

摘 要

白光 LED 被称为第四代光源, 与当今普遍使用的白炽灯、荧光灯光源相比, 其具有寿命长、功耗低、响应快、尺寸小、抗冲击性好和无汞污染等优势, 可以满足人们对安全、节能、环保、舒适、美观等多方面要求。

目前使用最广泛、技术最成熟的白光 LED 技术是蓝光芯片加 YAG 黄色荧光粉技术, 它是用蓝光 LED 芯片发出蓝光, 然后去激发 YAG 荧光粉产生黄光, 剩余的蓝光与黄光混合形成白光。但是 YAG 黄色荧光粉存在发射光谱的宽度不够宽, 缺少红光成分的固有缺陷。因此该种类型白光 LED 色温偏高、显色指数偏低, 难以达到普通照明要求。改善现有 YAG 荧光粉或寻找发射光谱较宽的替代 YAG 的其它荧光粉以提高白光 LED 的显色性对于当前固体照明显得尤为重要。

高温固相法是合成稀土掺杂荧光材料传统的和应用最多的方法, 其制备方法简单, 只要控制好温度和焙烧时间, 样品成功率高; 微波辐照法是 80 年代中期迅速发展起来的新兴荧光材料合成方法, 具有快速、高效、受热均匀等特点。本文采用微波辐照法和高温固相法相结合, 充分利用高温固相法和微波辐照法的优点, 制备出了一系列的白光 LED 用荧光粉。

研究了 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 橙黄色荧光粉。其激发峰 350nm 和 415nm 分别对应于 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow {}^2D_{5/2}$ 和 $4f \rightarrow {}^2D_{3/2}$ 跃迁。随着 Ba 离子含量的增加, 发射光谱峰值波长由 530nm 红移至 590nm, 发射光全半宽度由 85nm 增加至 160nm。 Ba^{2+} 的最佳掺杂浓度为 0.35mol。将 0.35Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 与蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 封装, 在前向驱动电流为 20mA 下, 获得了显色指数为 86 的白光 LED。

研究了分别掺杂 $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的黄色荧光粉。三个系列样品在 340nm-450nm 范围都有较强的激发。以 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射效果最好, 其发射波段范围为 520nm-620nm, 这归因于占据六配位的 Sr^{2+} (II) 的 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 跃迁。 $\text{Ba}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$ 的最佳掺杂分别为 0.2mol 和 0.07mol。将 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 与蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 进行封装, 在 20mA 前向驱动电流驱动下, 得到了显色指数为 85 的白光 LED。

研究了能被近紫外激发的高效 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 蓝色荧光粉; 制备了 BAM 蓝光荧光粉, 研究了其光谱特性, 研究了 BAM 的受热后发光衰减机理, 并且通过分析 BAM 晶格结构, 研究了增加 Mg^{2+} 的含量来提高 BAM 的稳定性, 得出了提高 BAM 热稳定性的最佳 Mg^{2+} 的

总摩尔浓度为 1.05mol。

研究了两个系列的硅酸盐的红光荧光粉： $M_{3-x}SiO_5:xEu^{3+}$ ($M=Mg, Ca, Ba, Sr$) 和 $Ca(La_{1-x}Eu_x)_2Si_2O_{13}$ 。它们可以作为补偿蓝光芯片加 YAG 黄色荧光粉封装的白光 LED 的红色成分的红色荧光粉，也可以作为近紫外芯片激发的三基色白光 LED 中的红光荧光粉。

研究了 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_7:xEu^{2+},yMn^{2+}$ 系列白光荧光粉。当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.3mol 时，样品具有最佳的发射效果，是一个从 400nm-650nm 的宽波段发射，包含三个发射峰，峰值波长分别为：623nm, 501nm 和 438nm。其中 438nm 和 501nm 的发射源于在晶格中取代了 Ba (II) 和 Ba (I) 的两种 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的能级跃迁。623nm 的发射源于 Eu^{2+} 将一部分能量转移到 Mn^{2+} ， Mn^{2+} 产生 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 的能级跃迁。 Al^{3+} 的掺杂能够调节样品发射蓝光 (438nm) 和绿光 (501nm) 的相对强度。将样品分别与 380nm 芯片，405nm 芯片和 460nm 芯片进行封装，得到三种白光 LED，其中以 380nm 芯片加该样品封装的显色指数最高，达到 86，计算出来的色坐标是 (0.3183, 0.3136)，超过了当前 460nm 芯片加 YAG 黄色荧光粉的显色指数。

关键词：白光 LED，荧光粉，高显色性，高温固相法，微波辐照法

ABSTRACT

White light-emitting diodes are considered as the fourth generation of solid-state lighting sources for their excellent properties such as high luminous efficiency, long lifetime, energy saving, subsize, stability and lack of toxic mercury. Compared with incandescence and fluorescence, they meet our demands for safety, energy saving and environment protection in a higher level for illumination products.

Using a blue LED chip coated with a yellowish phosphor of YAG:Ce³⁺ is the widely used technique to produce white light LED. However, for lacking of red component in the emission spectrum, this kind of white LED suffers from the drawbacks of high color temperature, blue/yellow color separation and poor color rendering index (CRI). The drawbacks of high color temperature and low color rendering index become two barriers in using white LED as general illuminations sources. It is important to broaden the YAG's emission spectrum or to find out other yellow/yellow-orange phosphor with wider emission spectrum than what YAG has for the new generation of solid-state illumination.

High temperature solid reaction method is widely used in phosphor synthesizing for advantages of easy operation and high success rate; while microwave radiation method is a newly-developed method which has been adopted since 1980s, showing advantages of high efficiency and rapid, uniform heating, and so on. In this work, series of phosphors for white LED were synthesized by combining the two methods, i. e., the microwave radiation and high temperature solid reaction methods.

Firstly, series of Ba²⁺ codoped Sr₃SiO₅:Ce³⁺,Li⁺ samples were synthesized and studied. It was found that the excitation wavelengths peaking at 350nm and 415nm attribute to the transition of 4f → ²D_{3/2} and 4f → ²D_{5/2} of the Ce³⁺ ions, respectively. Through transitions of 5d → 4f in Ce³⁺, the phosphors showed a very broad and strong yellow emission under near ultraviolet (UV) or blue light excitation. Red shift of emission band from 530nm to 590nm has been achieved by adding the element Ba²⁺ in the Sr₃SiO₅ host. The optimum doping concentration of Ba²⁺ is 0.35mol. Under a forward bias current of 20mA, white LED with a color rendering index of 86 was

obtained by combining an InGaN LED chip (460nm) with 0.35Ba^{2+} codoped $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$.

Secondly, series of $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ codoped $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ yellow phosphors were synthesized and studied. These samples can be excited by light ranging from 340nm to 450nm efficiently. Among them, the phosphor $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ has the best excitation and emission efficiency. $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ has the emission spectrum ranging from 520nm to 620nm, attributing to the transition of $4f^65d \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ of Eu^{2+} , which occupies the site of sexadentate Sr^{2+} (II) in the host crystal. The optimum doping concentrations of Ba^{2+} and Eu^{2+} are 0.2mol and 0.07mol. Under a forward bias current of 20mA, white LED with color rendering index of 85 was obtained by combining an InGaN LED chip (460nm) with $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$.

Thirdly, series of high efficiency $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$ (BAM) blue phosphors were studied. The luminescence and the principle of the degradation of BAM were studied. Through analysis of the crystal structure of the BAM, we found that the BAM's thermally stability can be improved by adding additional Mg^{2+} ion, and the best sample was achieved with 1.05mol Mg^{2+} .

Fourthly, two series of $\text{M}_{3-x}\text{SiO}_5: x\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) and $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$ silicate red phosphors were studied. The two phosphors can be used as the compensation of the red spectrum for the white LED using a blue LED chip plus YAG yellow phosphor. In addition, they can be used as the red phosphor for the three primary colors white LED excited by a near ultraviolet LED chip.

Finally, series of $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_z\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ were studied. As the concentration of the Al^{3+} is 0.3mol, the sample has the optimum emission spectrum ranging from 400nm to 650nm. The emission band consists of three peak wavelengths located at 623nm, 501nm and 438 nm, respectively. The emission peaks at 438 and 501nm originate from the transition of $5d \rightarrow 4f$ of Eu^{2+} ions that occupy sites of Ba (II) and Ba (I) in the host crystal, while the emission at 623nm is attributed to the transition of ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ of Mn^{2+} . The relative emission intensity of the peaks at 438nm and 501nm can be modulated by changing the concentration of Al^{3+} . Three white LEDs were obtained by combining the sample phosphor with LED chips at 380nm,

405nm and 460nm, respectively. Among them, the 380nm case has the best color rendering index of 86, and the CIE chromaticity coordinates is (0.3183, 0.3136).

Keywords: White LED, Phosphor, High color rendering index, High temperature solid reaction method, Microwave radiation method

插图清单

图 1. 1 LED 结构简图.....	2
图 1. 2 LED 发光原理简图.....	2
图 1. 3 发光元素周期表.....	8
图 1. 4 一些激活离子的发射波段位置.....	9
图 1. 5 荧光粉的发光原理图.....	9
图 1. 6 荧光粉对激发能的吸收和转换.....	10
图 1. 7 发光离子的位形坐标图.....	11
图 1. 8 发射离子和最近离子之间的距离与发光离子势能的关系曲线.....	12
图 1. 9 YAG:Ce 的 (a) 激发光谱和 (b) 发射光谱.....	16
图 1. 10 白光 LED (蓝光芯片+黄色荧光粉) 光谱曲线.....	16
图 2. 1 高温固相法制备荧光粉的工艺过程.....	29
图 2. 2 溶胶-凝胶法制备荧光粉的工艺过程.....	29
图 2. 3 共沉淀法制备荧光粉的工艺过程.....	30
图 2. 4 微波加热系统方框图.....	31
图 2. 5 传统加热与微波加热方式的比较.....	31
图 2. 6 喷雾热解法制备荧光粉的工艺过程.....	32
图 3. 1 Ba ²⁺ 共掺 Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 制备工艺流程图.....	41
图 3. 2 Sr _{2.614} Ba _{0.35} SiO ₅ : 0.018Ce ³⁺ , 0.018Li ⁺ 和 Sr _{2.73} Ba _{0.2} SiO ₅ : 0.07Eu ²⁺ 的 XRD 图... ..	42
图 3. 3 Sr ₃ SiO ₅ , Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 和 Ba ²⁺ 共掺 Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 的激发光谱图.....	43
图 3. 4 Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 的激发和发射光谱图.....	44
图 3. 5 Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 和 Ba ²⁺ 共掺 Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 的发射光谱图.....	45
图 3. 6 Ba ²⁺ 共掺 Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 荧光粉的发射光谱图.....	45
图 3. 7 Ba ²⁺ 共掺 Sr ₃ SiO ₅ : Ce ³⁺ , Li ⁺ 的激发光谱图.....	46
图 3. 8 0.35Ba ²⁺ 共掺 Sr ₃ SiO ₅ : 0.018Ce ³⁺ , 0.018Li ⁺ 的荧光衰减曲线.....	47
图 3. 9 不同温度下制备的 0.35Ba ²⁺ 共掺 Sr ₃ SiO ₅ : 0.018Ce ³⁺ , 0.018Li ⁺ 发射光谱图.. ..	48
图 3. 10 三种荧光粉分别与蓝光 LED 芯片封装后在 20mA 前向电流驱动下的发射光谱图.....	49
图 3. 11 Sr _{1.73} M _{0.2} SiO ₄ : 0.07Eu ²⁺ (M=Ba, Mg, Ca) 激发光谱.....	50
图 3. 12 Sr _{1.73} M _{0.2} SiO ₄ : 0.07Eu ²⁺ (M=Ba, Mg, Ca) 发射光谱.....	50
图 3. 13 Sr _{1.8-x} Ba _{0.2} SiO ₄ : xEu ²⁺ 系列的激发光谱.....	52
图 3. 14 Sr _{1.8-x} Ba _{0.2} SiO ₄ : xEu ²⁺ 系列的发射光谱.....	53
图 3. 15 不同温度下制备的 Sr _{1.73} Ba _{0.2} SiO ₄ : 0.07Eu ²⁺ 的发射光谱.....	53
图 3. 16 Sr _{1.73} Ba _{0.2} SiO ₄ : 0.07Eu ²⁺ 的荧光衰减曲线.....	54
图 3. 17 两种白光 LED 在前向驱动电流为 20mA 下发射光谱图.....	55
图 4. 1 BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ₂ 制备工艺流程图.....	59
图 4. 2 不同 Eu ²⁺ 掺杂浓度的 BAM: Eu ²⁺ 的 XRD 谱.....	60
图 4. 3 BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : 0.09Eu ²⁺ 的激发和发射光谱.....	60
图 4. 4 Eu ²⁺ 从基态到激发态的跃迁示意图.....	61
图 4. 5 BAM 光致发光能级结构简图.....	61
图 4. 6 Eu ²⁺ 掺杂浓度对 BAM: xEu ²⁺ 发光强度的影响.....	62
图 4. 7 BAM: Eu 中的三种格位示意图.....	63
图 4. 8 三种格位被 Eu ²⁺ 占据后的模型图.....	63
图 4. 9 BAM: Eu ²⁺ 发射光谱的高斯拟合.....	64

图 4. 10 掺杂附加 $x\text{Mg}^{2+}$ 后 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: 0.09\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱图	65
图 4. 11 掺杂和没有掺杂附加 Mg^{2+} 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: 0.09\text{Eu}^{2+}$ 的发射光强随高温衰减曲线	66
图 4. 12 前向驱动电流为 20mA 时, 两种白光 LED 发光光谱	67
图 4. 13 本实验封装的白光 LED、六种标准照明体以及标准白光在 CIE 1931 色品图中位置	68
图 5. 1 $\text{M}_{3-x}\text{SiO}_5: x\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 制备工艺流程图	73
图 5. 2 $\text{Sr}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图	74
图 5. 3 $\text{M}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 的激发光谱	76
图 5. 4 $\text{M}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ ($1=\text{Mg}, 2=\text{Ca}, 3=\text{Sr}, 4=\text{Ba}$) 的发射光谱	76
图 5. 5 $\text{Ba}_{3-x}\text{SiO}_5: x\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱	77
图 5. 6 $\text{Ba}_{3-x}\text{SiO}_5: x\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱	77
图 5. 7 不同温度下制备的 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱	78
图 5. 8 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的荧光衰减曲线	79
图 5. 9 两种白光 LED 的发射光谱图	79
图 5. 10 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的 XRD 图	80
图 5. 11 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的激发光谱	81
图 5. 12 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的发射光谱	82
图 5. 13 不同温度下制备的 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的发射光谱	82
图 5. 14 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的荧光衰减曲线	83
图 5. 15 两种白光 LED 的发射光谱图	84
图 6. 1 $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 制备工艺流程图	89
图 6. 2 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 衍射图谱	90
图 6. 3 $\text{Ba}_{1.9}\text{MgSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱图	90
图 6. 4 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱图	91
图 6. 5 $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 中 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 能级及能量传递图	92
图 6. 6 $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 的最大发射强度与 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 掺杂	92
图 6. 7 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的制备温度与相对发光强度曲线	93
图 6. 8 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的荧光衰减曲线	94
图 6. 9 几种白光 LED 的发射光谱图	95

附表清单

表 1. 1 半导体 LED 的发展简表	3
表 1. 2 白光 LED 与白炽灯、荧光灯的比较简表	4
表 1. 3 中国半导体照明的发展目标	5
表 1. 4 不同环境的照明光源的显色性要求	17
表 2. 1 实验原料列表	27
表 2. 2 实验仪器列表	37
表 2. 3 主要测试及封装仪器列表	37
表 3. 1 制备硅酸盐黄色荧光粉的主要原料列表	40
表 4. 1 制备 BAM 的主要原料列表	57
表 4. 2 BAM: $x\text{Eu}^{2+}$ 和 BAM: $x\text{Eu}^{2+}, 0.05\text{Mg}^{2+}$ 的量子效率列表	66
表 5. 1 制备硅酸盐红色荧光粉的主要原料列表	72
表 6. 1 制备硅酸盐白光荧光粉的主要原料列表	88

浙江大学研究生学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：沈常宇 签字日期：2009 年 6 月 4 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：沈常宇

导师签名：沈常宇

签字日期：2009 年 6 月 4 日

签字日期：2009 年 6 月 4 日

致 谢

本论文是在浙江大学冯华君教授和中国计量学院金尚忠教授的悉心指导下完成的。在这里我要衷心地感谢冯华君教授和金尚忠教授对我自始至终的关心和教诲。导师们渊博的理论知识、深厚的科研水平、严谨的治学态度、一丝不苟的敬业精神、洞察科学前沿的能力、诲人不倦的品德和博大的胸怀使我受益终生。他们对待工作严肃认真的态度，对待学生在生活、学习上无微不至的关心和爱护令我深受感动。他们对我谆谆教诲我将永远铭记于心。在此谨向关心和爱护我的冯老师和金老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

