结构紧凑、响应速度快、绿色环保等优点^[1-2]。得益于其平面封装的特点, 白光 LED 可被开发成小巧轻便的产品, 并逐步取代传统的照明方式, 被视为第四代照明光源^[3]。白光可以由红、绿、蓝三基色或者由其他颜色组合获得。目前, 获得白光的途径主要包括: 三基色 LED 芯片组合、蓝光 LED 芯片结合 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) 黄色荧光粉、紫光 LED 芯片结合红绿蓝三色荧光粉^[4-5]。其中三基色 LED 芯片组合存在控制电路复杂, 对封装技术要求高和随使用时间延长容易出现光色漂移等问题, 不适用于室内照明; 蓝光 LED 芯片结合 YAG:Ce 黄色荧光粉是目前最常用的白光实现方式。该组合具有光转化效率高、热稳定性好、封装工艺简单等优点, 但获得的白光色温偏高, 显色指数较低, 难以满足优质室内照明或宽色域显示的要求。更重要的是, 过量的蓝光对于人眼视网膜具有不利影响, 同时容易对人类的睡眠和各类生理活动造成危害^[6-7]。相比之下, 紫光 LED 芯片结合红绿蓝三色荧光粉较好地解决了蓝光 LED 芯片结合 YAG:Ce 黄色荧光粉中蓝光溢出的问题。通过调节红绿蓝三色荧光粉的比例, 不仅能够获得更接近于太阳光的白光, 扩展其应用范围, 显色指数可以达到 98~99, 而且易于调节器件的相关色温, 以适用不同场所的照明需求, 如室内光源、博物馆展示和植物照明等领域。随着近年来紫光芯片效率的提升, 针对紫光激发荧光粉的研究呈上升态势^[8-11]。目前, 研究人员开发了许多高效的紫光激发荧光粉, 其中部分已成功实现商用化 (如 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ^[12]、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ^[13]、 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ^[14]、 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ ^[15]、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ^[16]和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ^[17]等)。即便如此, 这些商用荧光粉在实际应用中仍存在不足。

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 作为目前使用最多的商业蓝粉, 具有较高的发光效率, 但其最佳激发波长都集中在紫外区域, 和紫光芯片的发射波长 (~400 nm) 匹配度较差, 而且 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 在使用一段时间后易出现发光衰减和色坐标漂移等问题; 商用绿粉 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 则存在热稳定性不佳的问题, 尽管研究人员尝试通过调节荧光粉中 Ba、Sr 离子的固溶比来提高其热稳定性, 但实际作用仍然有限^[18-19]; 商业黄粉 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 具有较高的产率 (>80%), 但其热稳定性同样有待提高; 商业红粉 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 发光效率高且热稳定性好, 对蓝光和紫光都具有较好的吸收, 但其作为氮化物往往制备工艺繁琐, 生产成本低, 且在实际应用中存在蓝光重吸收的问题, 影响了白光 LED 的使用效果。基于以上问题, 研究人员开发了各种新型的紫光激发荧光粉, 企望实现高光效、高显色指数的白光 LED 照明^[20-23]。

直到目前, 紫光激发荧光粉的研究主要针对 4f-5d 跃迁的 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 作为激活离子或敏化剂, 三价镧系元素 (如 Dy^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 等) 和过渡金属离子 (如 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 等) 作为激活剂的发光材料。这是由于 4f-5d 跃迁是允许跃迁, 通常具有较高的发射强度, 且 4f-5d 跃迁的光谱特征受晶体环境的影响强烈, 通常能够通过改变基体的晶体结构或改变其化学组成来调节激活离子的发光性能。研究人员尝试通过阴阳离子取代、掺杂浓度控制或多相混合等方式来调整基体晶体结构^[24], 或将激活离子引入基体内不同阳离子位点^[25]以实现激活剂在不同配位环境下的发射。随着紫光激发荧光粉研究的深入, 其重点问题在于激光波段更好地匹配紫光芯片 (400~420 nm)。Liu 等^[26-27]在 $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ 体系中分别掺杂了 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} , 得到了 400 nm 激发下外量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE) 为 45.4% 和内量子效率

(Internal Quantum Efficiency, IQE)为82%的蓝色和绿色荧光粉。Wei等^[28]在制备 $\text{Cs}_2\text{BaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的基础上,分别引入 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 对 Ba^{2+} 进行部分取代,使其激发峰向紫光区域移动的同时,荧光量子产率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY)由82.7%提高到了98.9%。通过调节掺杂离子浓度,实现了其发射光谱由绿光到黄橙光连续可调。Liao等^[29]在 $\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{1.5}\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 体系中引入了少量 Cl^- ,研究发现随着 Cl^- 浓度提高, Eu^{2+} 的掺杂位点倾向于由 K^+/Rb^+ 位向 Ca^{2+} 位转变,获得由橙光到蓝光的光谱调谐,并得到了紫光激发下显色指数为93.6的单一基质白光。

尽管越来越多发光性能优异的荧光粉被开发,但对于荧光粉本身耐候性的研究仍十分缺乏。荧光粉耐候性的优劣是评价其是否能够实现商业化应用最重要的因素之一,包括温度、湿度和光照条件等各种环境因素,都会对荧光粉的发光性能造成影响^[30-33]。比如,温度升高会引发荧光材料发光中心非辐射跃迁加剧,荧光强度降低,严重时甚至会导致材料热解^[34]。对于部分对湿度敏感的荧光材料,如卤化物和硫化物荧光材料等,较高的湿度环境会引发材料表面发生可逆或不可逆水解,严重影响材料光学性能^[35]。同时,长时间的光辐照可能会促使荧光材料发生“光漂白现象”,影响发光性能^[36]。近年来,越来越多的研究人员通过表面改性^[37-38]、离子掺杂^[39-40]和玻璃陶瓷化^[41-43]等方法提高荧光材料的稳定性。例如, Li等^[43]在玻璃基体中原位生长 $\text{NaAlSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 微晶,获得了复合荧光玻璃。该复合材料的环境稳定性相比于单一荧光粉有了较大的提高,适用于大功率LED/激光二极管(Laser Diode, LD)领域。总之,研究荧光粉在高温、高湿环境和长时间光辐照环境等条件下的耐候性对于提高LED器件在严苛条件下的应用十分重要。

综上所述,本研究以激发波段与紫光芯片匹配且发光性能优异的三种荧光粉($\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ ^[20]红色荧光粉、 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ ^[21]蓝色荧光粉和 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[22]绿色荧光粉)为例,在研究其发光性能的基础上,重点探索了这三种荧光粉在高温、高温高湿、水浸和LED芯片紫光辐照状态下的稳定性及失效机理。最后,将这三种荧光粉与400 nm的紫光芯片组合,制备了白光LED器件。在获得高显色指数白光照明的同时,对比了白光LED器件和荧光粉的耐候性差异。本研究率先开展了紫光激发LED用荧光材料的耐候性研究,对于推动其应用具有指导和借鉴意义。

1 实验方法

1.1 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉

$\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉由高温固相反应制得。首先,将原材料 K_2CO_3 (分析纯,AR)、 CaCO_3 (AR)、 CaF_2 (AR)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR)和 Eu_2O_3 (99.99%)按照化学计量比称量后用玛瑙研钵研磨均匀。然后,将混合物转移到刚玉坩埚内,置于箱式炉中,在空气气氛、500℃条件下预烧4h。接着,将预烧后的粉末放置于管式炉中,在氮氢气氛($\text{N}_2:\text{H}_2$ 体积比95:5)、850℃条件下保温4h。最后,待反应降至室温,将荧光粉研磨均匀后进行各类测试表征。