同时我也要特别感谢在学习上给予我很大帮助的徐之海教授、戴顺林高工、李奇副教授、边美娟副教授以及王秀萍老师。

感谢在生活和学习上给我提供莫大帮助的雷华博士、葛鹏博士、郑珍珍博士、陶小平博士、陈跃庭博士、赵慧博士、程远博士以及实验室其他的众多师弟师妹们。

感谢浙江省科技厅重大科技专项“稀土掺杂高效、高显色性 LED 用荧光粉的开发”（编号：2005C11077）和浙江省科技厅项目“单芯量子点白光 LED 的研究开发”（编号：2008C21172）的资助。

感谢杨翼实验的合作以及孙柳正、华有杰对我数据测试、数据整理的帮助。

感谢杭州大明荧光材料有限公司的明江洲对我实验中的帮助。

感谢中国计量学院帮助和关心我的同事们。

感谢我的家人尤其是我的妻子陈飞对我自始至终的支持。

感谢所有关心和帮助我的老师、同学和朋友。

沈常宇

2009年4月

1 绪论

1.1 引言

从爱迪生发明白炽灯到上个世纪荧光灯的普遍应用,电光源已成为人们生产生活中不可缺少的照明工具。白炽灯的使用带来了一系列能源和环保等方面的问题,例如目前白炽灯发光效率仅为15lm/W左右,大量电能转化为热量,电光转换效率只有10%左右,其消耗的电能所燃烧的煤和石油每年产生数以亿吨的CO₂气体。2006年国际能源署的一份研究报告提出,如果从现在开始在全世界逐步淘汰白炽灯,到2030年全球可节约38%的照明用电,减排二氧化碳166亿吨^[1-3]。荧光灯和节能灯的发明使得电光源的发光效率得到有效的提高。目前,节能灯的发光效率已达到50~80lm/W左右。同时,它把照明理念从亮度的需求提升到色温和显色指数的需求,从而极大地提高了人们的生活品质^[4-7]。但是,由于荧光灯中荧光粉转换效率的限制,荧光灯的发光效率已经基本饱和,并且荧光灯还存在汞环境污染、废弃物不环保、寿命较短、频闪、紫外和红外辐射以及显色指数相对较低等问题^[8-12]。节能灯虽然在发光效率上较之荧光灯有了进一步提高,但它们还都远远不能满足现代社会对高效、节能和环保的照明技术的现实需求。

自从20世纪60年代第一只发光二极管(Light Emitting Diode(LED))诞生以来,发光二极管的性能和应用都得到了极大的发展。LED结构简图如图1所示^[13]。LED芯片的核心是PN结,其发光原理如图1.2所示,图1.2(a)和(b)分别表示热平衡状态下p-n结的能带图和正向偏压状态下p-n结的能带图,其中V表示价带, E_F表示费米能级, D表示施主能级, A表示受主能级, E_g表示禁带宽度。在n区导带上,实心点表示自由电子,在p区价带上,空心点表示自由空穴。在热平衡状态下,N区有很多迁移率很高的电子,P区有较多的迁移率较低的空穴,由于PN结阻挡层的限制,常态下二者不能越过势垒而发生复合;而当给PN结加正向电压时,由于外加电场方向与势垒区的自建电场方向相反,因此势垒高度降低,势垒区宽度变窄,破坏了PN结动态平衡,产生少数载流子的电注入,同时空穴从P区注入N区,同样电子从N区注入到P区。注入的少数载流子将同该区的多数载流子复合不断的将多余的能量以光的形式辐射出去,从而把电能直接转换为光能。

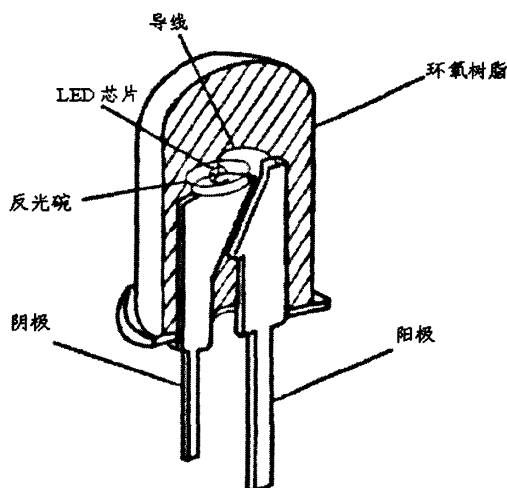


图 1. 1 LED 结构简图

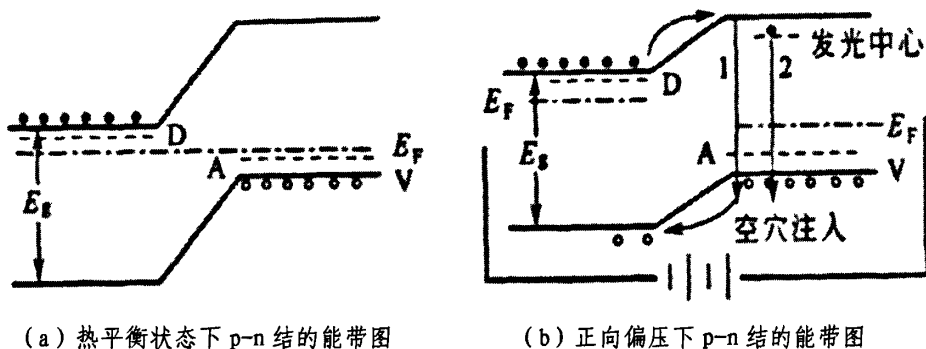


图 1. 2 LED 发光原理简图

早期的发光二极管采用GaAsP作为发光材料，发红光，在前向驱动电流为20毫安时，其光通量为几个毫流明，发光效率也只有0.1~0.2lm/W，主要用在信号指示、电源指示等方面。1968年，LED的研发取得了突破性进展，利用氮掺杂工艺使GaAsP器件的效率达到了11lm/W，并且能够发出红光、橙光和黄色光。到了1971年，业界又推出了具有相同效率的GaP绿色芯片LED。1985年，采用液相外延方法使用GaAlAs材料制备的LED发光强度首次超过了液晶^[14]，实现了高亮度LED的开端。上世纪九十年代初人们利用金属有机化学气相沉积方法开展了InGaAlP四元系材料的研究工作，大大地提高了发光二极管的效率，并且将高亮度LED的光谱从红光扩展到黄光、黄绿光^[15-20]，从GaAsP, GaAlAs到InGaAlP, 红光LED的发光效率提高了近1000倍。但是，蓝光和绿光LED的低效率(低于10mcd)成为LED广泛应用的一个

屏障^[21]。以氮化物为代表的蓝色和绿色LED取得历史性突破,到20世纪90年代中期,S. Nakamura在GaN基片上研制出了第一只高亮蓝色发光二极管^[15-19]。蓝、绿光LED的突破使得LED形成三基色完备的发光体系,经过短短的几年,其亮度已经接近并赶上了红色LED。表1.1为半导体LED的发展简表^[22]。

表 1. 1 半导体 LED 的发展简表

时间	颜色	材料	光效 (lm/W)
1968年	红色	GaAsP	0.1
20世纪70年代	绿色	GaP: N	1
	红色、黄色	GaAsP: N	1
20世纪80年代	红色、黄色	GaAlAs	10
	绿色、蓝色	GaInN	20
20世纪90年代	白色	GaN+YAG	15
	红色、黄色	GaAlInP	20
	橙、红色	GaAlInP	100
2000年以后	绿色	GaInN	50
	白色	GaInN+YAG	50

随着LED效率的迅速提高、成本的不断下降,并且由日本日亚公司利用蓝光LED芯片和YAG荧光粉组合制造出白光LED以来,使得具有高效、节能、环保等特点LED和白光LED正迅速进入汽车、个人通讯设备、数码设备、LCD背光源、地埋灯或建筑景观照明等领域^[23-36]。

目前白光LED的光效以已经超过传统的白炽灯,而对于荧光灯而言,白光LED也已经相当具有竞争力。近年来,随着光电技术及材料科学的发展,欧、美、日等国成立了专门的机构研制出了白光LED,并且随着白光LED的芯片制造水平、荧光粉制备水平和封装水平的提高^[37-45],其发光效率正在逐步提高。目前商品化的白光LED器件已达到白炽灯(发光效率161m/w)的水平,其发光效率已接近荧光灯的水平,并在稳步增长之中。

与传统光源相比,白光LED的优势主要在于:从寿命问题上看,由于白光LED采用环氧树脂封装,比较坚固耐用;并且它不像白炽灯的灯丝易燃烧,预期寿命可达5至10万小时,是传统的白炽灯或荧光灯的10倍。从节能角度看,如果这项技术能成熟地发展起来,那么

它比传统光源可节省80%的能源,只要目前1/3的白炽灯被LED节能灯所取代,每年就可为国家节省用电1000亿度,相当于三峡工程一年的发电量^[46]。从环保角度看,荧光灯存在汞污染,而与荧光灯相比,白光LED的制造与使用过程不会引入汞的污染,具有绿色环保、响应速度快以及色彩绚丽等优点。表1.2为白光LED与白炽灯、荧光灯的比较简表^[47]。

表 1. 2 白光 LED 与白炽灯、荧光灯的比较简表

项目	白光LED	白炽灯	荧光灯
光效 (lm/W)	> 50, 迅速提高	15左右	> 50, 受能量效率制约
反应速度/ μs	0.1	100000	> 1s
温度	低	高	较低
显色性	可达85以上	95以上	70左右
寿命/h	20000以上	2000以下	6000左右
耗电性 (LED为1)	1	8	2
耐冲击性	全固体器件, 耐冲击	易碎, 灯丝易断	易碎
价格	较高	较低	低
启动电压、电流	低	较高	高
体积	小	中	大
安全性	无辐射、无污染	热辐射	紫外辐射、汞污染
频闪	无	无	有
方向性	可根据需要设计	方向发散	方向发散

高效能、长寿命、无汞化、多元化和艺术化是当今世界照明领域的发展方向,LED作为道路信号灯已非常成功,150W白炽灯已被仅18W左右的LED灯所代替,这不但降低保养及维护费用,且能大量减少用电量,这对能源市场有着明显的益处。LED从过去的指示灯进步为背光源、照明、道路信号灯、显示屏等,应用将持续发展到轮廓线照明、信号照明、汽车照明、医学照明和普通室内照明等。综合上面所提及的白光LED的众多优点,我们有理由相信白光LED有充分的潜力来取代传统光源,在不久的将来,它将成为继蜡烛、白炽灯、荧光灯后第四代照明光源。

由于具有众多的优点、广阔的应用前景和潜在的市场,LED被视为世纪的绿色照明光

源,已经得到各国政府的大力研发。比如,日本自1998年便开始实施“21世纪光计划”,期望到2010年白光LED的光效达到100lm/W;美国能源部投入5亿美元,设立了由个国家重点实验室、公司和大学参加的“半导体照明国家研究项目”、“下一代照明计划”,期望在半导体照明领域走在世界前列;欧盟则联合六大公司和两所大学联合开展“彩虹计划”,期望在2015年用LED照明全面替代白炽灯和荧光灯照明;韩国政府也斥资5亿美元左右实施“GaN半导体发光计划”。国内LED产业的发展从20世纪70年代开始,早期由中科院长春物理所、厦门大学物理系、中国电子科技集团公司第13所、浙江大学等几个高校、研究所开展研究工作,并且重点扶植了南昌七四六厂、苏州半导体厂和长春半导体厂等几个重点企业。这些单位主要以GaP、GaAlAs材料为主,开展气相、液相外延生长等芯片制造和后工序环氧封装,他们做出了以GaP为主的红、橙、黄、绿色LED,并开发出GaAlAs高亮度红、橙色LED。2003年6月,科技部联合信息产业部、教育部、建设部、中科院、轻工业联合会等单位,成立国家半导体照明工程协调领导小组,紧急启动了国家半导体照明工程,并制定了一系列的发展目标如表1.3所示^[47]。除了各国政府外,世界三大传统照明工业巨头飞利浦、通用电气、欧司朗也与半导体公司合作,成立半导体照明企业,期望在白光LED普通照明领域占领一席之地。有人认为,白光LED的研制成功将像爱迪生发明白炽灯一样,引起照明工业的一场革命,并将带动一大批相关产业的飞速发展。

表 1.3 中国半导体照明的发展目标

技术指标	照明用LED					荧光灯	白炽灯
	2004年	2005年	2008年	2010年	2020年		
发光效率 (lm/W)	20	30	60	100	200	16	85
寿命 (khr)	5	20	30	50	100	1	10
光通量 (lm/灯)	20	90	300	800	1500	1200	3400
输入功率 (W/灯)	1	3	5	8	10	75	40
显色指数 (CRI)	75	80	>80	>80	>80	95	75
每百万流明小时	374	29.34	11.27	6.36	3.28	40	7.4
总成本 (元)							
目标照明市场	低光通量 市场	白炽灯	白炽灯	荧光灯	所有照 明市场	——	——

1.2 白光LED的分类

按照制备方式,白光LED主要有三种:红、绿、蓝(RGB)多LED芯片组合型白光LED^[30,48-49],有机白光LED^[50-57]和荧光下转换型白光LED^[58-116]。

红、绿、蓝(RGB)多LED芯片组合型白光LED是指将不同色光(一般为红、绿、蓝)的LED按一定方式排布集成成一个发白光的LED模块。目前主要用于户外、户内显示屏以及LCD和TV等的背光源。RGB多芯技术是利用RGB单色LED芯片组合成一个像素(pixel)实现白光。目前各种颜色LED的发光效率分别约为:蓝光LED为30lm/W,绿光LED约为45lm/W,红光LED约为100lm/W,组合后白光LED的平均发光效率为70-80lm/W,显色指数为90左右。因此这种白光LED的优点是发光效率较高,显色性好、寿命长,由于不需要荧光粉进行波长转换,发光效率高。但其缺点也较多:由于三种颜色LED的量子效率各不相同,各单个LED芯片的性能不一样,因此会带来输出光的不稳定性造成其色稳定性较差;为了保持颜色的稳定,常常需要IC芯片控制和相对复杂的外围监控和反馈系统进行补偿,加上其光学方面的设计,其封装难度较大,且成本很高,是普通白光LED的数倍。

近年来也有关于较高发光效率和高显色性有机白光LED的报道^[50-54],如采用真空沉淀多层有机聚合物电致发光薄膜,分别掺杂红、绿和蓝荧光染料而得到白光,也可将三基色染料分别沉淀进不同的量子阱中,利用有机多量子阱电致发光器件得到白光;将蓝色和红色染料分别加在发光层与电子传输层中的3层结构的电致发光器件也可得到白光;但由于有机材料的不稳定性和寿命短等问题而限制了有机白光LED的进一步发展。

目前使用最多和应用范围最广的是荧光下转换型白光LED,它是用蓝光(或紫光)LED芯片发出蓝光或紫光,然后去激发其他发光材料产生红光和绿光(或红、绿、蓝光)混合形成白光。该种白光LED主要包含下面三种类型:

(1)蓝色LED芯片和可被蓝光有效激发的发黄光荧光粉结合的白光LED。LED芯片发出的蓝光一部分被荧光粉吸收,激发荧光粉发射黄光,发射的黄光和剩余的蓝光混合;通过调控它们的强度比,即可得到各种色温的白光。目前最成熟也是商品化的白光LED就是LED蓝光芯片加YAG黄色荧光粉构成。采用这种方法具有技术成本较低、驱动电路设计简易、生产容易、色稳定性较好、工艺重复性好和耗电量低等优点;但这种蓝黄光混合的白光LED缺失红光部分,光谱不够宽,因而有很难发出具有高显色性白光($R_a \leq 85$),同时还会产生Halo效应(有方向性的LED出光和荧光粉的散射光角分布不一样)等缺陷,同时容易出现蓝背景。另外,其发光颜色受输入电流和荧光粉涂层厚度的影响很大,并且YAG的发光

强度容易随环境温度的升高而降低并且容易导致色温漂移。

(2) 紫光或紫外光的LED芯片和可被紫光或紫外光有效激发的红、绿、蓝三基色荧光粉结合的白光LED。三基色荧光粉被紫光或紫外光激发发射红、绿、蓝光三种颜色的光,进而混合成白光。与上一种方案相比,这一方案具有许多优点,主要表现在色品质随意选择性、高显色指数(R_a 可达到90)和高效荧光体种类多等方面。这是因为紫光(特别是紫外光)的能量比蓝光要高,可进一步提高白光LED的光效。另外其光谱范围更宽,可进一步提高其显色指数;同时可根据需要制备出不同色温或不同颜色的LED产品;且不存在背景光等。但其缺点是发光效率比蓝光组合方式低。并且荧光粉混合后往往存在相互间颜色再吸收和配比调控问题,使流明效率和色彩还原性收到很大影响。