1.2 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉

$\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉由高温固相反应制得。首先,将原材料 K_2CO_3 (AR)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AR)、 Eu_2O_3 (99.99%)和质量分数为5%的 H_3BO_3 (AR)按照化学计量比称量(为了弥补高温下钾离子的损失,原料中额外加入摩尔百分数100%的 K_2CO_3)后用玛瑙研钵研磨均匀。然后,将混合物转移到刚玉坩埚中并置于管式炉内,在氮氢气氛($\text{N}_2:\text{H}_2$ 体积比95:5)、1300℃条件下保温4h。待反应降至室温后,将荧光粉研磨均匀。

1.3 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉

$\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉由高温固相反应制得。首先,将原材料 CaCO_3 (AR)、 Y_2O_3 (99.99%)、 HfO_2 (99.99%)、 Al_2O_3 (99.99%)、 CeO_2 (99.99%)和 Tb_4O_7 (99.99%)按照化学计量比称量后用玛瑙研钵研磨均匀。然后,将混合物转移到刚玉坩埚中并置于管式炉内,在氮氢气氛下($\text{N}_2:\text{H}_2$ 体积比95:5),先在1400℃保温2h,再升温到1550℃保温4h。待反应降至室温后,将荧光粉研磨均匀。

1.4 白光LED器件组装

先将红绿蓝三种颜色的荧光粉以一定比例混合并研磨均匀,然后与热固性的有机硅胶混合并搅拌均匀得到胶液。将胶液置于真空烘箱中真空脱泡15 min后转移到400 nm的紫光LED芯片上。最后,将芯片连同胶液在90℃的烘箱中固化4h,降至室温后得到白光LED器件。

1.5 性能表征

采用Cu K α 辐射X射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500, 日本)在 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ 扫描范围内测定样品的相组成,测试电压和电流分别为40 kV和200 mA。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MAIA3, 捷克)表征荧光粉在不同老化条

件下的微观形貌。采用荧光光谱仪(日立 F-4600, 日本)测量荧光材料的激发(PLE)光谱和发射(PL)光谱。采用荧光光谱仪(爱丁堡 FLS1000, 英国)测量荧光材料的 PLQY 和变温光谱。采用 FJ-427A1 型微机热释光剂量仪测量荧光材料的热释光谱。采用 LED 光电测试系统(虹普光电 HP8000, 中国)测试 LED 器件的发射光谱。

2 结果与讨论

本研究通过高温固相法制备了一种氟氧化物荧光粉 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ [20]。如图 S1 所示, 该荧光粉具有较大的斯托克斯位移, 其最佳激发波长为 382 nm, 在紫光激发下可以发射出峰值位于 622 nm 的宽带薪橙光。在 380 nm 激发下, $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的 PLQY 为 95.33%, 展现出优异的发光性能。特别的是, 该荧光粉在蓝光区域吸收较弱, 这意味着其对蓝光的重吸收作用较小, 有利于获得高显色指数的白光。此外, 相比于 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 商业粉在 650 nm 的红光发射, 622 nm 的红橙光发射对提高白光 LED 器件显色指数的效果更好。为了进一步研究其在实际应用中的可行性, 对其在高温高湿、高温、LED

芯片紫光辐照条件下的耐候性能进行了表征。首先, 在 85 °C、85%相对湿度(RH)的加速老化环境下测试了 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的湿热稳定性。由图 1(a)可以看出, 随着老化时间延长, 荧光粉在红光区域的发射强度逐渐降低, 而在蓝光区域的发射有一定加强。结合 XRD 图谱(图 1(b))可以发现在老化过程中荧光粉由最初的 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ 相部分水解为 $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$ 相 (PDF#35-0808) 和 KCaF_3 相 (PDF#49-1737)。SEM 还原了荧光粉在高湿热环境下颗粒表面的水解进程(图 2)。可以看出, 随着老化时间延长, 平滑的颗粒表面在水分子的侵蚀作用下逐渐出现裂痕, 最终形成凹凸不平的刻蚀表面。

接着表征了 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的抗热猝灭性能。图 1(c)为荧光粉在不同温度下的荧光光谱。荧光粉的发光强度随着温度升高逐渐降低, 在 175 °C 时保留室温下 82.2% 的发光强度, 展现出优异的抗热猝灭性能。高温下荧光强度降低主要是因为温度升高, 晶格内部声子散射加剧, 造成非辐射跃迁概率提高。同时还观察到升温过程中荧光粉发光峰位蓝移, 这归因于 Eu^{2+} 激发态的热声子辅助量子隧穿效应。为了进一步探索 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在长时间紫光辐照下的发光稳定性, 将其封装

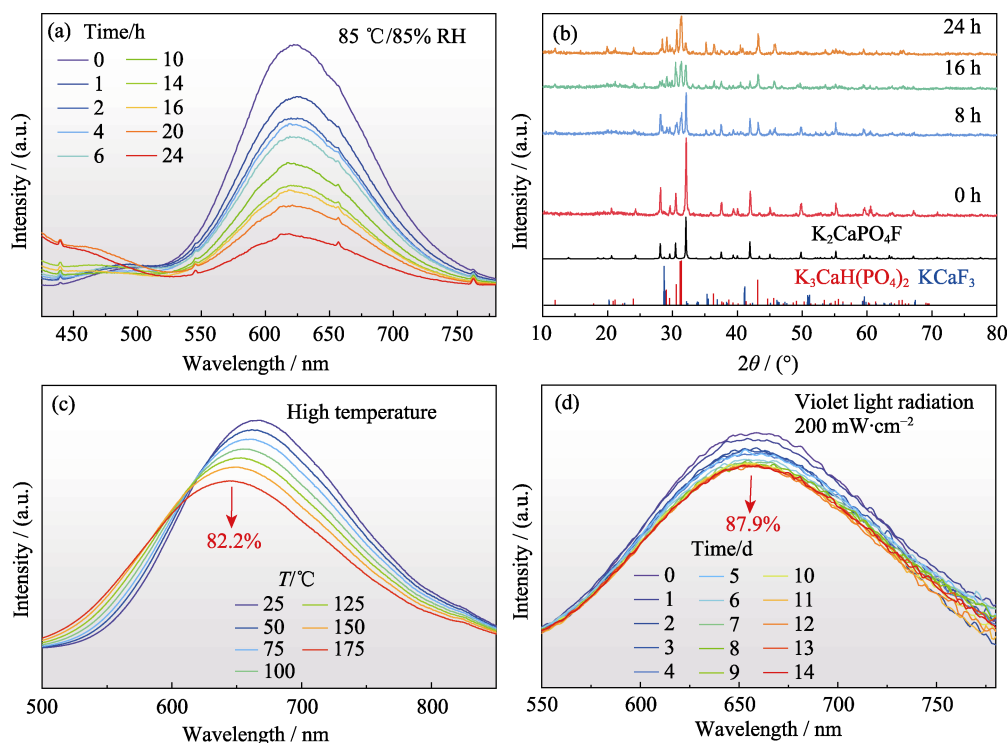


图1 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的耐候性能

Fig. 1 Environmental stability of $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

(a) PL spectra when kept in 85 °C/85% RH condition for different duration time; (b) XRD patterns when kept in 85 °C/85% RH condition for different duration time; (c) Temperature-dependent PL spectra; (d) PL spectra when radiated under 200 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ of violet light for different duration time. Colorful figures are available on website

在大功率 COB(Chip On Board)紫光芯片上。结果表明, 荧光粉在 $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的紫光功率密度下辐照 14 d 后, 仍能保持 87.9% 的初始荧光强度, 展现出较好的抗光辐照性能(图 1(d))。

上述表征说明, $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉具有优异的发光性能、较好的抗热猝灭性能和紫光辐照稳定性, 适用于紫光激发的白光 LED 器件。但其因氟氧

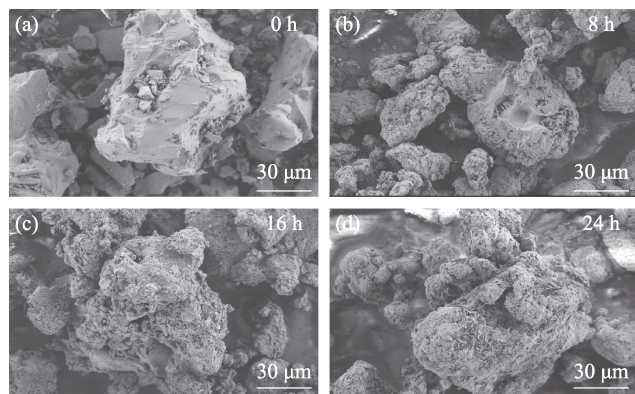


图 2 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉在 $85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$ 条件下老化不同时间后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor when kept in $85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$ condition for different duration time

(a) 0 h; (b) 8 h; (c) 16 h; (d) 24 h

化物的特性, 在高温高湿环境下会水解为 $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$ 和 KCaF_3 相, 造成荧光强度不可逆衰减。

接着, 本研究合成了一种 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}\text{:Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉^[21](化学式中 δ 根据电中性原理变化)。从 PLE/PL 光谱图(图 S2)可以看出, $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉能够被紫光有效激发, 发射出波长位于 450 nm 左右的蓝光。在 400 nm 的紫光激发下, $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉的 PLQY 为 74.29%, 适用于组装紫光激发的白光 LED 器件。

为了进一步研究其耐候性能, 同样将荧光粉置于高湿热环境下($85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$)进行加速老化实验。结果显示, 荧光粉在高湿热环境下放置 14 d 后, 仍能保持 92.2% 的初始荧光强度(图 3(a))。从 XRD 图谱(图 3(b))中可以观察到, 老化处理前荧光粉由 $\text{K}_{2.6}\text{Al}_{21.83}\text{O}_{33.9}$ 相(PDF#70-0156)和少量 Al_2O_3 杂相(PDF#75-1863)组成, 而经过高温高湿老化处理后荧光粉中 Al_2O_3 杂相强度减弱, 而 $\text{K}_{2.6}\text{Al}_{21.83}\text{O}_{33.9}$ 相保持稳定, 表明其具有出色的耐湿热稳定性。进一步将该荧光粉浸泡在去离子水中, 以测试其抗水性。结果表明, 荧光粉在水中浸泡 14 d 后, 荧光强度基本未发生改变(图 3(c)), 且 $\text{K}_{2.6}\text{Al}_{21.83}\text{O}_{33.9}$ 相保持稳定(图 3(d)), 展现出优异的耐水性。图 S3 为荧

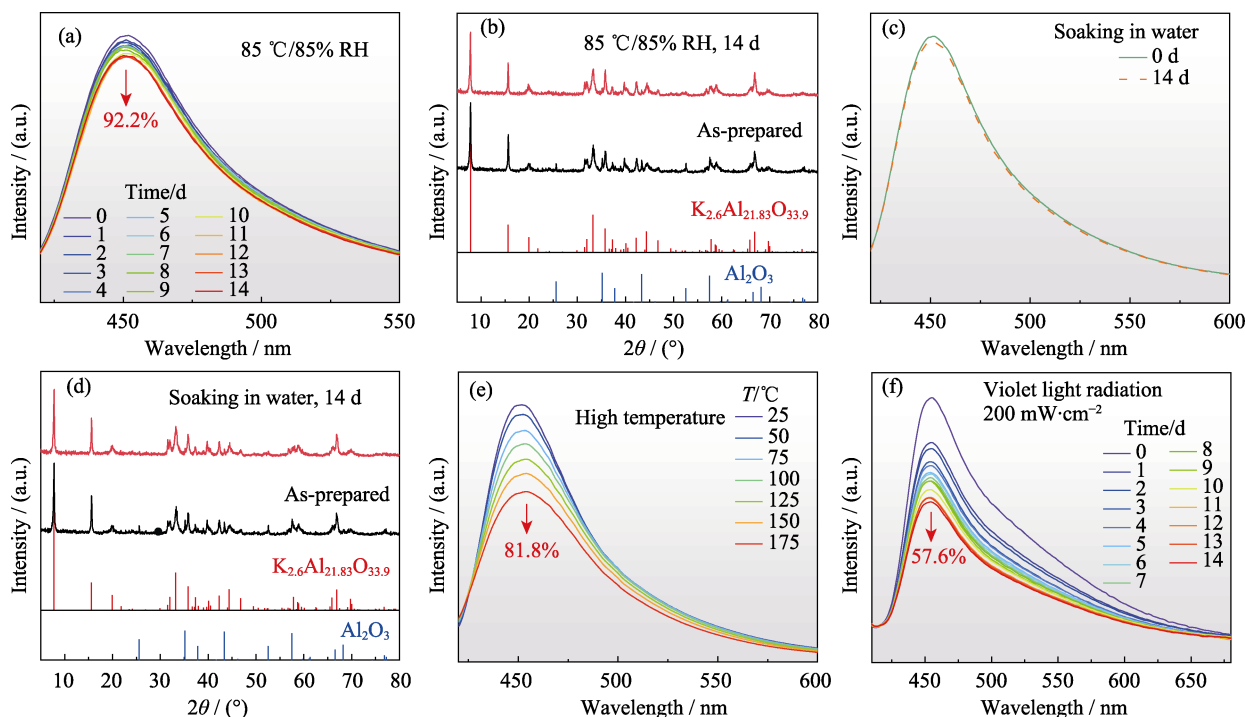


图 3 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉的耐候性能

Fig. 3 Environmental stability of $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}\text{:Eu}^{2+}$ phosphor

(a) PL spectra when kept in $85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$ condition for different duration time; (b) XRD patterns before and after keeping in $85^\circ\text{C}/85\% \text{RH}$ condition for 14 d; (c) PL spectra before and after soaking in water for 14 d; (d) XRD patterns before and after soaking in water for 14 d; (e) Temperature-dependent PL spectra; (f) PL spectra when radiated under $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ of violet light for different duration time.