(3) (近)紫外或蓝光LED芯片与单一基质发白光LED用荧光粉结合的白光LED。LED芯片激发单一基质的荧光粉,获得红、绿、蓝三种颜色光的发射,进而混合成白光。这种类型的白光LED不存在多种荧光粉的配比和颜色再吸收等问题,同时还具有较宽的发射光谱,相比蓝光芯片加黄色荧光粉构成的白光LED,可以得到更高的显色指数。其缺点是日前其发光效率相比前面提到的蓝光芯片加黄色荧光粉和(近)紫外或紫光芯片加红绿蓝三基色荧光粉类型的白光LED低。

使用荧光粉与LED芯片组合实现白光的工艺,可以通过改变荧光粉的发射波长、荧光粉厚度来调节白光LED的色度、色温等,并且荧光粉体具有获取容易、制备工艺成熟、改善余地大、价格便宜、光谱分布宽、特性易于调整等特点。因此用于荧光转换白光LED用发光材料的探索,是当前发光材料研究领域的热点课题。

1.3 荧光粉光致发光理论分析

1.3.1 发光材料的组成^[24]

发光材料是由主体化合物和活性掺杂剂组成的,其中主体化合物称为发光材料的基质。在主体化合物中掺入少量的具有光学活性的杂质称为激活剂。发光材料由基质、激活剂组成。有时还需要掺入另外一种杂质,用以传递能量,称为敏化剂。激活剂与敏化剂在基质中均以离子状态存在。它们分别部分地取代基质晶体中原有格位上的离子,形成杂质缺陷,构成发光中心。

基质化合物涉及面很广,其所涉及的组分元素覆盖了元素周期表的绝大部分,如图 1.3

所示。一般说来，作为基质的化合物应该具备以下几个条件：一是基质组成中阳离子应具有惰性气体元素电子构型，或者具有闭壳层电子结构；二是阳离子和阴离子都必须是光学透明的；三是晶体应具有确定的某种缺陷。目前，应用于基质的无机化合物主要有：氧化物及复合氧化物，如 Y_2O_3 ， $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)， $SrTiO_3$ 等；含氧酸盐，如硼酸盐、硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐及卤磷酸盐等。

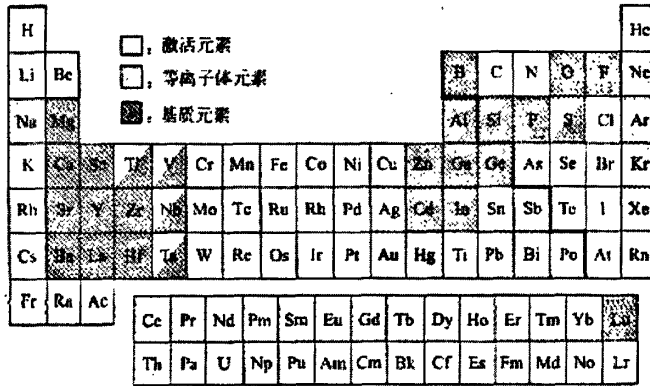


图 1. 3 发光元素周期表

激活剂掺杂到基质中后以离子形式占据晶体中某种阳离子格位形成发光中心，因此激活离子又被称为发光中心离子，激活离子的电子跃迁是产生发光的根本原因。图1.4是一些激活离子的发射峰的位置。如图所示，一般情况下，稀土离子作为激活剂的比较多。稀土离子的发光和激发都是由于稀土的4f电子在不同能级之间的跃迁而产生的。在f组态内不同能级之间的跃迁称为f→f跃迁，在f和d组态之间的跃迁称为f→d跃迁。当稀土离子吸收光子或者各种射线能量后，4f组态的电子可以从能量低的能级跃迁至能量高的能级，当电子从这些高能级以辐射弛豫的方式跃迁至低能级时，将可能发出不同波长的光，波长与能级间距有关。但是，激活离子在基质中能够产生电子跃迁发光必须遵循一定的选择定则。如自旋选择定则和宇称选择定则。自旋选择定则是指不同自旋态 ($\Delta S \neq 0$) 能级之间的电子跃迁是禁戒的。宇称选择定则是指具有相同宇称的能级之间的电子跃迁（电偶及跃迁）是禁戒的。例如d层内、f层内或d层和s层之间的电子跃迁是禁戒的，因为d层和s层能级具有相同的奇偶宇称性。在固体中，选择定则对某些离子而言，并非十分严格，有时候选择定则会稍有松动，选择定则的松动与波函数和原始的、非干扰波函数混合有关。这可归因于自旋-轨道耦合、电子-振动耦合，或存在不均匀晶体场项等。

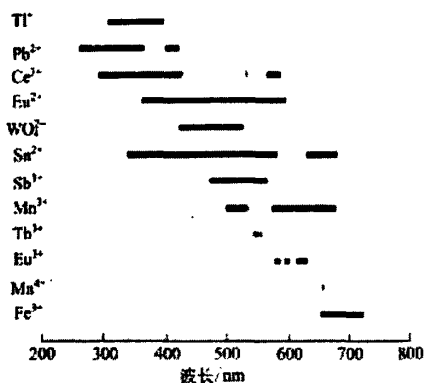


图 1.4 一些激活离子的发射波段位置

1.3.2 荧光粉的发光原理

荧光粉的制备通常是将均匀混合的基质材料和激活剂等非晶材料在高温下加热，原料间发生化学变化而形成晶体，非晶材料晶化成晶体，荧光粉颗粒，有时还需要进行水磨、洗涤、烘干和过筛等过程，最后形成荧光粉样品。荧光粉的发光原理和过程如图1.5所示：

(1) 基质晶格或激活剂（发光中心）从外部吸收能量。通常高能激发是先激发基质晶格，例如先被高速电子、 γ 射线或X射线激发，然后能量从基质传递给发射离子，离子从基态 E_0 激发到 E_2 。紫外或可见辐射才可能直接激发激活剂。例如 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ，荧光灯的应用中采用254nm激活，是激发激活剂，而在用作阴极射线或X射线荧光粉时，则是激发基质。

(2) 被激发的发射离子以热或晶格振动的形式失去一部分能量，达到一个更稳定的激发态的发光能级 E_1 ，同时伴随有部分非发光跃迁，能量以热的形式散发，最后电子从能级 E_1 跃迁回基态，并伴随发光。

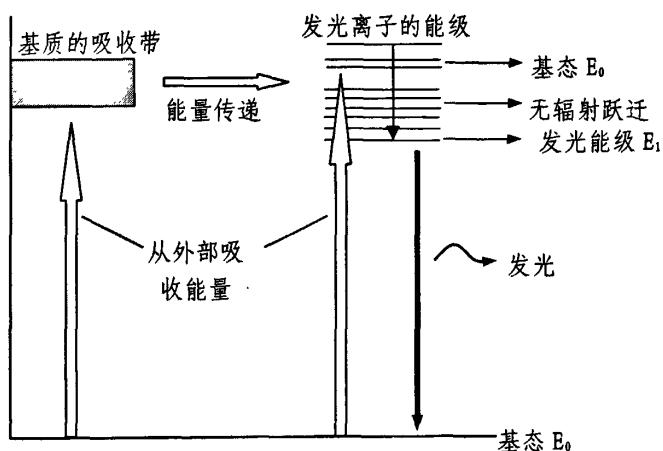


图 1.5 荧光粉的发光原理图

有时除了掺杂激活剂外，还在基质中掺杂另一种离子，称为敏化剂，这种离子能强烈地吸收激发能，然后将能量传递给激活剂，被敏化的稀土离子发出荧光而返回基态，同时伴随一些无辐射跃迁，以热能的形式散发^[59]；另外如果激发能过高，也可能造成荧光粉的化学结构的变化等。其能量过程如图1.6所示。

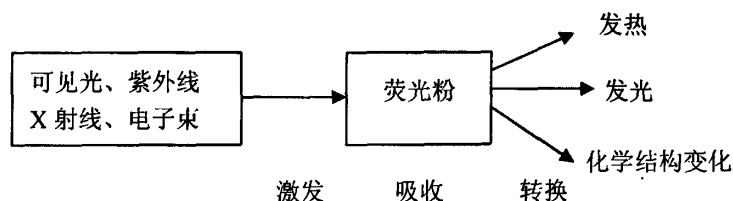


图 1. 6 荧光粉对激发能的吸收和转换

发光材料的吸收光谱有些呈现锐线状，有些呈现宽带状，这可以用位形坐标图1.7来解释^[59]。图1.7中，纵坐标表示晶体中发光中心的势能，它包括电子和离子的势能和相互作用能在内的整个系统的能量；横坐标表示中心离子和周围配位离子的“位形”，它是包括中心离子之间的相对位置等因素在内的一个位置概念。作为振动中心的金属离子是静止的，而它周围的配体是做着靠近或远离它的同步运动。这就是所谓的对称伸缩模型^[59]。图1.7(a)表示四配位平面配合物的对称伸展位振动位形图（各配体同步远离或靠近金属离子），图1.7(b)表示位形坐标图（基态(g)的平衡位移为 R_0 ，同时含有 $v=0, 1, 2$ 的振动态；激发态的平衡位移为 R'_0 ，同时含有 $v'=0, 1, 2$ 的振动态。抛物线的位移是 $\Delta R = R'_0 - R_0$ ），图1.7(c)表示的是最低振动能级($v=0$)和较高振动能级($v=n$)的振动波函数图。考虑电子和核组成的系统，系统的总能量包括电子的能量和核的动能。经典谐振子的能量为 $(1/2)mR^2Q^2$ ， Q 为它的振幅。将电子基态的能量设为0，则电子处于基态时候的系统能量为 $(1/2)mR^2Q^2$ 。在以 $z = [mR/(2\hbar)]^{1/2}Q$ 为横坐标的位型图中，谐振子所处能级的抛物线是准连续的，系统只能处于抛物线上能量为 $(n+1/2)\hbar R$ 的能级。电子被激发到激发态时，电子云的分布的改变使得核处于一个新的平衡位置。平衡位置的变化称为晶格驰豫，晶格驰豫的大小为 $\Delta = \sqrt{(2\hbar S)/(mR)}$ ， S 称为黄昆因子。在光吸收过程中，发光中心从基态被激发到激发态。在图2.1(b)所示的位形坐标图中，激发态的平衡距离 R'_0 一般与基态平衡距离 R_0 不等，

由由于发光中心离子可以处在不同振动能级上，所以这种跃迁将对应于一个相当宽的吸收带。若 $\Delta R = 0$ ，则两抛物线几乎重合在一块，光吸收跃迁的带宽消失，吸收带宽变成了线状谱峰。

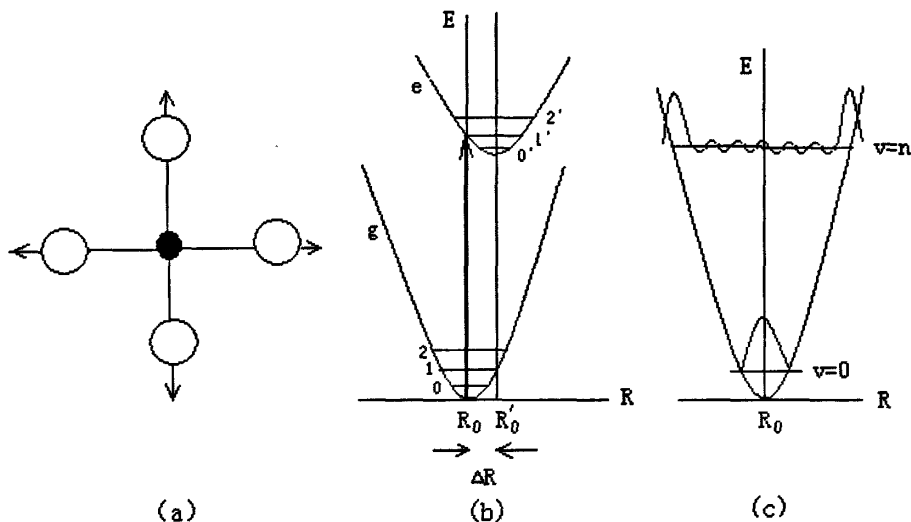


图 1. 7 发光离子的位形坐标图

荧光粉被可见光或紫外光激发发光称为光致发光，被电子束激发发光叫阴极射线发光，被施加电场而产生的发光叫电致发光。图1.8为发射离子和最近离子之间距离与发光离子势能的关系曲线。 R_0 为平衡核间距离， h 为激发态与基态的交点到最低激发态的距离， h 越大，发光效率越高。对于荧光粉，如图所示，当发光离子被激发时，离子就从基态A跃迁到激发态B；虽然实际上离子由于热振动，核间距时刻都在发生变化，但是，离子从基态跃迁到激发态的速度远远比离子的振动速度快，所以可以大致认为核间距离不变。由于有部分能量以晶格振动能等无辐射形式传给基质，所以离子从B到达C，当从C态回落到基态D时，产生光辐射；随后，离子进一步以热振动或晶格振动等形式跃迁回到原始状态A。对于一般物质，当离子从A态激发到B态后，通过基态和激发态的交点S回到基态，产生无辐射跃迁，不产生光辐射。

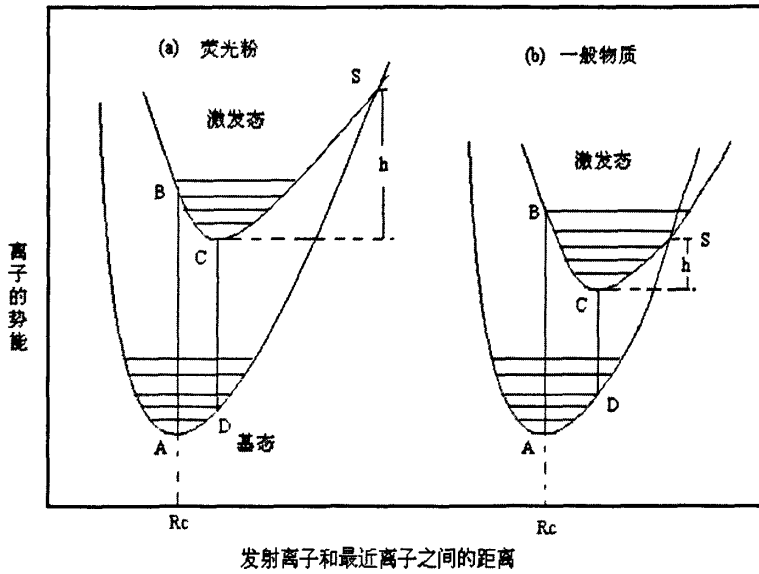


图 1. 8 发射离子和最近离子之间的距离与发光离子势能的关系曲线

对于荧光粉而言，目前激活离子多选择稀土离子，根据与发光有关的电子跃迁类型，稀土离子可分为两种：一种是由 $4f^n$ 和 $4f^n$ 之间的跃迁产生发光的离子，如镧系离子和铈系离子；另一种是 $4f^n$ 和 $4f^{n-1}5d$ 之间的跃迁产生发光的离子，如 Ce^{3+} ， Eu^{2+} 等离子。4f轨道的外层有充满电子的5s、5p轨道，所以4f轨道的能级很难受到外场的影响。这时4fⁿ和4fⁿ之间的跃迁发射产生的是锐线光谱，其发射波长是离子本身特有的；另外，这种跃迁还具有浓度淬灭小和基质变化对于发射波长的影响不大的特点。对于4fⁿ和4fⁿ⁻¹5d之间的跃迁产生发光，因为5d轨道是发射离子的最外层轨道，易受外场的影响，一般产生的是宽的带状光谱，发射强度比4f→4f跃迁强，同时发射波长受外部场的影响有较大的变化。

1. 3. 3 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的电子构型和能级分析^[24]

目前使用最多的激活离子是 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 以及 Mn^{2+} 和 Eu^{3+} 等离子，本次论文中所研究的荧光粉所用的激活离子也主要为这几个离子，下面将简单介绍一下 Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 的电子构型和光谱特性。