Colorful figures are available on website

花粉在水中浸泡 14 d 前后的 SEM 照片。 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光颗粒为层状结构, 浸泡后, 其微观形貌无明显变化, 与老化实验结论一致。接着, 进一步研究了 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的抗热猝灭性能和抗光辐照性能。如图 3(e) 所示, 在 175 °C 下, $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉能够保留室温下 81.8% 的荧光强度, 展现出较好的抗热猝灭性能, 这得益于 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}$ 基体较高的晶体对称性和结构刚性。图 3(f) 展示了荧光粉在 $200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 功率密度的紫光下辐照不同时间的荧光光谱, 结果表明, $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在紫光辐照下衰减较快, 14 d 后仅保持处理前 57.6% 的发光强度。这可能是因为在长时间辐照下 Eu^{2+} 激发态能级上的电子被 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}$ 基体中的缺陷能级捕获, 提高了非辐射概率^[44]。图 S4 的热释光谱也证实了基体中存在缺陷能级, 该缺陷对应于基体中的 K^+ 空位^[21]。从上述结果可以得出, $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉具有优异的发光性能、抗湿热稳定性、耐水性和抗热猝灭性能, 这归因于 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}$ 基体较高的对称性和较强的结构刚性, 但其抗光辐照性有待加强。

除了以上两种荧光粉以外, 本研究合成了一种绿光发射的 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉^[22]。如

图 S5 所示, 该荧光粉在 410 nm 处达到最佳激发性能, 较好地适配了紫光芯片的发射波长。在 410 nm 激发下, 荧光粉的 PLQY 为 95.72%, 展现出优异的发光性能。耐候性表征结果进一步说明该荧光粉在高湿热环境中 (85 °C/85% RH) 荧光强度先增大后减小, 荧光增强的原因在于水分子对激发光的折射和反射作用, 使得荧光粉接收更多的激发光。老化 14 d 后, 荧光粉的荧光强度仍能保持原始状态的 84.6% (图 4(a)), 且物相不发生改变 (图 4(b)), 说明其具有较好的抗湿热稳定性。同样研究了 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的耐水性, 在水中浸泡 14 d 后, 其荧光光谱和物相均未发生变化 (图 4(c, d))。进一步观察其微观形貌 (图 S6) 发现, 荧光粉在水中浸泡 14 d 后, 其表面形貌未发生明显变化, 说明荧光粉的耐水性优异。接着, 通过变温光谱 (图 4(e)) 研究了 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的抗热猝灭性能。结果表明, $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉展现出较为强烈的热猝灭现象。在 175 °C 下, 其荧光强度仅保持初始荧光强度的 59.8%。其中, 发射强度与温度的关系可用热猝灭活化能 (E_a) 来描述:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_T} - 1\right) = \ln A - \frac{E_a}{kT} \quad (1)$$

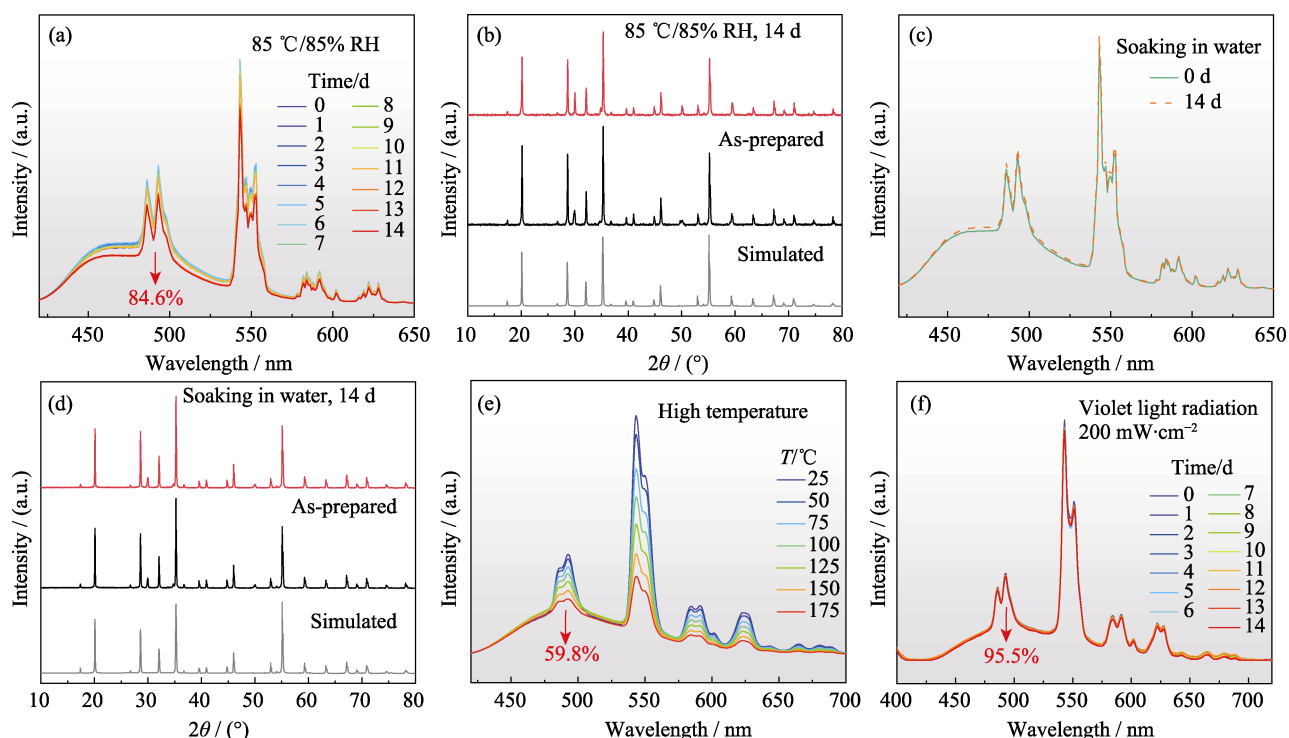


图 4 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的耐候性能

Fig. 4 Environmental stability of $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor

- (a) PL spectra when kept in 85 °C/85% RH condition for different duration time; (b) XRD patterns before and after keeping in 85 °C/85% RH condition for 14 d; (c) PL spectra before and after soaking in water for 14 d; (d) XRD patterns before and after soaking in water for 14 d; (e) Temperature-dependent PL spectra; (f) PL spectra when radiated under $200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ of violet light for different duration time.

Colorful figures are available on website

式中, I_0 为初始荧光强度, I_T 为温度 T 下的荧光强度, E_a 为热猝灭活化能, A 为常数, k 为玻尔兹曼常数 (8.62×10^{-5} eV/K)。图 S7 展示了 $1/kT$ 和 $\ln[(I_0/I_T)-1]$ 之间的线性关系, 拟合线的斜率为 -0.24 , 相当于 E_a 为 0.24 eV。 E_a 较低是 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉抗热猝灭性能较差的原因。

进一步研究了 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的抗光辐照性能。由图 4(f) 可知, 在 $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 紫光下辐照 14 d 后, 荧光粉能够维持 95.5% 的初始荧光强度, 展现出优异的抗光辐照性能。从上述表征可以得出, $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉具有优异的发光性能、耐湿热稳定性和抗光辐照性能, 能够适用于高温高湿环境和长时间的连续工作环境。

与文献报道中类似体系对比发现(表 S1), 本研究制备的荧光粉不仅在发光性能方面有所优化, 而且对材料在不同使用环境下的耐候性能表征更为全面。

为了进一步研究荧光粉在实际使用环境下的工作情况, 本研究将三种荧光粉与有机硅胶混合后与 400 nm 的紫光 LED 芯片组合得到白光 LED 器件。该

白光 LED 器件的显色指数 R_a 为 93.6、色彩饱和度 R_g 为 99、色彩逼真度 R_f 为 94、色温为 5151 K、色坐标为 (0.34, 0.36) (图 5(a), 图 S8), 展现出优质的白光照明性能。图 S9(a) 中不同电流下的电致发光 (EL) 光谱显示白光 LED 的发光强度随着电流增加线性增强, 在 $\sim 10 \text{ W}$ (对应 300 mA) 的激发功率下并未达到发光饱和, 说明其在大功率照明领域具有应用潜力。同样地, 对白光 LED 器件的耐候性进行了表征。图 5(b) 为白光 LED 在 $85^\circ\text{C}/85\% \text{ RH}$ 条件下老化不同时间的 EL 光谱。可以看出, 白光 LED 发光性能减弱主要来源于红光衰减, 经过 24 h 老化后, 器件的发光强度降低至初始强度的 71.3%, 显色指数由 93.6 降低至 73.3 (图 S9(b))。图 5(c) 为白光 LED 的变温光谱, 随着温度的升高, 白光 LED 器件的发光强度线性降低, 但显色指数保持稳定 (图 S9(c))。这说明发光强度降低主要来源于 LED 芯片在高温下紫光效率衰减。最后, 将白光 LED 器件在 $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 紫光下辐照 14 d 后, 发现白光 LED 能够保持 84.6% 的初始荧光强度和 92.6 的显色指数 (图 5(d), 图 S9(d)), 相较于单一组分的 LED 器件有较大的提升, 展现出较好的长期工作稳定性。

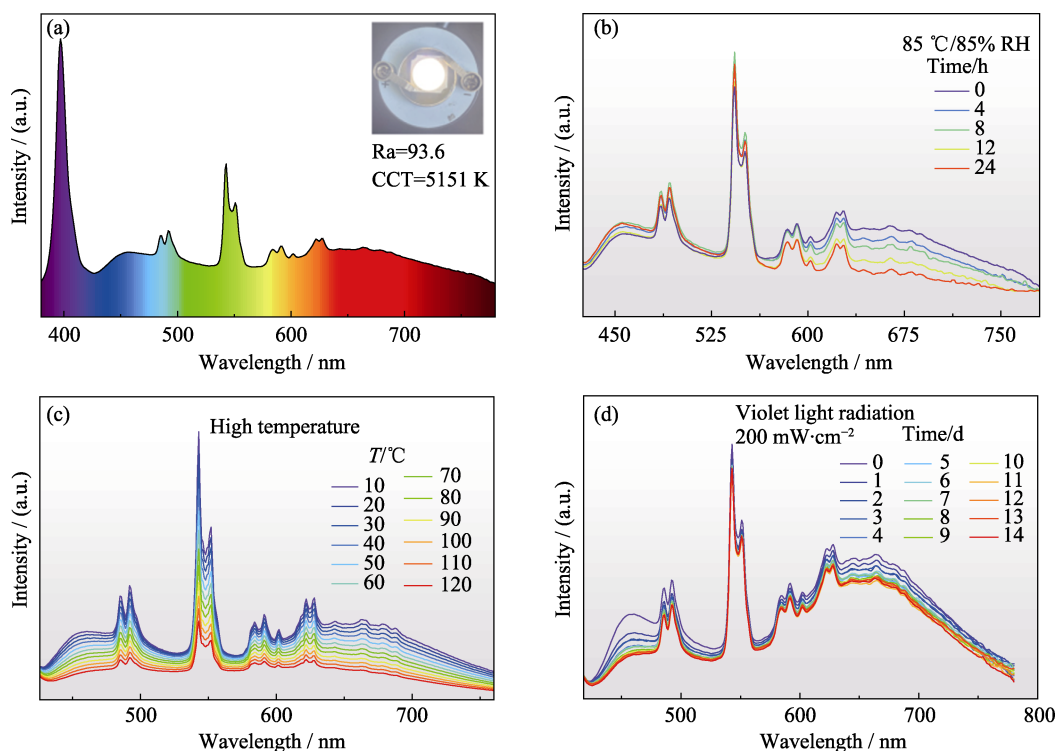


图 5 白光 LED 的耐候性能

Fig. 5 Environmental stability of white LED

(a) EL spectrum of white LED device; (b) EL spectra of white LED device when kept in $85^\circ\text{C}/85\% \text{ RH}$ condition for different duration time; (c) Temperature-dependent EL spectra of white LED device; (d) EL spectra of white LED device when radiated under $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ of violet light for different duration time. Colorful figures are available on website

3 结论

本研究合成了三种 LED 用紫光激发荧光粉, 分别是 $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉、 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉和 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉。在表征其基本物理化学特性和发光性能的基础上, 重点探索了这三种荧光粉在高温、高温高湿、水浸和 LED 芯片紫光辐照状态下的稳定性及失效机理。结果表明: 由于氟氧化物的特性, $\text{K}_2\text{CaPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉的耐湿热稳定性较差, 在高温高湿条件下易发生不可逆水解, 但其抗热猝灭性能和抗光辐照性能较为优异; $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉得益于其较强的晶体对称性和结构刚性, 具有优异的发光性能、耐湿热稳定性、耐水性和抗热猝灭性能, 但其基体内部的 K^+ 空位易作为缺陷能级捕获电子, 导致其抗光辐照性能较差; $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉展现了优异的发光性能、耐湿热稳定性、耐水性和抗光辐照性能, 但由于热猝灭活化能较低, 其抗热猝灭性能仍有待提升。最后, 将上述三种荧光粉与 400 nm 的紫光芯片组合制备了白光 LED 器件, 该白光 LED 器件能够获得显色指数 93.6、色温 5151 K、色坐标(0.34, 0.36)的优质白光照明。白光 LED 器件的耐候性结果说明封装后荧光材料的稳定性有了一定的提升。本研究所制备的荧光粉不仅在发光性能方面有所优化, 而且对材料在不同使用环境下的耐候性能表征更为全面。本研究率先开展了紫光激发 LED 用荧光材料的耐候性研究, 对于推动其应用具有指导和借鉴意义。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240396> 查看。

参考文献:

- [1] WANG S, SONG Z, LIU Q. Recent progress in $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ -activated LEDs and persistent phosphors: focusing on the local structure and the electronic structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11(1)**: 48.
- [2] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes. *Chemical Reviews*, 2022, **122(13)**: 11474.
- [3] NAIR G B, SWART H C, DHOBLE S J. A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): phosphor synthesis, device fabrication and characterization. *Progress in Materials Science*, 2020, **109**: 100622.
- [4] WANG L, XIE R J, SUEHIRO T, *et al.* Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives. *Chemical Reviews*, 2018, **118(4)**: 1951.
- [5] XIA Z, LIU Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs. *Progress in Materials Science*, 2016, **84**: 59.
- [6] LI S, ZHU Q, TANG D, *et al.* Al_2O_3 -YAG:Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4(37)**: 8648.
- [7] YAO Q, HU P, SUN P, *et al.* YAG:Ce³⁺ transparent ceramic phosphors brighten the next-generation laser-driven lighting. *Advanced Materials*, 2020, **32(19)**: 1907888.
- [8] LI Y, FANG S, ZHU Q, *et al.* Breaking through the luminescence stability bottleneck of oxyfluoride phosphor for sun-like led lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 2024, **18(5)**: 2300915.
- [9] BAI Y, JIA Z, GAO J, *et al.* A novel red-emitting phosphor $\text{K}_2\text{MgGeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for WLEDs: zero-thermal quenching induced by heterovalent substitution. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10(42)**: 15957.
- [10] LENG Z, BAI H, QING Q, *et al.* A zero-thermal-quenching blue phosphor for sustainable and human-centric WLED lighting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10(33)**: 10966.
- [11] LIAO M, WU F, WANG J, *et al.* Accurately controlling the occupation of Eu^{2+} in $\text{Cs}(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4$ to achieve narrow-band green emission for wide color gamut displays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(42)**: 47892.
- [12] KIM K B, KIM Y I, CHUN H G, *et al.* Structural and optical properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor. *Chemistry of Materials*, 2002, **14(12)**: 5045.
- [13] SONG Y, YOU H, YANG M, *et al.* Facile synthesis and luminescence of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ nanorod bundles via a hydrothermal route. *Inorganic Chemistry*, 2010, **49(4)**: 1674.
- [14] SHAO Q, LIN H, DONG Y, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LEDs applications. *Journal of Luminescence*, 2014, **151**: 165.
- [15] LI P, YANG Z, WANG Z, *et al.* Preparation and luminescence characteristics of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LED. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53(7)**: 974.
- [16] XIE R J, HIROSAKI N, SUEHIRO T, *et al.* A simple, efficient synthetic route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based red phosphors for white light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*, 2006, **18(23)**: 5578.
- [17] PIAO X, MACHIDA K I, HORIKAWA T, *et al.* Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by the self-propagating high-temperature synthesis and their luminescent properties. *Chemistry of Materials*, 2007, **19(18)**: 4592.
- [18] DENAULT K A, BRGOCH J, GAULTOIS M W, *et al.* Consequences of optimal bond valence on structural rigidity and improved luminescence properties in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ orthosilicate phosphors. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(7)**: 2275.
- [19] LIN L, NING L, ZHOU R, *et al.* Site occupation of Eu^{2+} in $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ ($x=0-1.9$) and origin of improved luminescence thermal stability in the intermediate composition. *Inorganic Chemistry*, 2018, **57(12)**: 7090.
- [20] DAICHO H, SHINOMIYA Y, ENOMOTO K, *et al.* A novel red-emitting $\text{K}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with a large Stokes shift. *Chemical Communications*, 2018, **54(8)**: 884.
- [21] WU X, SHI R, ZHANG J, *et al.* Highly efficient and zero-thermal-quenching blue-emitting Eu^{2+} -activated K-beta-alumina phosphors. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **429**: 132225.
- [22] WANG S, DEVAKUMAR B, SUN Q, *et al.* Highly efficient near-UV-excitable $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ green-emitting garnet phosphors with potential application in high color rendering warm-white LEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8(13)**: 4408.