Ce^{3+} 的基态光谱项为 $^2F_{5/2}$ ，激发态由4f¹组态和4f⁶5d组态构成，劈裂成两个能量差约为 $2300cm^{-1}$ 的 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两个自由电子状态。并且4f⁶5d激发态中5d电子形成一个²D能级，该能级在自旋-轨道耦合作用下，劈裂成 $^2D_{3/2}$ 和 $^2D_{5/2}$ 两个自由电子状态。这些电子组态由于不受5s²5p⁶电子屏蔽，它们在基质配位场作用下会产生剧烈扰动。在晶场中， $^2D_{3/2}$ 位于 $49340cm^{-1}$ ， $^2D_{5/2}$ 位于 $52100cm^{-1}$ ，而5d能级重心位于 $51230cm^{-1}$ 。 Ce^{3+} 产生5d→ $^2F_{7/2}$ 和5d→ $^2F_{5/2}$ 两个发射带，

发射最强的峰一般位于紫光和蓝光区域。但是由于5d容易受到晶场的作用而出现能级位置下降现象,这时将出现发射光谱的红移。 Ce^{3+} 的发射光谱的红移量 $D(3+, A)$ 与晶格环境密切相关,它是5d组态重心移动量 ε_c 和晶场劈裂系数 ε_{cfs} 共同产生的综合效果,如方程式(1-1)所示。

$$D(3+, A) = \varepsilon_c + \frac{\varepsilon_{cfs}}{r(A)} - 1890 \quad (1-1)$$

式中 $r(A)$ 为晶场劈裂 ε_{cfs} 对红移 $D(3+, A)$ 贡献的分数, A 为基质化合物, $3+$ 为Ce的价态, 1890cm^{-1} 是考虑到 Ce^{3+} 自由离子 $f \rightarrow d$ 跃迁能量的估算的一个修正数,它对应的是5d能级重心能量与其最低5d能级能量之差。晶场劈裂是指 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 激发带中能量最高和能量最低两个强峰之间的能量差,当配位多面体形状相同时,晶场劈裂为方程(1-2)所示。

$$\varepsilon_{cfs} = \frac{\beta_{poly}^Q}{R_{av}^2} \quad (1-2)$$

式中 β_{poly}^Q 是取决于配位多面体类型的常数, Q 是中心离子电荷, R_{av} 是处于周围驰豫晶格结构中 Ce^{3+} 与配位体间距,如方程(1-3)所示。

$$R_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_i - 0.6\Delta R) \quad (1-3)$$

式中 R_i 是非驰豫晶格中与配位阴离子 N 形成的键长, $\Delta R = R_M - R_{Ln}$, R_M 是被取代的阳离子半径, R_{Ln} 是Ce离子半径。

对于5d能级的重心移动量 ε_c ,它对应于5d组态平衡位置相对于自由离子状态5d组态平衡位置的下移的能量差的平均值。它常常取决于配位阴离子的共价性和光谱极化率,如方程(1-4)所示。

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (1-4)$$

式中 ε_1 是5d电子与配位体轨道之间的共价作用, ε_2 是5d电子与配位电子之间的相关运动。

Eu^{2+} 一般可以通过 Eu^{3+} 还原得到一个电子而获得,其电子构型为 $[Xe]4f^75s^25p^6$ 。其基态(f 能级)含有7个电子,排列成 $4f^7$ 构型,基态光谱项为 ${}^8S_{7/2}$ 。激发态由 $4f^7({}^6I_1)$ ($4f^7({}^6P_1)$)和 $4f^65d$ 两种类型构型构成。 Eu^{2+} 的能级跃迁与其内层电子构型有关,如果其最低激发态是由 $4f^7$ 内层构成,则由基态到激发态的跃迁以及由这些激发态跃迁到基态都属于 $f \rightarrow f$ 禁戒跃迁;如果最低激发态是由 $4f^65d$ 的,则是属于 $f \rightarrow d$ 允许跃迁。在实际情况中,大多数基

质晶格结构中Eu²⁺的4f⁶5d的能量比4f⁷低,一般表现为d→f跃迁,并且其外层的5d电子处于裸露状态,容易受到周围晶场影响,5d能级会产生很多劈裂能级,一般其能级劈裂约为10000cm⁻¹,相比于禁戒松动的情况下的f→f跃迁的线状或窄带发射光谱,d→f跃迁往往呈现出宽的带状发射光谱。

Eu²⁺的d→f跃迁往往受到周围晶格环境的影响,主要表现在5d能级的重心位置受到周围配位体的影响,会产生重心下移现象或能级劈裂现象,最终导致发射光谱红移。Eu²⁺的电子状态和振动模式决定了其发射光谱的带宽,它与斯托克斯位移相互关联,如方程(1-5)和(1-6)所示。

$$\Delta S = (2s-1)\hbar\omega \quad (1-5)$$

$$\Gamma = 2.36\hbar\omega\sqrt{s}\sqrt{\cot\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right)} \quad (1-6)$$

式中 ΔS 为Eu²⁺的斯托克斯位移, Γ 为发射光谱的全半宽度, $\hbar\omega$ 为晶格声子能量, s 为黄-里斯(Huang-Rhys)因子,如方程(1-7)所示。

$$s = \frac{1}{2}m\omega_q^2 \frac{(\Delta R)^2}{\hbar\omega p} \quad (1-7)$$

Eu²⁺的f→d的能级跃迁吸收的能量 E_{abs} ,d→f跃迁发射能量 E_{em} ,以及斯托克斯位移之间的关系如公式(1-8)和(1-9)所示。

$$E_{abs}(7,2+,A) = E_{Afree}(7,2+) - D(2+,A) \quad (1-8)$$

$$E_{abs}(7,2+,A) = E_{Afree}(7,2+) - D(2+,A) - \Delta S(2+,A) \quad (1-9)$$

式中7为Eu²⁺的4f电子数目,2+为Eu²⁺的电子价态,A为化合物参数, E_{Afree} 为自由镧系离子f→d跃迁能量,D为红移量, ΔS 为斯托克斯位移。一般情况下, $\Delta S = 1350\text{cm}^{-1}$ 。

通常情况下,Ce³⁺的d→f跃迁和Eu²⁺的d→f跃迁之间存在一些相关性,P.Dorenbos给出了一些量化的表征,如跃迁能量关系公式(1-10),斯托克斯位移关系公式(1-11),晶场劈裂关系公式(1-12),能级重心偏移关系公式(1-13)和红移关系公式(1-14)。

$$E(7,2+,A) = (0.64 \pm 0.02)E(1,3+,A) + (0.53 \mp 0.06) \quad (1-10)$$

$$\Delta S(7,3+,A) = 0.61\Delta S(1,3+,A) \quad (1-11)$$

$$\varepsilon_{cfs}(7,2+,A) = 0.77\varepsilon_{cfs}(1,3+,A) \quad (1-12)$$

$$\varepsilon_c(7,2+,A) = 0.61\varepsilon_c(1,3+,A) \quad (1-13)$$

$$D(2+,A) = 0.64D(3+,A) - 0.233 \quad (1-14)$$

式中7为Eu²⁺的4f电子数目，2+为Eu²⁺的电子价态，A为化合物参数，式中1为Ce³⁺的4f电子数目，3+为Ce³⁺的电子价态。

1.4 白光LED用荧光粉研究现状

自1996年日亚化学公司推出高亮度发蓝光InGaN与发黄光荧光体Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺(YAG:Ce)组合发出白光LED以来，有关转换用发光材料新体系的探索与研究，已有大量文献报道。如日本、美国、韩国、中国台湾地区等都报道了涉及的基质化合物范围很宽、激活剂种类很多的白光LED用荧光粉。主要包括各种碱土金属硅酸盐、铝酸盐、卤硅酸盐、碱土金属含氮硅酸盐、硅铝氮化物、碱土金属硫化物以及碱土金属钼酸盐或钨酸盐等。此外，也有一些有机体系及有机-无机杂化体系。以及一些高效的激活离子，如Ce³⁺、Eu²⁺、Eu³⁺、Mn²⁺、Mn⁴⁺等。下面为各种类型的荧光粉的简单介绍。

1.4.1 YAG黄色荧光粉

目前国际上使用最广泛的白光LED是由日本日亚化学公司于1996年首先研制出来的，以发射峰值波长为450~480nm的InGaN蓝光LED结合Y₃Al₅O₁₂钇铝石榴石(YAG:Ce)黄色荧光粉的方案。Y₃Al₅O₁₂(YAG)具有石榴石的结构，属于立方晶系。在YAG中Al有四配位和六配位两种配位方式，四配位对应于由一个Al³⁺离子和4个O²⁻离子构成一个正四面体，这4个O²⁻离子各自处于正四面体的顶点，Al³⁺离子处于四面体的中心。而六配位对应于由一个Al³⁺离子和6个O²⁻离子构成一个正八面体，这6个O²⁻离子各自处于正八四面体的顶点，Al³⁺离子处于八面体的中心。这些正四面体和正八面体通过共角作用连成一些十二面体的空穴。十二面体的每个顶点上都有O²⁻离子占据，中心是配位数为8的Y³⁺离子。当使用与Y³⁺离子半径相近的稀土离子掺杂并取代部分Y³⁺，可以产生光致发光效应。当前使用最广泛的可以被蓝光有效激发的黄色荧光粉YAG:Ce就是通过往YAG中掺杂Ce³⁺离子获得的。

近年来，科研人员对YAG:Ce系列荧光粉的制备、物理性能、发光性能进行了大量研究^[60-79]。图1.9为YAG:Ce的激发光谱和发射光谱。从YAG的激发和发射光谱可以看出，YAG能被近紫外和蓝光激发，两个激发峰值波长分别位于335nm和460nm附近。发射光谱是一个峰值波长位于545nm左右宽度约为80nm的发射谱。因此，采用蓝光LED芯片加YAG荧光

粉，可以获得白光出射，其光谱如图1.10所示。

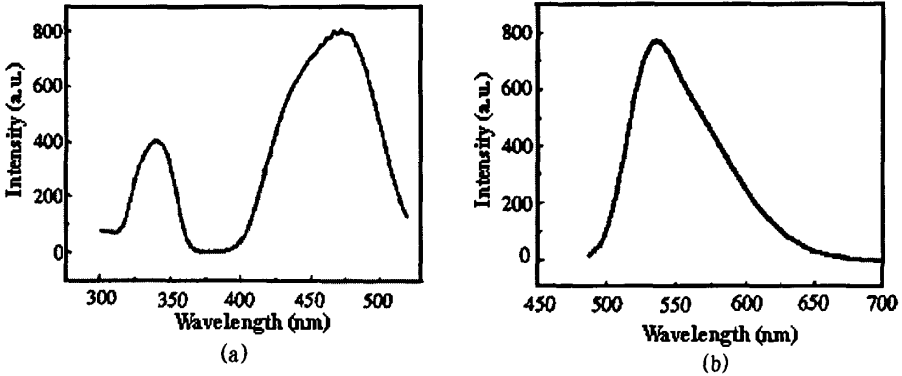


图 1. 9 YAG:Ce 的 (a) 激发光谱和 (b) 发射光谱

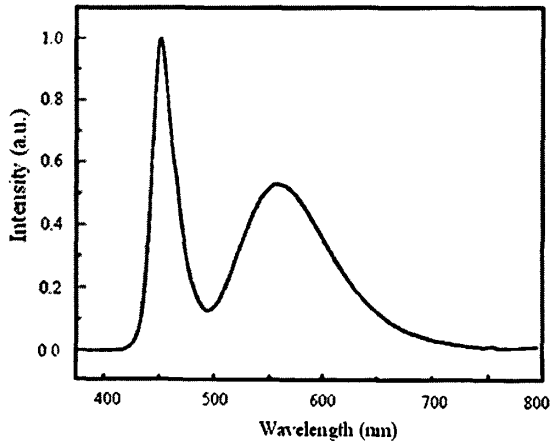


图 1. 10 白光 LED (蓝光芯片+黄色荧光粉) 光谱曲线

从图1.9和1.10可以看出，蓝光LED芯片加YAG:Ce黄色荧光粉组合的白光LED的最大不足是其显色性偏低，缺少红光成分，一般都小于85。并且YAG:Ce在570nm附近的发射会随着温度升高而逐渐减弱，从而使得白光的色坐标发生漂移；还必须严格控制此荧光粉中离子的浓度，此系统的颜色输出对荧光粉的厚度非常的敏感，并且其发光效率有待提高。由于各种照明环境都需要显色指数相对较高的光源照明，如表1.4所示。因此这种类型的白光LED的缺陷大大制约了这种白光LED的照明级应用。为了使白光LED在照明领域的应用，我们必须增加发射光谱中的红色成分以提高它的显色指数。

表 1. 4 不同环境的照明光源的显色性要求

照明环境	显色指数要求
办公室、家居	85以上
室内展览、商场	85
数码产品	80以上
车间、厂房等	70-80
汽车应用	60以上
街道	60
景观照明	40-60

目前, 研究人员提出了以下几种解决方案, 一是改变YAG: Ce的基质组分, 使它的发射光谱的峰值波长朝长波方向移动; 二是开发发射光谱比YAG更宽并且峰值波长红移的的其他类型黄色荧光粉; 三是研究能被蓝光或近紫外光有效激发的高效红色荧光粉, 通过加入红色荧光粉来补充红色的不足。四是开发单一基质能发射红、绿、蓝多色光的荧光粉。

近年来, 许多研究人员对YAG荧光粉进行了大量的研究, 试图改变和展宽YAG的发射光谱范围。台湾大学的刘如熹等用固相法合成了Ce、Gd取代Y, Ga取代Al的 $Y_3Al_5O_{12}$, 研究了其发光特性^[65], 发现少量Ce取代即可实现产生黄色荧光。另外, Gd取代Y时, 钇铝石榴石荧光粉品格常数变大, 发射光谱最大峰有红移趋势。但当Ga取代量Al时, 钇铝石榴石荧光粉品格常数变大, 发射光谱最大峰有蓝移趋势。因此通过调节Gd、Ga的量可使发射光谱的最大峰波长在500-560nm之间变化, 可以弥补蓝光LED波长变化造成的白光色度变化。但总的说来, 这一类荧光粉的发射光谱不能满足高显色性白光LED的要求。

1. 4. 2 硅酸盐黄色荧光粉

以硅酸盐为基质的荧光粉具有良好的化学稳定性和热稳定性, 并且具有较宽的激发带, 可以被紫外、近紫外、蓝光激发而发出各种颜色的光, 逐渐成为人们研究的热点^[80-92]。有关 Eu^{2+} 在碱土金属硅酸盐发光的报道最早出现在上世纪中叶, Thomas^[80], Blasse^[81]等对 Eu^{2+} 在碱土金属硅酸盐的发光进行了研究, 发现在近紫外光的激发下, $Ba_2SiO_4: Eu^{2+}$ 的发射峰值为505nm, $Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$ 的发射光谱峰值为575nm, 但发光效率不是十分理想。1998年通用电气的专利US6429583中, 采用发射长在505nm的绿色荧光粉 $Ba_2SiO_4: Eu$ 与蓝光LED组合来制备LED灯; 之后丰田合成、飞利浦、Intematix等企业再将其发扬光大, 推动了其在LED

中的广泛应用。应用特性方面,该硅酸盐荧光粉的发光效率与YAG:Ce相差不大,发光波长可调范围大于YAG:Ce,可在505~580nm的绿、黄、橙色光之间调节,且适合于紫外、紫光或蓝光LED激发,但半高宽较窄,因而封装成的白光LED显色性较差,且温度特性比YAG:Ce稍逊一筹,另外荧光粉的颗粒度普遍偏大,影响出光效果^[82]。近年来,又有许多关于Eu²⁺掺杂的硅酸盐黄色荧光粉的报道。如Joung^[83,84], Kim^[85,86], Hee^[87], 夏威^[88]等研究了Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, M₂MgSi₂O₈:Eu, Re (M=Ca, Sr)等黄色荧光粉,并且与GaN芯片一起封装获得了白光LED。其中, Kim等报道了LED芯片(430nm)加Sr₂SiO₄:Eu²⁺加Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺的白光LED。Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺在430nm紫光的激发下,发射光谱中存在峰值波长分别位于440nm和505nm的两个发射峰,其色坐标和显色指数有了明显改善,分别达到(0.3371, 0.3108)和85。Park等^[88,90]报道了Sr₃SiO₅:Eu²⁺黄色荧光粉,与Sr₂SiO₄:Eu²⁺荧光粉相比,该荧光粉的激发光谱进一步向可见光区域延伸,当Eu²⁺的掺杂浓度为0.07mol时,该荧光粉在蓝光区域的吸收强度为其在紫光区域(如365nm)的吸收强度的93%左右。相比YAG, Sr₃SiO₅:Eu²⁺具有更好的温度特性,当温度升高时,YAG的发光强度明显下降,而Sr₃SiO₅:Eu²⁺的发光强度却有所增加。另外,当使用Ba²⁺进行共掺时,可以形成(Sr, Ba)₃SiO₅:Eu²⁺的固溶体,能够有效地调节其发射光谱的发射光谱。随着Ba²⁺的掺杂浓度逐渐增加时, Eu²⁺的发射光谱的主峰将从570nm红移至585nm,有效地增加了橙色区域成分,可以达到提高显色指数的目的。