- [23] DING X, WANG Y. Novel orange light emitting phosphor $\text{Sr}_9(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$: Eu^{2+} excited by NUV light for white LEDs. *Acta Materialia*, 2016, **120**: 281.
- [24] LI G, TIAN Y, ZHAO Y, *et al.* Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(23): 8688.
- [25] WANG B, WANG Z, LIU Y, *et al.* Valent control and spectral tuning by cation site engineering strategy in Eu doped $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **806**: 529.
- [26] LIU Y, ZHANG C, CHENG Z, *et al.* Origin and luminescence of anomalous red-emitting center in rhombohedral $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ blue phosphor. *Inorganic Chemistry*, 2016, **55**(17): 8628.
- [27] LIU Y, 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. *Advanced Optical Materials*, 2015, **3**(8): 1096.
- [28] WEI Y, GAO Z, LIU S, *et al.* Highly efficient green-to-yellowish-orange emitting Eu^{2+} -doped pyrophosphate phosphors with superior thermal quenching resistance for w-LEDs. *Advanced Optical Materials*, 2020, **8**(6): 1901859.
- [29] LIAO M, WU F, ZHU D, *et al.* Towards single broadband white emission in $\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{1.5}\text{CaPO}_4(\text{F}, \text{Cl})$: Eu^{2+} via selective site occupancy engineering for solid-state lighting applications. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **449**: 137801.
- [30] LIU Y X, HU J X, JU L C, *et al.* Hydrophobic surface modification toward highly stable $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for white light-emitting diodes. *Ceramics International*, 2020, **46**(7): 8811.
- [31] HUANG D, ZHU H, DENG Z, *et al.* Moisture-resistant Mn^{4+} -doped core-shell-structured fluoride red phosphor exhibiting high luminous efficacy for warm white light-emitting diodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(12): 3843.
- [32] QIAO J, NING L, MOLOKKEEV M S, *et al.* Eu^{2+} site preferences in the mixed cation $\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2$ and thermally stable luminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(30): 9730.
- [33] YANG H J, XU H R, ZHU G S, *et al.* Facile preparation of $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano-phosphors without photobleaching behavior. *Materials Letters*, 2013, **92**: 161.
- [34] CHEN J, ZHANG N, GUO C, *et al.* Site-dependent luminescence and thermal stability of Eu^{2+} doped fluorophosphate toward white LEDs for plant growth. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(32): 20856.
- [35] DENG D, QIANG J, WANG T, *et al.* Surface passivation to improve the water resistance and fluorescent thermal stability of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ by using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ as a passivator. *Journal of Luminescence*, 2022, **252**: 119429.
- [36] SHAO Q, LIN H, DONG Y, *et al.* Thermostability and photostability of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white LED applications. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, **225**: 72.
- [37] WEI Y, HUANG Q, YU S, *et al.* Reconstructing the surface of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors toward enhanced moisture resistance for white LED applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(41): 55792.
- [38] LIU Y, YING Y, XIE Q, *et al.* Bifunctional ligand passivation enables stable blue mixed-halide $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{Cl})_3$ perovskite quantum dots toward light-emitting diodes. *Inorganic Chemistry*, 2024, **63**(35): 16167.
- [39] ZHOU Z, ZHU H, HUANG X, *et al.* Anti-thermal-quenching, color-tunable and ultra-narrow-band cyan green-emitting phosphor for w-LEDs with enhanced color rendering. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **433**: 134079.
- [40] HARIYANI S, BRGOCH J. Advancing human-centric led lighting using $\text{Na}_2\text{MgPO}_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(14): 16669.
- [41] SUN Y, WANG Y, CHEN W, *et al.* Rapid synthesis of phosphor-glass composites in seconds based on particle self-stabilization. *Nature Communications*, 2024, **15**(1): 1033.
- [42] LI X, YANG C, QIU L, *et al.* NaAlSiO_4 : Eu^{2+} glass ceramics: self-reduced *in situ* growth and high-power LED/LD lighting. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, **16**(1): 2100346.
- [43] LI X, FENG W, YOU F, *et al.* *In situ* glass crystallization enables narrowband blue luminescence for full-spectrum lighting and transparent display. *Advanced Optical Materials*, 2024, **12**(14): 2302823.
- [44] KUANG Y, LI Y, CHEN B, *et al.* Regulating anti-thermal quenching to zero thermal quenching for highly efficient blue-emitting Eu^{2+} -doped K-beta-alumina phosphors. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, **11**(17): 5874.

补充材料:

面向紫光激发白光 LED 用荧光材料的耐候性

潘泽晟^{1,2}, 游雅萍^{1,2}, 郑雅^{1,2}, 陈海杰^{1,2}, 王连军^{1,2}, 江莞^{1,2}

(东华大学 1. 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室; 2. 功能材料研究中心, 上海 201620)

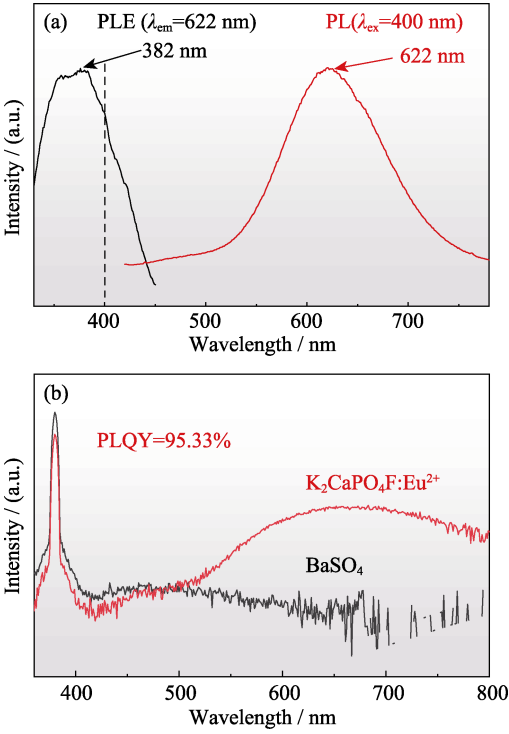


图 S1 $K_2CaPO_4F:Eu^{2+}$ 荧光粉的发光性能
Fig. S1 Optical performance of $K_2CaPO_4F:Eu^{2+}$ phosphor
(a) PLE/PL spectra; (b) PLQY spectra

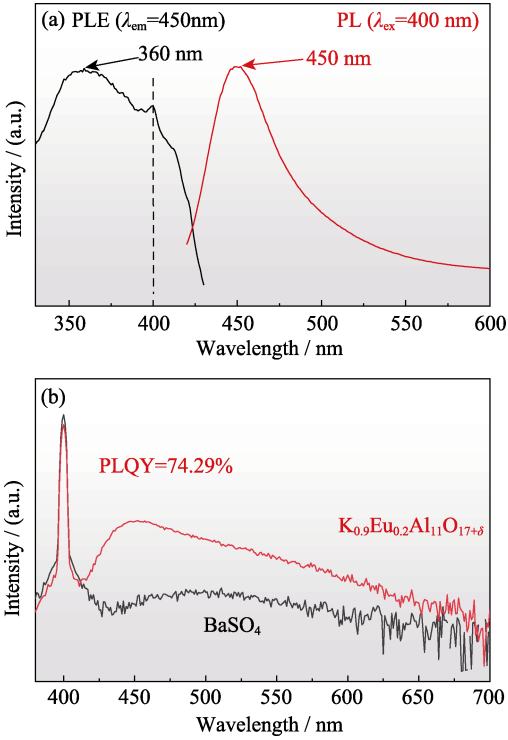


图 S2 $K_{1.3}Al_{11}O_{17+\delta}:Eu^{2+}$ 荧光粉的发光性能
Fig. S2 Optical performance of $K_{1.3}Al_{11}O_{17+\delta}:Eu^{2+}$ phosphor
(a) PLE/PL spectra; (b) PLQY spectra

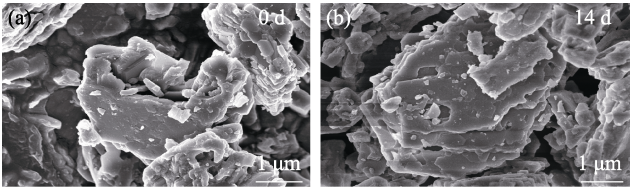


图 S3 $K_{1.3}Al_{11}O_{17+\delta}:Eu^{2+}$ 荧光粉在水中浸泡 14 d 前(a)后(b)的 SEM 照片
Fig. S3 SEM images of $K_{1.3}Al_{11}O_{17+\delta}:Eu^{2+}$ phosphor before (a) and after (b) soaking in water for 14 d

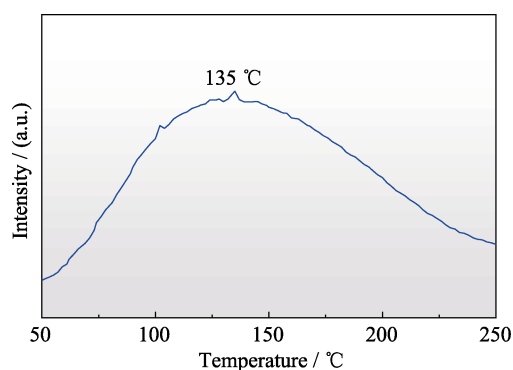


图 S4 $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的热释光谱图
Fig. S4 Thermoluminescence spectrum of $\text{K}_{1.3}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

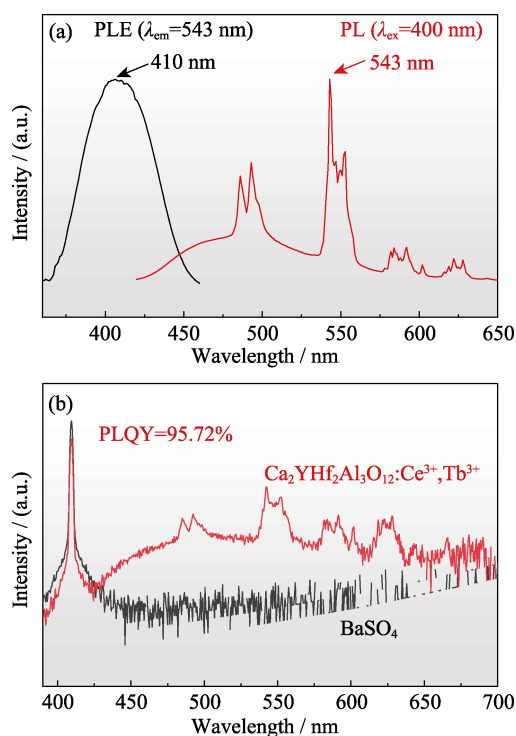


图 S5 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光性能
Fig. S5 Optical performance of $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor
(a) PLE/PL spectra; (b) PLQY spectra

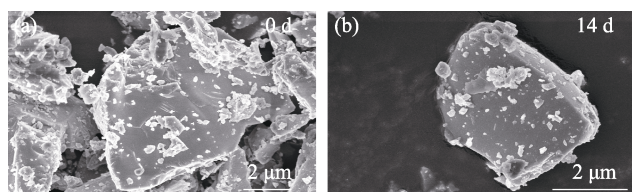


图 S6 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉在水中浸泡 14 d 前(a)后(b)的 SEM 照片
Fig. S6 SEM images of $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor before (a) and after (b) soaking in water for 14 d

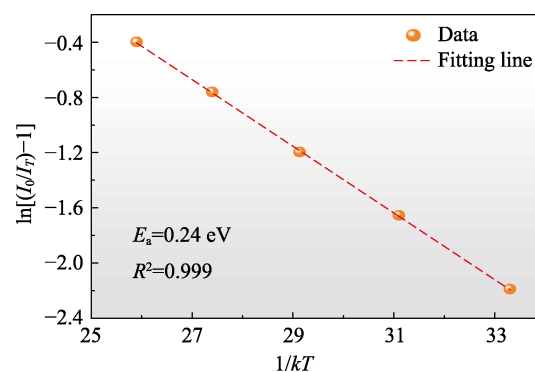


图 S7 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的 $\ln[(I_0/I_T)-1]$ 与 $1/kT$ 关系

Fig. S7 Dependence of $\ln[(I_0/I_T)-1]$ on $1/kT$ for $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor

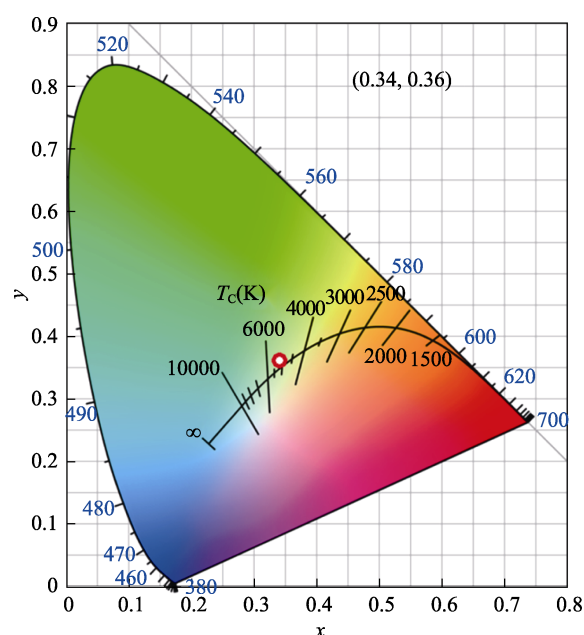


图 S8 白光 LED 器件的 CIE 色度图
Fig. S8 CIE chromaticity diagram of white LED device

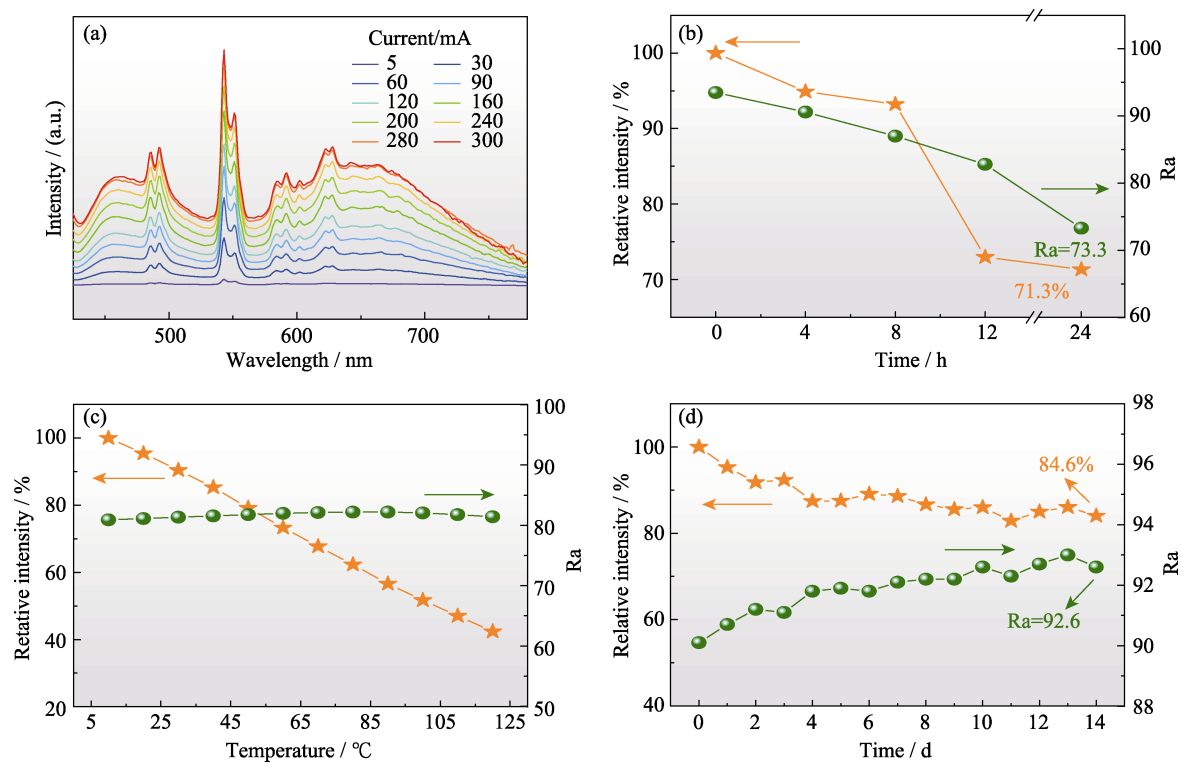


图 S9 白光 LED 的耐候性能
Fig. S9 Environmental stability data of white LED

(a) EL spectra of the white LED device under different input current; (b) Relative intensity and rendering index (Ra) of white LED device when kept in 85 °C/85% RH condition with different duration time; (c) Relative intensity and Ra of white LED device under different temperature; (d) Relative intensity and Ra of white LED device when radiated under 200 mW·cm⁻² of violet light with different duration time

表 S1 荧光粉发光性能及耐候性对比

Table S1 Comparison of phosphors in optical performance and environmental stability						
Component	PLQY	Thermal stability (150 °C)	High temperature and high humidity stability (85 °C/85% RH)	Water resistance	Light irradiation stability (200 mW·cm ⁻²)	Ref.
K ₂ Ca(PO ₄)F:Eu ²⁺	75% (407 nm)	85%	—	—	—	[20]
K ₂ Ca(PO ₄)F:Eu ²⁺	94.5% (390 nm)	82%	—	—	—	[S1]
Rb _{0.5} K _{1.5} Ca(PO ₄)F:Eu ²⁺	87% (395 nm)	85.5%	—	—	—	[S2]
Na ₂ Ca _{0.995} PO ₄ F:Eu ²⁺	84% (400 nm)	~70%	—	—	—	[S3]
K ₂ Ca(PO ₄)F:Eu ²⁺	95.33% (380 nm)	82.2%	34.7%, 14 d	—	87.9%, 14 d	This Work
K _{1.6} Al ₁₁ O _{17+δ} :Eu ²⁺	92% (400 nm)	>100%	—	—	—	[21]
K _{0.84} Sr _{0.06} Al ₁₁ O _{17+δ} :Eu ²⁺	92.4% (360 nm)	>100%	—	—	—	[44]
K _{0.6} Ba _{0.1} Eu _{0.1} Al ₁₁ O ₁₇ :Eu ²⁺	91.2% (345 nm)	~100%	—	—	—	[S4]
K _{1.3} Al ₁₁ O _{17+δ} :Eu ²⁺	74.29% (400 nm)	81.8%	92.2%, 14 d	~100% ,14 d	57.6%, 14 d	This Work
Ca ₂ YHf ₂ Al ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺	78.5% (408 nm)	43.3%	—	—	—	[22]
Ca ₂ YHf ₂ Al ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺	68.5% (400 nm)	76.6%	—	—	—	[S5]
Ca ₂ GdHf ₂ Al ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺	82.7% (408 nm)	48%	—	—	—	[S6]
Ca ₂ YHf ₂ Al ₃ O ₁₂ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺	95.72% (410 nm)	59.8%	84.6%, 14 d	~100% ,14 d	95.5%, 14 d	This Work

参考文献:

[S1] LI Y, QIU Z, ZHANG J, *et al.* Highly efficient and thermally stable single-activator white-emitting phosphor K₂Ca(PO₄)F:Eu²⁺ for white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry* C, 2019, **7(29)**: 8982.

[S2] LIAO M, WU F, ZHU D, *et al.* K replaces Rb towards cyan to red ultra-wideband perovskite-type phosphors for full-spectrum lighting. *Optical Materials*, 2022, **127**: 112246.

[S3] ZHAO S, LIAO S, QIU Z, *et al.* Comparison of luminescence between Eu²⁺-activated Na₂CaPO₄F and NaCaPO₄ green-emitting phosphors for pc-wLEDs. *Ceramics International*, 2023, **49(7)**: 11285.

- [S4] PIAO S, WANG Y, ZHOU X, *et al.* Defect engineering in a Eu^{2+} -doped $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ structure blue phosphor and its controllable zero-thermal quenching luminescence. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9(23)**: 7882.
- [S5] WANG Y, DING J, ZHOU X, *et al.* Promotion of efficiency and thermal stability by restraining dynamic energy migration based on the highly symmetric rigid structure in the n-UV excitation green emission garnet phosphors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **381**: 122528.
- [S6] HUANG X, LIANG J, RTIMI S, *et al.* Ultra-high color rendering warm-white light-emitting diodes based on an efficient green-emitting garnet phosphor for solid-state lighting. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **405**: 126950.