Ho等^[91]报道了一种Sr₃SiO₅:Ce³⁺, Li⁺黄色荧光粉,用405nm或者460nm的LED芯片激发这种荧光粉可以得到峰值波长位于465nm的宽波段黄光发射。将它和InGaN蓝光芯片一起封装得到光效为31.7lm/W, Ra=81, Tc=6857 K, 色坐标为(0.3086, 0.3167)的白光LED。王细凤等^[92]报道了一种发射峰值波长为540nm的Sr_{2-x}Ba_xSiO₄:Eu荧光粉,并且通过与蓝光LED封装,获得了色坐标为(0.3112, 0.3247), 发光效率为651lm/W的白光LED。

总的说来,目前硅酸盐黄色荧光粉无论从光效还是封装成白光LED后的显色指数方面已经接近或达到YAG黄色荧光粉的水准,但要超过当前已经成熟并且商业化的YAG荧光粉,必须从光效和显色性两方面进一步提高。

1.4.3 红色荧光粉

为了提高蓝光LED加YAG黄色荧光粉型白光LED的显色指数,需在黄色荧光粉中加入一种能够被蓝光LED有效激发的红色荧光粉。另外,随着半导体技术的不断发展,近年来出现了发射光谱位于350~400nm的近紫外光LED,并且用它与红、绿、蓝三基色荧光粉组成的白光LED^[93-100]。三基色荧光粉包括如BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺蓝色荧光粉系列, ZnS:(Cu²⁺, Al³⁺)

绿色荧光粉系列以及红色荧光粉系列如 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 、 $LiEuW_2O_8$ 、 $CaSiN_2: Ce$ 、 $Sr_2Si_5N_8: Eu^{2+}$ 等^[99-116]。总之,不管是使用蓝光芯片加YAG黄色荧光粉模式还是采用近紫外芯片加三基色荧光粉模式,要得到高显色性的白光LED,高效的红色荧光粉成为了不可缺少的一部分。 Eu^{3+} 掺杂的材料在蓝色和近紫外LED的激发下吸收效率高,并且量子效率也比较高。 Eu^{3+} 的可见光发射主要为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)的跃迁,其中最强的跃迁为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 或 7F_2 ,这取决于 Eu^{3+} 在该材料中所占据的位置的对称性的高低。对称性高,以磁偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 为主;对称性低,以电偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 为主,而其他跃迁均较弱,并且 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 或 7F_2 跃迁均在接近红色或红色光谱范围内,所以 Eu^{3+} 是一种很好的红色荧光粉激活剂^[99-116]。对于制备红色荧光粉的基质,最早是采用硫化物基质,如 Y_2O_3S 等,但硫化物性质不稳定,封装不当或者使用久了效果变差,甚至可能会造成死灯等问题。近年来出现了一些氮化物红色荧光粉,但是氮化物红色荧光粉的制备一般需要高温高压的条件(一般要超过 $1900^\circ C$ 和大于50个大气压)下才能合成,条件苛刻,且制备成功率低^[117-119]。

硅酸盐荧光粉(包括卤硅酸盐和铝硅酸盐)比较容易制备,而且根据Eu等稀土离子的能级结构,利用硅酸盐基质可以制备出适合于近紫外和蓝光激发的荧光粉,这一点从前面我们制备的硅酸盐黄粉和蓝粉可以看出。目前,有许多关于应用 Eu^{3+} 的能级跃迁得到红色荧光粉的研究^[99-117]。杨志平^[120]等制备了 $SrMoO_4: Eu^{3+}$ 白光LED红色荧光粉,研究发现它的激发谱为双峰结构,两主峰分别位于394nm的近紫外区和464nm的蓝色可见光区。发射谱为线谱,主峰峰值624nm,这是能与紫外和蓝色芯片符合的很好的红光。刘行仁等^[121]制备了 $A_3M_2G_3O_{12}: Cr^{3+}$ ($A=Cd^{2+}, Ca^{2+}$; $M=Al^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+}$) 错酸盐石榴石体系荧光粉,研究了其在450nm蓝光激发下的荧光光谱,发现 Cr^{3+} 离子发射光谱在室温下具有近红外的宽发射带,这类材料可有效地将LED蓝光转换为红光。有研稀土新材料股份有限公司研发了近紫外LED激发下的 $Y_2O_3S: Eu^{3+}$ 红色荧光粉,其发射光谱的峰值波长为626nm。

1.4.4 绿色、蓝色荧光粉

T. Minami, C. R. Ronda等^[122-124]研究了 Mn^{2+} 激活的硅酸锌和硅酸锌铍绿色荧光粉,其最早是作为荧光灯用荧光粉。目前,这种类型的绿色荧光粉已经向LED和PDP等领域拓展。

庄卫东等制备了 Eu^{2+} 激活的氯硅酸镁钙 $Ca_3Mg(SiO_4)_2Cl_2$ 绿色荧光粉^[125],它的激发光谱非常宽,适于紫外、紫光或蓝光LED激发,在460nm波长的蓝光激发下,在500nm附近有很强的峰。史艳宁等^[126]制备了一种 $Ba_2MgSi_2O_7: Eu^{2+}$ 绿色荧光粉,该荧光粉在紫外光激发下,

存在两个发射峰, 分别位于432 和502 nm 处。这两个发射峰是来自于 Eu^{2+} 两个不同的发光中心的发射, 即 Eu^{2+} 在该体系中可能占据两个不同格位。杨萍等^[127]用高温固相法合成了 $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 共掺杂的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM) 荧光粉。该 $\text{BAM: Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 具有很宽的激发带(从紫外光到紫光), 发射光谱存在很强的蓝色光和绿色光的峰, 并且蓝色光和绿色光的峰强度可以通过调节 $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的掺杂比例进行调控。 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$ (BAM) 蓝光荧光粉在近紫外到可见光波段光的激发下, 具有较高的发光效率和色纯度, 被认为是适合于荧光灯、等离子体显示和发光二极管等的蓝光荧光粉^[128-168]。然而, 很多研究显示, 相比一些红色和绿色荧光粉, BAM的热稳定性较差^[129-137]。因此, 提高BAM的热稳定性对于使用BAM作为蓝光荧光粉的发光二极管(如紫外或近紫外芯片加红绿蓝三基色荧光粉的白光发光二极管)的热稳定性十分重要。目前已经有了一些关于提高BAM的热稳定性的工作, 如使用 MgO ^[167, 168], 或使用 SiO_2 包膜技术^[147-153]等。

1.4.5 单一基质白光荧光粉

由于InGaN 蓝光芯片加YAG 黄色荧光粉构成的白光LED 存在显色性低和色温偏高的缺陷, 并且当二极管的工作温度及电流改变后, 管芯的蓝光发射和YAG: Ce^{3+} 荧光粉的黄光发射都会产生一定的波长位移, 从而导致其白光发射不稳定。而350-410nm 紫外光的InGaN 管芯泵浦红、绿、蓝三基色混合荧光粉而产生白光的三基色白光LED 存在混合荧光粉之间存在颜色再吸收和配比调控问题, 这使流明效率和色彩还原性受到较大影响^[166-169]。另外, 不同荧光粉与驱动电流、温度的关系, 以及荧光粉各自的光衰一般不同, 大大增加了白光的不稳定性。要进一步提高白光LED 的光效和显色指数, 还必须进一步寻求更多的荧光粉解决方案。若是采用单芯片激发单一基质荧光粉而能产生白光, 那么混合荧光粉所遇到的问题就可以迎刃而解。近年来, 许多研究人员此方面进行了一些研究^[171-183]。

2004年, Kim等采用高温固相法合成了 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 及 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[171-175] 荧光粉, $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 在近紫外LED芯片波长375nm激发下, 发射出波长440nm、505nm、620nm三基色光, 混合成白光。其中440nm的发射来自于占据弱晶体场强度Ba (I) 格位的 Eu^{2+} 离子; 505nm的发射来自于占据强晶体场强度Ba (II) 和Ba (III) 格位的 Eu^{2+} 离子; 620nm的发射来自于 Mn^{2+} 离子的发射。其中 Mn^{2+} 的发射能来自于 Eu^{2+} 向 Mn^{2+} 的能量传递。 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 被近紫外光激发后, 发射出波长分别为470nm、570nm、680nm三种颜色的光, 混合成白光后其显色指数可达92。其中470nm的发射来自于占据弱晶体场强度Sr (I) 格位的 Eu^{2+} 离子;

570nm的发射来自于占据强晶体场强度Sr (II)和Sr (III)格位的Eu²⁺离子; 680nm的发射来自于Mn²⁺离子的发射。通过调整Eu²⁺与Mn²⁺浓度可以改变发射光的色温及显色指数。Kim^[172-175]等研究了X₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Mn²⁺ (X=Ba, Sr, Ca)荧光粉的温度特性。随着温度的升高, Eu²⁺和Mn²⁺发射光谱表现出不规律的蓝移, 半峰宽加宽, 发光强度降低等。另外Mn²⁺的红光发射的温度猝灭效应比Eu²⁺的蓝绿光发射的温度猝灭效应更加明显。

孙晓园等^[176]采用高温固相法合成了单一基质白光荧光粉Sr₂MgSiO₇: Eu²⁺, 在近紫外光激发下发射出470nm与570nm的蓝光和黄光, 又因黄光部分发射峰较宽, 因此可以得到很好的白光发射。与近紫外400nm半导体芯片组装成白光LED, 其色坐标为(0.33, 0.34), 色温为5664K, 显色指数为85。2006年杨志平等^[177]采用固相法在还原气氛条件下于850℃合成了Ca₂SiO₃Cl₂: Eu²⁺高亮度蓝白色荧光粉。在波长333nm和369nm激发下, 呈现波长400~650nm宽带发射, 发射光为蓝白光, 峰值波长分别为420nm和498nm左右。在此基础上, 杨志平等^[178]于2007年用高温固相法合成了Eu²⁺, Mn²⁺共激活的Ca₂SiO₃Cl₂高亮度白光荧光粉。该荧光粉在近紫外光激发下发出强的白色荧光, 占据Ca (I)和Ca (II)两种格位的Eu²⁺发射出峰值波长分别为419nm和498nm的特征峰, 通过Eu²⁺中心向Mn²⁺中心的能量传递, Mn²⁺发射出峰值波长为578nm的特征峰, 三个谱带叠加得到白光。激发光谱分布在250~415 nm的波长范围。

台湾的W. J. Yang等^[180]采用高温固相法成功合成了CaAl₂Si₂O₇: Eu²⁺, Mn²⁺荧光粉。在354nm激发光激发下, 发射出峰值波长位于425nm、550nm处的光组成白光, 但是合成温度较高, 达到1400℃左右。2006年, Yang^[181]合成了SrZn₂(PO₄)₂: Eu²⁺, Mn²⁺荧光粉。在365nm激发光激发下, 发射出峰值位于波长416nm、538nm、613nm处的光组成白光。并且可以通过调控Eu²⁺, Mn²⁺离子的配比, 得到了色坐标为(0.32, 0.31)的优质白光LED。Y. H. Won等^[182]等合成了La_{0.827}Al_{11.9}O_{19.09}: Eu²⁺, Mn²⁺荧光粉, 该荧光粉的在340nm激发下, 发射出峰值波长位于450nm、550nm、660nm的宽带发射, 发射光混合后组成白光输出, 得到色温为3559K, 显色指数超过85的白光LED。

1.5 白光LED所存在的与荧光粉直接相关的问题

通过前面对白光LED用荧光粉的研究进展分析, 我们发现目前白光LED主要存在以下几个方面的问题:

(1) 光通量偏低: 若要使白光LED达到照明级应用且具备节能的效果, 必须要有很高的光通量。目前首尔半导体公司、美国Lumileds公司、Cree公司以及德国欧司朗公司等

推出了一系列的大功率的白光LED。这些LED多半是采用蓝光LED芯片加YAG黄色荧光粉制成。由于YAG固有的缺陷,因此其光效不是很高,一般为40-80lm/W不等,且显色指数为70-80之间。这些大功率LED与目前T5节能灯(28W)的光通和光效分别达到2700lm和96lm/W相比存在相当大的差距。并且这些大功率LED发热量很大,容易造成荧光粉发黄和衰减,从而降低LED的使用寿命。

(2) 色品质偏低: 对于照明用光源,其色品质有着严格的要求,主要体现在相关色温、色坐标以及白光均匀性等方面。传统照明光源已制定6个不同色温和色域。要求光源进入这6个不同的色温的色域,且显色指数大于85才行。白光LED也不例外。但由于目前实现白光LED的YAG荧光粉的发射光谱的宽度不够宽,缺少红光成分,因此其色温往往偏高,显色指数也小于85,难以达到照明需求。

(3) 光衰和色漂移: 随着输入电流的增大,LED芯片将散发一定热量,进而导致LED芯片及涂覆其上的荧光粉温度上升,造成YAG荧光粉容易发黄和衰减。目前市场上出售的白光LED的平均寿命一般小于10000小时。并且LED芯片的最大发光波长会随着温度升高漂移长波段,YAG的激发波段的相应产生偏移,造成发光强度下降,发生色漂移。

1.6 选题的目的和意义

从上面的关于白光LED与荧光粉直接相关的问题分析可以看出,虽然白光LED具有节能、环保、长寿命等优异的特点使其有成为下一代的照明光源的可能。但是,当前白光LED的水平,无论在性能还是在发光成本上均与普通照明光源存在一定差距,为使白光进入通用照明市场,还需要进一步提高其光效、显色指数和降低成本。

蓝光LED芯片加黄色荧光粉构成的白光LED制备工艺相对简单、成本相对较低且发光效率较高,因此,目前使用最广泛的白光LED是该种类型白光LED。目前该类型白光LED的发光效率为30-50lm/W左右,为传统白炽灯的2-3倍。但若要完全取代白炽灯,除了要降低价格之外,还要提高其显色性。而其显色性较低的主要原因就是其发射光谱在红光区域的光强太弱。因此,改善现有YAG荧光粉或寻找发射光谱较宽的替代YAG的其它荧光粉以提高显色性成为当前半导体照明方向的重要的课题之一。

对于改善现有的YAG荧光粉的工作,目前已开展了大量的研究工作^[60-79, 166-169],并且取得了一定的成果。另外,当前紫外和近紫外InGaN LED芯片的光效和其它性能都得到了长足进步,这为近紫外激发的三基色荧光粉实现白光LED提供了良好的基础。因此本文将从

以下几个方面开展工作:

(1) 研究替代 YAG 的发射光谱较宽的硅酸盐黄色荧光粉; 具体研究了 M^{2+} 共掺 $Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$ ($M=Ba, Mg, Ca$) 黄色荧光粉和 Ba^{2+} 共掺 $Sr_2SiO_4: Ce^{3+}, Li^+$ 橙黄色荧光粉, 并将它们与 InGaN 芯片封装成白光 LED, 获得了相比 YAG 荧光粉更好的光效和显色性。

(2) 研究了掺入少量 $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 对 $Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$ 的发光性能的影响。 Ba^{2+} 的掺杂使其发射光谱红移至 595nm 左右。将 $Sr_{1.73}Ba_{0.2}SiO_4: 0.07Eu^{2+}$ 与蓝光 InGaN LED 芯片进行封装得到了显色指数为 85 的白光 LED。

(3) 研究能被近紫外或蓝光激发的 BAM 高效蓝色荧光粉; 研究了 BAM 的受热后发光衰减 (热劣化) 机理, 研究了其光谱特性, 并且通过分析 BAM 晶格结构, 发现可以通过增加 Mg^{2+} 的含量来提高 BAM 的稳定性, 得出了提高 BAM 热稳定性的最佳 Mg^{2+} 摩尔浓度。

(4) 研究了两个系列的硅酸盐的红光荧光粉: $M_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ ($M=Mg, Ca, Ba, Sr$) 和 $Ca(La_{1-x}Eu_x)_2Si_2O_{13}$ 。它们可以作为补偿蓝光芯片加 YAG 黄色荧光粉封装的白光 LED 的红色成分的红色荧光粉, 也可以作为近紫外芯片激发的三基色白光 LED 中的红光荧光粉。

(5) 研究单一基质的白光荧光粉; 制备了 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_1O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 系列单一基质白光荧光粉, 并对其发光特性进行了研究。

1.7 本工作的创新性

(1) 提出了采用微波辐照法和高温固相法相结合的荧光粉制备方法。高温固相法的优点是制备方法简单, 样品成功率高; 缺点是产物粒径不易控制, 易团聚, 制备温度较高, 一般都超过 1500℃。微波辐照法具有快速、高效、受热均匀等特点。我们先采用微波辐照法进行混合原料均匀预热, 防止团聚, 然后再采用高温固相法进行荧光粉制备, 既降低了荧光粉的制备温度 (<1400℃) 又防止了荧光粉的团聚。

(2) 研究了一种 Ba^{2+} 共掺 $Sr_2SiO_4: Ce^{3+}, Li^+$ 橙黄色荧光粉, 其发射光谱性能超过了 YAG:Ce 黄色荧光粉。相比 YAG:Ce (发射峰值波长位于 545nm 左右, 半宽度为 110nm), Ba^{2+} 共掺 $Sr_2SiO_4: Ce^{3+}, Li^+$ 橙黄色荧光粉的发射峰值波长位于 590nm 左右, 半宽度达到 160nm, 大大优于 YAG:Ce 荧光粉的性能。这是因为取代 Sr 离子晶格位置的 Ce^{3+} 的 ${}^2D_{3/2} \rightarrow 4f$ (${}^2F_{7/2}$ 和 ${}^2F_{5/2}$) 能级跃迁受到 Ba^{2+} 的掺杂影响, 发射光谱产生了红移。由于 Ce^{3+} 的 5d 轨道裸露在电子层最外层, 受晶体场影响较大, 当晶体场变化时, 其发射光谱将发生光谱移

动。在 Sr_3SiO_5 晶格中，所有的氧原子被规则八面体的 Sr^{2+} 包围，其中每一个 Sr^{2+} 与两个氧原子键合。当 Ba^{2+} 增加取代部分 Sr^{2+} 时，由于 Ba^{2+} 的离子半径 (0.134nm) 比 Sr^{2+} 的离子半径 (0.112nm) 大，使得 Sr^{2+} 周围的八面体结构对称性降低，激发能级下移，导致 Ce^{3+} 的发射光谱红移。并且用该样品与蓝光芯片封装得到的白光 LED 的显色性达到 85，超过了当前蓝光芯片加 YAG 封装的白光 LED 的显色性。

(3) 研究了掺入少量 Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 对 $\text{Sr}_2\text{iO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能的影响。结果发现掺入少量的 Ba^{2+} 可以有效的提高发射强度，并且发现随着 Ba^{2+} 离子含量的增加，发射光谱峰值波长出现了红移。三种样品发射波段较宽的黄光，并且进入橙红波段，光谱范围为 520nm-620nm， Ba^{2+} 的掺杂使得样品的发射光谱红移，其峰值波长从 585nm 左右红移至 595nm 左右，并且 Ba^{2+} 的最佳掺杂为 0.2mol。将 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4:0.07\text{Eu}^{2+}$ 与蓝光 InGaN LED 芯片进行封装，得到了显色指数为 85、光效为 491m/W 的白光 LED。

(4) 研究了 BAM 受热衰减的新的机理：即在受热过程中，BAM 中占据 BR 格位的 Eu^{2+} 有可能由镜面层进入尖晶石层，从而导致蓝光发射减弱和出现发射波长红移现象。为此，我们提出了掺杂 Mg^{2+} 来取代 BAM 中的部分 Al^{3+} ，实现一种低化合价的阳离子 (Mg^{2+}) 取代了高化合价阳离子 (Al^{3+}) 现象，从而实现在高温焙烧过程中阻止 Eu^{2+} 从镜面层向尖晶石的迁移，从而阻止 BAM 样品的热衰减效应。实验得到了最佳的附加的 Mg^{2+} 的掺杂浓度。

(5) 研究了 $\text{M}_2\text{SiO}_5:0.1\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 和 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 系列的红光荧光粉。 $\text{M}_2\text{SiO}_5:0.1\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 在 464nm 激发光激发下，存在四个发射峰分别为 591nm, 613nm, 653nm, 703nm 左右，它们分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_k$ ($k=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁。得出了最强发射峰为 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的 613nm 的红光发射的是由于 Eu^{3+} 所占据的格位不存在反演对称中心，并且电荷迁移跃迁处于低能位的原因。 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的激发光谱中，存在 395nm 和 464nm 两个激发峰，它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 两个跃迁，并且当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时，样品具有最佳的激发效果。发射光谱中包含了 Eu^{3+} 的四个发射峰，分别对应峰值波长为 591nm, 613nm, 655nm 和 700nm。它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 的能级跃迁。按摩尔比为 1: 1 的 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 和 YAG 黄色荧光粉充分均匀混合，并将该混合荧光粉与蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 封装成白光 LED。所封装成的白光 LED 在 20mA 前向驱动电流驱动下，其显色指数达到 86，光效达到 501m/W。

(6) 研究了一种新型的单一基质 $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 系列白光荧光粉。其在 380nm 激发光激发下，发射光谱中包含三个峰值波长分别为 623nm, 501nm 和 438 nm 的

波段。实验发现 Al^{3+} 的掺杂能够调节样品发射蓝光 (438nm) 和绿光 (501nm) 的相对强度, 并且从理论上进行了分析。以 380nm 芯片加该样品封装得到了的显色指数 86 的白光 LED, 超过了当前 460nm 芯片加 YAG 黄色荧光粉的显色指数。

2 荧光粉样品的制备及表征方法

本章主要列出了荧光粉样品制备中所用到的方法、实验试剂、实验设备和对样品进行表征时所用的表征方法、仪器设备等。

2.1 样品制备实验中所用原料及其纯度

荧光粉样品制备实验中所用的主要原料以及其化学式、生产厂家和原料纯度如表 2.1 所示。

表 2.1 实验原料列表

原料名称	化学式	生产厂家	原料纯度
氧化钇	Y_2O_3	常熟盛昌稀土冶炼厂	99.99%
氧化铈	CeO_2	宜兴新威利成耐火材料有限公司	99.99%
硝酸铈	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	长沙市得力稀土化工有限责任公司	99.99%
硝酸铝	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	上海振欣试剂厂	99.99%
氧化铝	Al_2O_3	上海五四化学试剂有限公司	99.99%
硝酸钙	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	上海实验试剂有限公司	99%
氧化镧	La_2O_3	上海五四化学试剂有限公司	99.99%
正硅酸乙酯	$Si(OC_2H_5)_4$	常熟市中杰化工有限公司	93%
无水乙醇	C_2H_5OH	上海南翔试剂有限公司	97%
碳酸钠	Na_2CO_3	宁波市化学试剂有限公司	99%
氯化铵	NH_4Cl	孟州市浩田实业有限公司	99.3%
碳酸锶	$SrCO_3$	上海聚豪精细化工有限公司	99.9%
氟化铵	NH_4F	常熟市新华化工有限公司	98%
二氧化硅	SiO_2	杭州万景新材料有限公司	99.9%
碳酸锰	$MnCO_3$	上海统亚化工科技发展有限公司	99%

碳酸锂	Li_2CO_3	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
碳酸钡	BaCO_3	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
氧化铕	Eu_2O_3	宜兴新威利成耐火材料有限公司	99.9%
氧化镁	MgO	上海统亚化工科技发展有限公司	99.9%
碳酸钙	CaCO_3	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
氟化钡	BaF_2	浙江东阳市高尔特精细化工有限公司	99.9%
碳酸钾	K_2CO_3	北京恒业中远化工有限公司	99%

2.2 荧光粉的制备方法

2.2.1 制备方法

制备荧光粉的方法有高温固相法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、喷雾热解法、微波辐照法等多种方法。下面这些制备方法的简单介绍。

(1) 高温固相法

高温固相法是合成稀土荧光材料传统的和应用最多的方法^[184-197]。其制备工艺过程如图2.1所示。该法是将含有产物元素的合成物和一些助溶剂粉碎后充分混合，经过高温焙烧（烧制过程中可以加 H_2 等还原气氛）、粉碎过筛和后处理即得荧光粉。烧制过程中荧光粉的形成主要包括以下几个过程：

①原子或离子的跨界扩散；②原子规模的化学反应；③新相成核；④新相的长大。

其中决定高温固相反应成功与否的两个重要因素是成核和扩散速度。如果产物和反应物之间存在结构类似性，则成核容易进行。扩散和固相内部的缺陷、界面形貌、原子或离子的大小及其扩散系数有关。另外，还可以添加一些助溶剂等来加快固相反应的速率。在固相反应中，要达到使基体和激活剂组成均匀分布，晶格均匀一致，必须先经过激活剂成分与基体成份间的扩散步骤，然后生成晶体。而要完成扩散步骤，合成荧光粉产品，必须提高煅烧温度达 $1200^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ ，煅烧时间达数小时。高温固相法的优点是制备方法简单，易实现产业化，只要控制好温度和焙烧时间，样品成功率高；缺点是产物粒径不易控制、分布不均匀，形貌也不规则，制备温度较高，一般都要超过 1500°C ，控制不好时间和温度

的情况下容易造成样品的烧结、团聚，并且在合成过程中需要使用惰性气体保护。

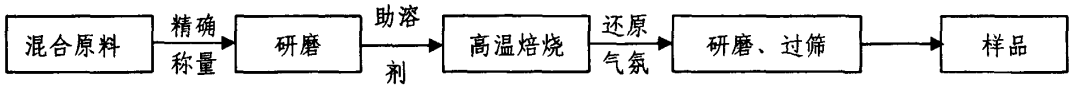


图 2. 1 高温固相法制备荧光粉的工艺流程

(2) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法, 简称 S-G 法)是指无机物或金属醇盐经过溶液、溶胶、凝胶而固化, 再经热处理而成的氧化物或其它化合物固体的方法。它起源于 1846 年, 但利用它来制备有价值的玻璃陶瓷材料还是在近二十年才发展起来的, 进入上世纪 80 年代以后, 溶胶-凝胶法开始走向它的兴盛阶段^[198-206]。其制备工艺流程如图 2.2 所示。从金属的有机物或无机物溶液出发, 在低温下, 通过溶液中的水解、聚合等化学反应, 首先生成溶胶, 进而生成具有一定空间结构的凝胶, 然后经过热处理或减压干燥, 干燥的产物在研钵内研磨至细粉末状, 然后把干燥的混合物转移到刚玉坩埚并压实, 在与上述固相反应流程相同的条件下进行烧结和还原, 不过一般烧结温度较低。利用溶胶凝胶法可以在相对较低温度下制备出各种无机材料或复合材料。目前, 这种方法的应用范围已十分广泛, 从材料的状态来看涉及到晶体、不定形材料、有机/无机混合材料; 从材料的用途来看, 涉及生物医学陶瓷、光学及光电子材料、电子材料及磁性材料、催化剂及其载体等; 从材料的外形来看, 涉及块体、纤维薄片、涂层及粉末等。溶胶-凝胶法的优点是操作工艺简单, 制备温度较低, 一般 600℃-700℃即可; 由于经过溶液反应步骤, 反应组分可以在水平上混合均匀、组成精确, 可以得到颗粒均匀的高纯度超细粉末。其缺点主要表现为对原材料要求高, 成本较高, 并且反应处理周期长, 所得凝胶仍然要烧结才能得到产品, 所得荧光粉亮度也不如高温固相反应所得的产品好。

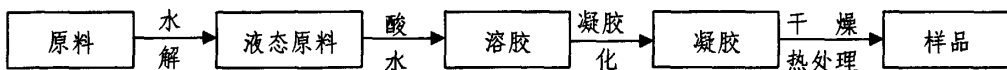


图 2. 2 溶胶-凝胶法制备荧光粉的工艺流程

(3) 共沉淀法

共沉淀法(co-precipitation)是将沉淀剂加入到混合金属盐溶液中, 促使各组分均

匀混合沉淀，然后让混合液体在水浴上老化1小时至2小时，过滤，在红外灯下进行充分烘干，干燥的产物在研钵内研磨至细粉末状，然后把干燥的混合物放入刚玉坩埚进行烧结和还原^[150-151, 207-208]。其制备工艺过程如图2.3所示。沉淀剂加入可能会局部沉淀剂浓度过高，因此可以采用逐渐释放沉淀剂的均匀沉淀法。从理论上讲，硼酸盐、铝酸盐、稀土氧化物都可以用此法制备。从工业应用角度来看，碳酸盐沉淀法制备荧光粉是比较切实可行的。沉淀法制备荧光粉的过程中，金属盐浓度、沉淀温度、沉淀剂浓度、沉淀剂酸度、沉淀剂加入数度等是主要考虑的因素，所制的的荧光粉粒径、粒子形态、发光亮度等都与它们有很大的联系。

共沉淀法的优点为：反应温度低，样品纯度高，颗粒均匀，粒径小，分散性好。其缺点是它对于复杂的多组分体系存在一些问题，因为它对原料的选择有一定的困难，同时还要求各种组分具有相同或相近的水解或沉淀条件，这样必须对所合成的多组分体系有一定的要求，从而限制了它的使用。

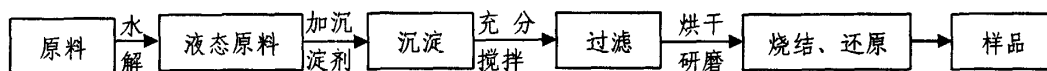


图 2. 3 共沉淀法制备荧光粉的工艺过程

(4) 微波辐照法

微波辐照法是 80 年代中期迅速发展起来的新兴方法，是新材料合成方法中最具特色的方法之一^[209-215]。自从 1986 年加拿大化学家 Gedye. R 和 Smith. F 等人首次成功地用家用微波炉进行有机合成以来，微波作为一种新的能源，正在飞速进入化工、新材料等高科技领域。微波法具有快速、高效、受热均匀等特点，能显著的提高发光材料的多项性能指标。此方法是按一定化学配比称取反应物，充分混合放入坩埚，置于微波炉中加热一定时间，取出冷却即可。

微波是指频率大约在 300MHz-300GHz 之间的电磁波，其对应的波长为 0.1-100cm 范围。微波是连续的并可极化。这种频率很高的电磁波遇到不同的物质时，依据物料的性质，能够产生反射、吸收和穿透作用。图 2.4 是一个典型的微波加热系统方框图：直流电源提供微波发生器的磁控管所需的直流功率，微波发生器产生交变电场，该电场作用在处于微波场的物体上，由于电荷分布不平衡的小分子迅速吸收电磁波而使极性分子产生 25 亿次/s 以上的转动和碰撞，从而极性分子随外电场变化而摆动并产生热效应；又因为分子本身的

热运动和相邻分子之间的相互作用,使分子随电场变化而摆动的规则受到了阻碍,这样就产生了类似于摩擦的效应,一部分能量转化为分子热能,造成分子运动的加剧,分子的高速旋转和振动使分子处于亚稳态,这有利于分子进一步电离或处于反应的准备状态,因此被加热物质的温度在很短的时间内得以迅速升高。微波加热与传统的加热方式有明显的区别,图 2.5 是两种加热方法的比较。微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热,微波进入到物质的内部,微波场与物质相互作用,使电磁场能量转化为物质的热能,温度梯度是内高外低。而传统的加热时热源通过热辐射、传导、对流的方式,把热量传递到被加热物质的表面,使其表面温度升高,再依靠传导使热量有外至内,温度梯度是外高内低。微波加热显著的特点是:物质总是处在微波场中,内部粒子的运动除遵循热力学规律之外,还受到电磁场的影响,温度越高,粒子活性越大,受电磁场影响越强烈。

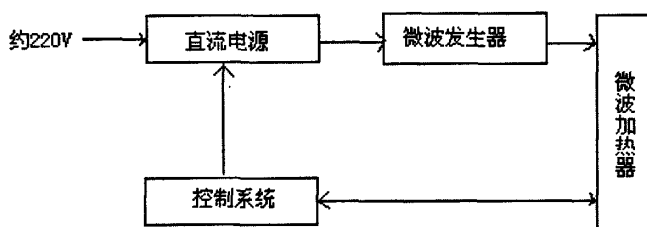


图 2.4 微波加热系统方框图

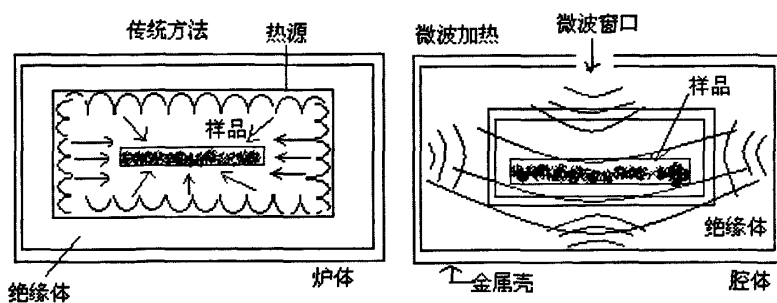


图 2.5 传统加热与微波加热方式的比较

与传统的加热方法不同,在微波加热的过程中,热从材料内部产生而不是从外部热源吸收,由于从内部加热,被加热的物体的温度梯度及热流与传统的加热方法中的正好相反。因此,被加热物体不受大小及形状的限制,大小物体都能被加热。而且该方法反应速度快,

能耗少，加热时间短，有利于实行自动控制和连续操作，升温速度较快，可以缩短反应时间，同时也可以避免高温过程中的产物晶粒长大、粒径不均，使产品具有产物组成单纯、杂相少、反光亮度交高、粉末粒度较细等特点。

(5) 喷雾热解法

喷雾热解法是先将原料制备成液态雾化后，在超声振荡作用下雾化形成液相前驱体的气溶胶，悬浮在气流中的液滴由于表面张力的作用而呈十分规则的球状，再经高温气流干燥后溶质在短时间内结晶成大小均匀的球形颗粒^[76, 215]。其工艺过程如下图 2.6 所示^[215]。气相合成法是近年来新兴的合成无机功能材料的方法，使用这种方法制备的发光材料一般具有均匀的球形形貌，粒子的粒度分布窄，这不仅有利于提高材料的发光强度，还可以改善发光材料的涂敷性能并提高发光显示的分辨率。但产量低，荧光粉的长期可靠性有待验证。

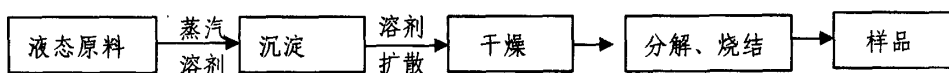


图 2.6 喷雾热解法制备荧光粉的工艺过程

(6) 水热法

水热法是指在密封体系中，以液态水或气态水为溶剂和介质来传递压力，在高温高压的水溶液中，许多化合物表现出与常温下不同的性质，如溶解度增大，离子活度增加，化合晶体结构易转型等特点来合成粉体^[216-221]。即在一定温度下，利用在高温下绝大多数的反应物均能部分溶于水而使反应在液相或气相中进行，在水的自生压强下而进行的反应。水热法的优点是：合成的温度较低，约150度-200度，反应时间也仅为固相反应的1/5左右，反应活性高，有利与合成特种结构或特种凝聚态的新化合物和介稳化合物和低熔点的化合物；并且有利于生长具有平衡缺陷浓度、取向规则、晶型完美的晶体材料，且其纯度和颗粒大小都容易控制，产物晶粒较小、物相均一；有利于低价态、中间价态和特殊价态的化合物生成。其缺点主要表现在对原料和设备有特殊的要求，合成的荧光粉发光强度差等。

(7) 燃烧法

燃烧法是指通过前驱物的燃烧合成材料的一种方法。当反应物达到放热反应的点火温度时，以某种方式点燃，随后的反应即由放出的热量维持，燃烧产物就是拟制备的材料。

该方法的主要原理是将反应原料制成相应的硝酸盐，加入作为燃料的尿素（还原剂），在一定温度下加热几分钟，经过剧烈的氧化还原反应，溢出大量气体，进而燃烧，几十秒后即得到疏松的泡沫状材料，不结团、易粉碎^[222-232]。采用燃烧法制备的磷光体呈现泡沫状，合成的发光具有相当的适用性。其优点：反应温度低，节能，反应时间短，制得的产物疏松、不结团、易粉碎，相对发光亮度高、粒度小、分布均匀及表面积大，反应产生的气体还可以提供还原气氛，可以防止低价金属离子被氧化，省去了额外的还原阶段等特点。其缺点为：对物料的处理较繁，所得的产品的相组成比较复杂，且不容易有效控制，技术还不成熟，有待进一步研究。

2.2.2 本文工作所采用的制备方法

我们在荧光法的制备过程中，将微波辐照法和高温固相反应法结合起来，充分利用高温固相法和微波辐照法的优点，期望更好地改善荧光粉的品质。我们在用高温固相法进行煅烧前，先对原料用微波法在较低温度下进行了预烧处理，然后再在较高的温度下对原料进行煅烧。然后将经过预烧的原料取出，放入高温炉中，根据具体荧光粉制备条件（如温度、是否需要还原气氛等）灼烧数小时。冷却后将所得物取出，经过研磨、过筛、水洗和球磨等处理后得到样品。

2.3 样品的制备及测试

本论文中所用样品均采用微波辐照法和高温固相法相结合进行制备，具体的荧光粉的成分及不同的制备过程详见各章节。基本操作如下：

- （1）依据不同荧光粉体的配比组成，应用电子天平按照化学计量比称取一定量的原料放入玛瑙研钵中充分混合均匀并研细；
- （2）将研磨好的混合原料置于刚玉坩埚，用微波辐照法在较低温度下进行了预烧处理；
- （3）放入高温炉中灼烧（是否需要还原气氛，以及灼烧时间等视不同荧光粉而定）；
- （4）将所得的烧结物在玛瑙研钵中研磨成粉末，过筛后再经过水洗除杂等工序后得到成品；
- （5）进行样品的光谱特性测试；
- （6）部分样品通过LED封装设备被封装成LED并进行相关测试。

2.4 性能表征

2.4.1 X射线衍射分析

每种晶体都有一组特征的面间距值，它的X射线衍射峰的分布都是一定的，并且每种晶体内原子的排列也是一定的，因此其衍射峰的相对强度也是一定的。因此每个晶体都有一整套特征的粉末衍射数据（包括面间距值和衍射强度），通过研究该晶体的X射线衍射数据，选取衍射峰可以计算一些晶体结构参数，譬如晶粒尺寸、晶胞参数以及所属空间群等。实验中所用的X射线衍射仪为美国Thermo ARL XTRA型自动X射线衍射仪，测试条件为：铜靶，管压为40kV，管流为20mA，波长为0.15415nm，步长值为0.02°，扫描范围从10°到80°。所有测试均在室温下进行。由X射线衍射仪测得样品的衍射图后，可以比对已有的晶体JCPDS卡片可以确认样品的化合物晶系。

2.4.2 激发和发射光谱

激发光谱是指荧光粉在不同波长的激发下，某一发光谱线强度或发光频率与激发波长的关系，反映不同波长的光对荧光粉的激发效果。根据激发光谱可以确定激发该光材料使其发光所需的激发光波范围，并可以确定其光谱线强度最大时的激发光波长。

发射光谱是指在某一特定波长的激发下，所发射的不同波长的光的强度或能量分布，用发光能量与波长的比值来表示。许多发光材料的发射光谱是连续谱带，由一个和几个峰状的曲线组成，这类曲线可以用高斯函数表示，一些材料的发射光谱比较窄，称为窄带，有的甚至表现为谱线。发射光谱与激发光谱的强度和波长以及环境温度有关。

实验中样品的激发光谱和发射光谱采用法国J-Y公司的TIA550型荧光光谱仪测试（可见范围激光源用仪器内置Xe灯），所有测试均在室温下进行。荧光寿命采用Edinburgh FLS920 磷光光谱仪测量（以450W Xe灯作为激发光源）。

2.4.3 发光效率

荧光粉的发光效率，通常用流明效率表示，指光通量与激发能量之比，即光通量与激发时输入的光功率或被吸收的其它形式能量总功率之比。也可以用能量效率来表示，即发光能量对吸收能量之比，即：

$$B_{\text{能量}} = E_{\text{发光}} / E_{\text{吸收}} \quad (2-1)$$

因为发光材料吸收的能量有一部分变为热，所以能量效率值表征出激发能量变为发光能量的完善程度。发光中心本身直接吸收能量时，发光效率最高。如果能量被基质吸收，

则形成电子和空穴，它们沿晶格移动时可能被“陷阱”俘获。这一点以及电子和空穴的“无辐射复合”会使能量效率下降。

发光效率也可以用量子效率来表示，即发光材料辐射出的量子数与吸收的激发量子数之比称为量子效率，即：

$$B_{\text{量子}} = N_{\text{发光}} / N_{\text{吸收}} \quad (2-2)$$

在不考虑辐射光谱对吸收光谱斯托克斯位移时的能量损失，即量子效率一定的情况下，发光效率值主要由发光材料的基质、制备工艺及掺入的杂质来决定。

2.4.4 荧光粉封装成白光 LED 后的发光特性的测试

样品合成好后需要对样品进行检测，主要有 X 射线衍射 (XRD) 测试，发射光谱和激发光谱测试等等。对于单个样品来说，色温和色坐标的测试并非必要，重要的是将样品封装成白光 LED 后的测试。我们将荧光法样品制备好之后，分别对它们进行白光 LED 的封装，并对封装好的白光 LED 进行色坐标、显色指数和发光效率等特性参数进行测量。将所制备的荧光粉与 GaN LED 芯片 (峰值波长为 380nm) 或 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 封装成白光 LED，并且与当前商用白光 LED (蓝光 LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 加 YAG 黄色荧光粉) 的发光光谱进行比较。发光效率等使用杭州星谱光电有限公司生产的 SSP3310 型 LED 参数测试仪进行测试。

2.4.4.1 光效

在 LED 应用中常以流明效率来表示其发光效率，统称为发光效率或光效。LED 的光效是指 LED 所发出的光通量与其所消耗的电功率之比，即光源每消耗 1 瓦特电功率所发出的对人眼引起的视觉强度 (辐射通量)，单位为 lm/W。

2.4.4.2 色坐标

对于可见光，人们总是以人眼的视觉观测结果来加以评定，色度学就是以人眼性为基础对可见光进行颜色度量的科学。根据国际照明委员会 (CIE) 的规定，人工光源所发出的光，可以通过红、绿、蓝三种单色光按不同比例混合匹配产生。这种用来匹配某一特定光源所需要的红、绿、蓝三原色的量叫做该光源三刺激值。X, Y, Z 为所测样品的三刺激值，

只要测量得到 LED 的光谱能量分布函数 $\varphi(\lambda)$ ，就可以计算它的色光的颜色三刺激值和色度坐标。由于实际上很难用数学表达式来写出 $\varphi(\lambda)$ ，因此常以求和来近似积分。这里 V 对于光源来说，它为光源的亮度。对于物体色而言， K 称为调整系数，它是将照明体或光源的 V 值调整为 100 时得出，即：

$$X = K \int_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda = K \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad (2-3)$$

$$Y = K \int_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda = K \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (2-4)$$

$$Z = K \int_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda = K \sum_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad (2-5)$$

式中, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ 值为 CIE 规定的, 是在 380nm-780nm 的可见光波段, 从 380nm 开始每隔一定波长 (例如 5nm) 的光在色度坐标中的三刺激值函数; $\varphi(\lambda)$ 是相对光谱功率分布, 是将测得的荧光光谱进行归一化后得到; k 是归一化系数, 可以通过下式计算得到:

$$K = \frac{100}{Y} = \frac{100}{\int_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d(\lambda)} = \frac{100}{\sum_{\lambda} \varphi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta(\lambda)} \quad (2-6)$$

计算出样品颜色的三刺激值后, 由下式计算出物体的色度坐标:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (2-7)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (2-8)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (2-9)$$

由于 $x+y+z=1$, 所以只采用 x 和 y 的值 (x, y), 即为样品发光颜色的色度坐标。

2.4.4.3 色温

色温是描述光源或发光体特征的一个基本参数, 在颜色测量中有重要意义。色温是按照黑体来定义的, 光源的辐射在可见区和绝对黑体的辐射完全相同时, 此时黑体的温度就称为光源的色温。但是在实际光源光谱功率分布不可能与黑体完全一致, 而是在黑体温度轨迹附件, 这时, 不能用色温来描述其颜色, 而需要采用相关色温的概念来表征这类辐射源的光色特性。称与光源色坐标最靠近的黑体色坐标点所对应的黑体温度称为光源的相关色温。

McCamy 于 1992 年提出了由色坐标 (x, y) 直接求相关色温 T 的简便算法, 其计算公式为:

$$T = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514.31 \quad (2-10)$$

$$n = (x - 0.3320)/(y - 0.1858) \quad (2-11)$$

2.5 样品制备实验用主要仪器

实验中所用的制备设备如表 2.2 所示。

表 2.2 实验仪器列表

仪器名	型号	生产厂家
井式程控电阻炉	YF×5/16Q-YC	上海意丰电炉有限公司
多头磁力加热搅拌器	HJ-6A	常州国华电器有限公司
电子天平	JJ1000	常熟双杰测试仪器厂
超声波清洗器	SY3200-T	上海声源超声波仪器设备有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9035A	上海一恒科学仪器有限公司
刚玉坩埚	35*35mm	上海嘉东硅酸盐材料厂
玛瑙研钵	40*270mm	天津港东科技发展有限公司
还原气氛管式程控电 阻炉	YFK60× 400/160-YC	上海意丰电炉有限公司

实验中所用的封装、测试设备如表 2.3 所示。

表 2.3 主要测试及封装仪器列表

设备名称	型号	实验内容	生产厂家
x-射线衍射仪	Thermo ARL XTRA	测试 XRD 图谱	美国热电公司
荧光光谱仪	TIAX550	测试激发和发射 光谱	法国 J-Y 公司
磷光光谱仪	FLS920	测试荧光寿命	英国 Edinburgh Instruments 公司
点胶机	HKD-220	LED 点胶	深圳科信超声焊接设备有 限公司

金丝焊机	GW-803A	LED 金线焊接	深圳科信超声焊接设备有 限公司
LED 光电参数测 试仪	SSP3310	LED 光电参数测 量	杭州星谱光电有限公司

3 硅酸盐黄色荧光粉及其发光性能研究

3.1 引言

随着应用 InGaN 材料的高亮度蓝色发光二极管在技术上的突破, 在 1996 年, 出现了用蓝色 LED 与黄色荧光粉组合而成白光 LED, 被称为将超越白炽灯、荧光灯和高压气体放电灯的第 4 代照明光源。研究最早、最成熟的黄色荧光粉是 YAG 黄色荧光粉, 它由日本日亚公司率先研制成功并用于白光 LED 中, 于 1998 年开始推向市场。YAG 黄色荧光粉的激发峰在 460nm-470nm 之间, 能有效地吸收 InGaN 芯片发出的蓝光, 发射出波长在 540nm 左右的宽带黄绿光^[60-79]。这种白光 LED 由于缺少红光部分, 因此其显色指数 (Ra) 偏低。另外, 用蓝色 LED 的蓝色光与 YAG 荧光粉的黄色光组合而成的白光 LED 的专利一直被日本日亚公司所垄断, 其高额的授权费使国内外大部分公司望而却步。因此, 研究制备其它体系黄色荧光粉引起了业界极大的关注。以硅酸盐为基质的荧光粉具有良好的化学稳定性, 并且具有较宽的激发带, 可以被紫外、近紫外、蓝光激发而发出各种颜色的光, 逐渐成为人们研究的热点^[80-105]。有关 Eu^{2+} 在碱土金属硅酸盐发光的报道最早出现在上世纪中叶, Thomas^[80], Blasse^[81], 等对 Eu^{2+} 在碱土金属硅酸盐的发光进行了研究, 发现在近紫外光的激发下, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射峰值为 505nm, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱峰值为 575nm, 但发光效率不是十分理想。近年来, 又有许多关于 Eu^{2+} 掺杂的硅酸盐黄色荧光粉的报道。如 Joung^[83-84], Kim^[85, 86], Hee^[87], 夏威^[88] 等研究了 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Re ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$) 等黄色荧光粉, 并且与 GaN 芯片一起封装获得了白光 LED。Ho 等^[91] 报道了一种 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 黄色荧光粉, 用 405nm 或者 460nm 的 LED 芯片激发这种荧光粉可以得到峰值波长位于 465nm 的宽波段黄光发射。将它和 InGaN 蓝光芯片一起封装得到光效为 31.7lm/W, Ra=81, Tc=6857 K, 色坐标为 (0.3086, 0.3167) 的白光 LED。

总的说来, 目前硅酸盐黄色荧光粉无论从光效还是封装成白光 LED 后的显色指数方面已经接近或达到 YAG 黄色荧光粉的水准, 但要超过当前已经成熟并且商业化的 YAG 荧光粉, 必须从光效和显色性两方面进一步提高。我们在前人的研究基础之上, 进一步研究了硅酸盐黄色荧光粉和橙黄色荧光粉。具体研究了 Ba^{2+} 共掺 $\text{M}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 黄色荧光粉和 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 橙黄色荧光粉, 并将他们与 InGaN 芯片封装成白光 LED, 获得了相比 YAG 荧光粉更好的光效和显色性。

3.2 样品制备

3.2.1 原料

实验中所用的主要原料列于表 3.1

表 3.1 制备硅酸盐黄色荧光粉的主要原料列表

原料名称	化学式	生产厂家	原料纯度
碳酸钡	BaCO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
碳酸锂	Li ₂ CO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
碳酸锶	SrCO ₃	上海聚豪精细化工有限公司	99.9%
碳酸钙	CaCO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
氧化铕	Eu ₂ O ₃	宜兴新威利成耐火材料有限公司	99.9%
氧化镁	MgO	上海统亚化工科技发展有限公司	99.9%
二氧化硅	SiO ₂	杭州万景新材料有限公司	99.9%
氧化铈	CeO ₂	宜兴新威利成耐火材料有限公司	99.99%
氧化铝	Al ₂ O ₃	上海五四化学试剂有限公司	99.99%
氟化钡	BaF ₂	浙江东阳市高尔特精细化工有限公司	99.9%

3.2.2 样品制备方法工艺

采用微波辐照法和高温固相法相结合，制备了 2 个系列样品，包括 Ba²⁺共掺 Sr₃SiO₅: Ce³⁺, Li⁺系列，M 共掺 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ (M= Ba, Mg, Ca) 系列。工艺流程如图 3.1 所示，操作步骤如下（以 Ba²⁺共掺 Sr₃SiO₅: Ce³⁺, Li⁺系列为例）：

(1) 按化学组成式：Sr_{3-x}Ba_xSiO₅: yCe³⁺, yLi⁺，（分两组：第一组，x=0, y 的取值范围为 0.018-0.03mol。第二组，x 的取值范围为 0.05-0.035mol, y=0.024mol。），用电子天平精确称量 BaCO₃、CeO₂、SiO₂、Li₂CO₃、SrCO₃粉末原料，加入适量的 BaF₂（摩尔浓度为 3%-5%）作为助熔剂。

(2) 将各原料在玛瑙研钵中进行充分研磨，研磨过程中过筛一次，确保原料混合均匀。

(3) 将研磨好的混合原料置于刚玉坩埚，在其上放置一层细粒活性炭粉，加盖，置于大坩埚中，在两坩埚之间填充碳粉，压实盖严，在微波炉（频率 2450MHz、功率 1500W）中

加热 15 分钟；

(4) 将预热好的混合原料置于还原气氛管式程控电阻炉灼烧，灼烧温度为 1360°C ，灼烧时间为 2 小时，还原气体为氢气。还原后的物料经水磨、洗涤、烘干、过筛等工序制得成品。

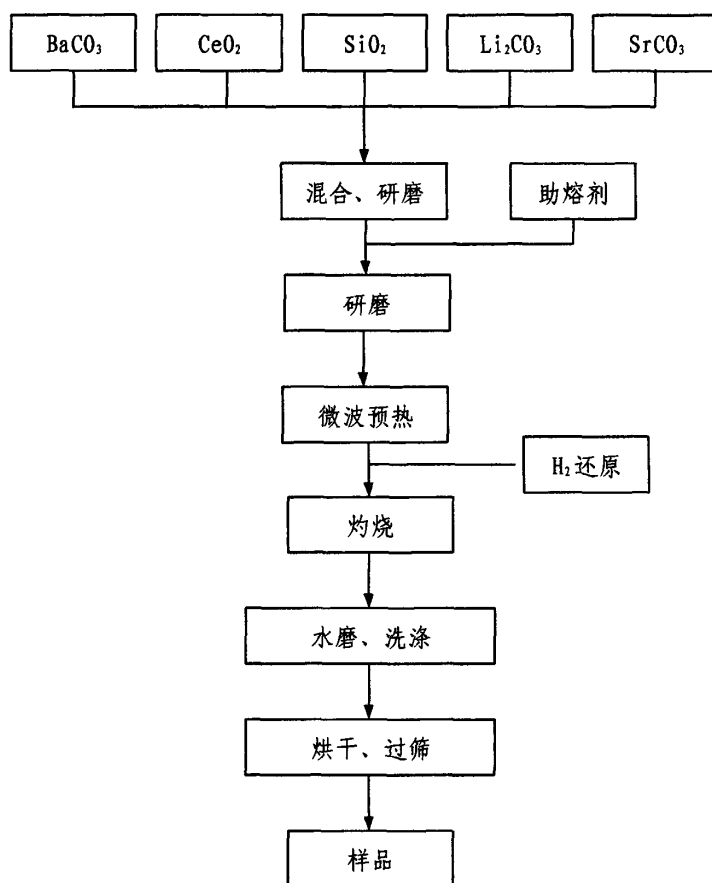


图 3. 1 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 制备工艺流程图

3.3 样品的测试、表征与分析

3.3.1 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 系列荧光粉

3.3.1.1 XRD 谱

用 Thermo ARL XTRA 型自动 X 射线衍射仪测定样品的结构，其工作电压为 40kV ，工作电流为 20mA ，波长为 0.15415nm ，步长值为 0.02° ，扫描范围从 10° 到 80° 。激发和发射光谱用法国 J-Y 公司的 TIA X550 型荧光光谱仪测试（可见范围激光源用仪器内置 Xe 灯）。所有测试

均在室温下进行。

图 3.2 所示的是 $\text{Sr}_{2.65}\text{Ba}_{0.35}\text{SiO}_5: 0.024\text{Ce}^{3+}, 0.024\text{Li}^+$ 和 $\text{Sr}_{2.73}\text{Ba}_{0.27}\text{SiO}_5: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 图。从图中可以看出，经高温固相处理后样品形成了 Sr_3SiO_5 的单相化合物，经与 XRD 标准卡片对比分析知，两种样品与标准的 Sr_3SiO_5 的 XRD 衍射卡片 JCPDS18-1282 相符合，属于四角晶系， $P4/mcc$ 空间群。另外，对于 Ba^{2+} 以及 Ce^{3+} ， Li^+ ， Eu^{2+} 的掺杂，各衍射峰的位置与相对强度的变化并不显著，这表示这些掺杂并未显著改变 Sr_3SiO_5 的晶体结构。

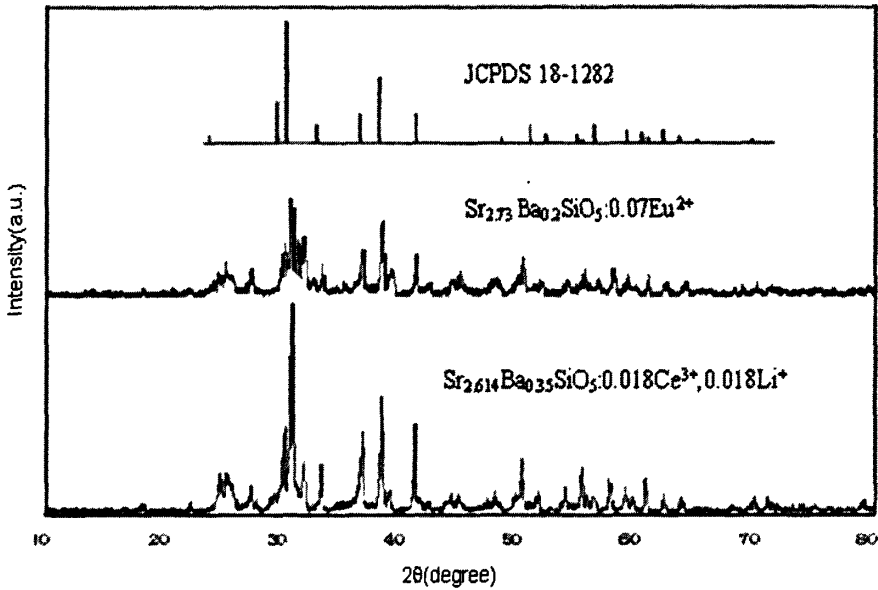


图 3.2 $\text{Sr}_{2.614}\text{Ba}_{0.386}\text{SiO}_5: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 和 $\text{Sr}_{2.73}\text{Ba}_{0.27}\text{SiO}_5: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 图

3.3.1.2 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 系列的激发和发射光谱

我们在 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 的基础上掺入少量 Ba^{2+} 离子，以此来研究少量 Ba^{2+} 取代 Sr 离子对样品光谱特征的影响。其分子式为 $\text{Sr}_{3-x-0.036}\text{Ba}_x\text{SiO}_5: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 。图 3.3 所示的是 Sr_3SiO_5 ， $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 和 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 的激发光谱图。从图中可以看出，对于没有任何掺杂的 Sr_3SiO_5 基质，其吸收光的能力很弱，从近紫外到可见光的蓝光，几乎没有吸收。而当在 Sr_3SiO_5 基质中掺杂 Ce^{3+} 和 Li^+ 后，其吸收光能力得到大大加强，并且存在两个分别位于 350nm 和 415nm 的吸收峰。这两个峰分别属于 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow {}^2\text{D}_{5/2}$ (350nm) 和 $4f \rightarrow {}^2\text{D}_{3/2}$ (415nm) 跃迁。其中 350nm 峰较低，415nm 峰较高，其中 415nm 的吸收峰的半宽度达到 50nm。这主要是由于在常温下晶体中的 Ce^{3+} 离子的 ${}^2\text{D}_{5/2}$ 和 ${}^2\text{D}_{3/2}$ 这两个能带均比较宽。此外，4f 能级含有 ${}^3\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^3\text{F}_{5/2}$ 两个次能级也会导致吸收峰变宽。当将 Ba^{2+}

掺杂进 Sr_3SiO_5 : Ce^{3+} , Li^+ 时, 激发光谱相比没有掺杂 Ba^{2+} 时, 变化不大, 只是吸收峰的半宽度略增大约 5nm 左右。

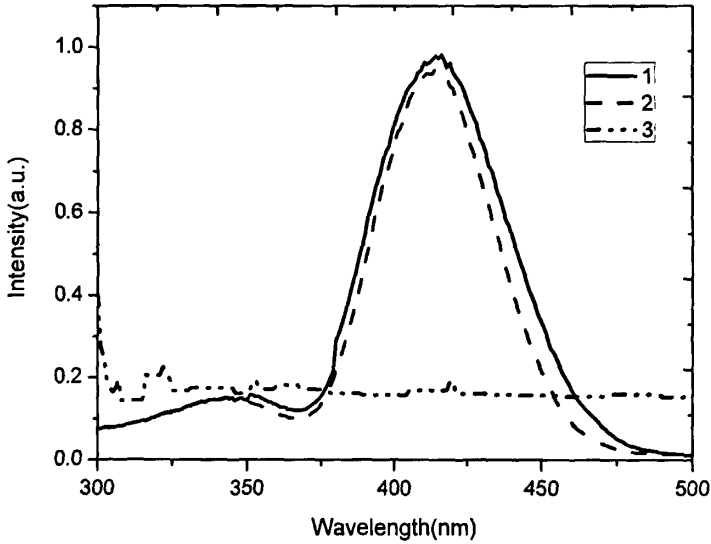


图 3. 3 Sr_3SiO_5 (基质, 曲线 3), Sr_3SiO_5 : Ce^{3+} , Li^+ (曲线 2) 和 Ba^{2+} 共掺 Sr_3SiO_5 : Ce^{3+} , Li^+ (曲线 1) 的激发光谱 ($\lambda_{ex}=530\text{nm}$)

图 3.4 所示的是 Sr_3SiO_5 : Ce^{3+} , Li^+ 在 Ce^{3+} , Li^+ 的浓度为 0.018, 0.024 和 0.03mol 三种情况下的激发光谱和发射光谱图。图中曲线 1、2、3 分别代表 Ce^{3+} , Li^+ 的浓度为 0.018, 0.024 和 0.03mol 的样品的激发光谱, 曲线 4、5、6 分别代表 Ce^{3+} , Li^+ 的浓度为 0.018, 0.024 和 0.03mol 的样品的发射光谱。可以看出, 其激发光谱是一个从 280nm 到 470nm 的宽带激发谱。其发射光谱为一个半宽度约为 60nm、峰值波长为 530nm 的发射波段, 对应于 Ce^{3+} 的 ${}^2\text{D}_{3/2} \rightarrow 4f$ (${}^1\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^1\text{F}_{5/2}$) 能级跃迁得到的。并且当 Ce^{3+} , Li^+ 的掺杂浓度为 0.018mol 时, 其发射和激发均具有最佳效果。根据 Dexter 理论, Ce^{3+} 离子的能量传递为电多极相互作用, 如公式 (3-1) 所示, 临界传递距离如公式 (3-2) 所示。

$$P(dd) = \frac{3 \times 10^{12} P}{R^6 \tau_s} \int \frac{f_s(E) F_A(E)}{E^4} dE \quad (3-1)$$

$$R_c^6 = 0.63 \times 10^{28} \frac{4.8 \times 10^{-16} P}{E^4} \int f_s(E) F_A(E) dE \quad (3-2)$$

式中 P 是跃迁谐振子的强度, 一般取 0.01, E 为敏化剂发射和激活剂的最大交叠能量, τ_s 为敏化剂荧光寿命, R 为敏化剂离子和激活剂离子之间的距离, $\int f_s(E) F_A(E) dE$ 为敏

化剂和激活剂的发射和激发的重叠积分。从激发和发射光谱可知，E 和光谱交叠的大小约为 2.65eV 和 0.042eV。可以算出能量传递临界距离为 1.55nm。这表明晶格占据 Sr 位置的 Ce^{3+} 的高能量发射中心和低能量发射中心的能量传递是有效的。当 Ce^{3+} 、 Li^+ 的掺杂浓度超过 0.018mol 时，激发能量的迁移加快，有可能导致浓度猝灭现象产生。

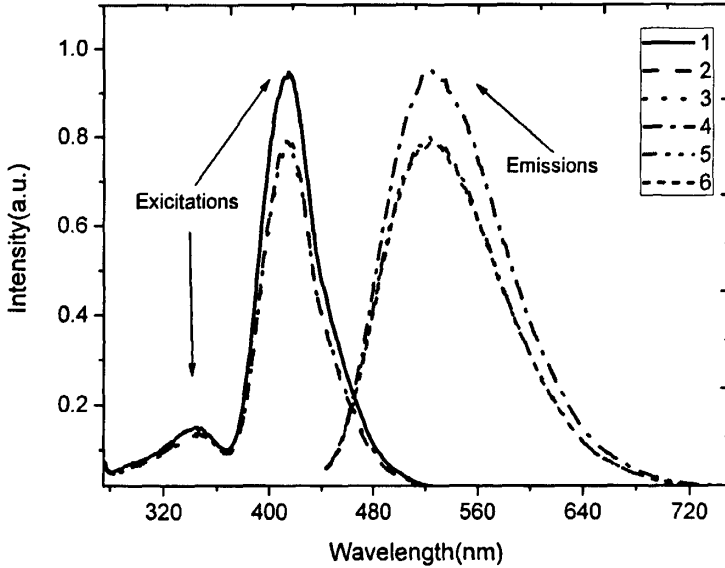


图 3.4 $Sr_3SiO_5:Ce^{3+}, Li^+$ 的激发和发射光谱图 (曲线 1、2、3 分别代表 Ce^{3+} 、 Li^+ 的浓度为 0.018, 0.024 和 0.03mol 的样品的激发光谱, 曲线 4、5、6 分别代表 Ce^{3+} 、 Li^+ 的浓度为 0.018, 0.024 和 0.03mol 的样品的发射光谱)

显然, 对于 $Sr_3SiO_5:Ce^{3+}, Li^+$ 荧光粉, 其发射光谱仍然较窄, 并且只是处于黄绿光波段, 若是用它与蓝光 LED 芯片封装成白光 LED, 其显色指数显然偏低, 甚至远不如当前的 YAG 黄色荧光粉。为此, 我们试图往 $Sr_3SiO_5:Ce^{3+}, Li^+$ 荧光粉中掺杂 Ba^{2+} 来展览其发射光谱。如图 3.5 所示为 Ba^{2+} 共掺 $Sr_3SiO_5:Ce^{3+}, Li^+$ 荧光粉的发射光谱, 将 Ba^{2+} 共掺进 $Sr_3SiO_5:Ce^{3+}, Li^+$ 之后, 其发射光谱的光谱宽度得到大大增加。 Ba^{2+} 共掺后发射光谱半宽度达到 160nm, 远远大于共掺 Ba^{2+} 前的 60nm, 并且其峰值波长位于 590nm, 相比原来的 530nm, 出现了红移现象, 这更有利于封装成白光 LED 的显色指数的提高。对于在共掺 Ba^{2+} 后, 样品发射光谱红移, 我们认为其原因是由于 Ce^{3+} 的 5d 轨道裸露在电子层最外层, 受晶体场影响较大, 当晶体场变化时, 其发射光谱将发生光谱移动。在 Sr_3SiO_5 晶格中, 所有的氧原子被规则八面体的 Sr^{2+} 包围, 其中每一个 Sr^{2+} 与两个氧原子键合。当 Ba^{2+} 增加取代部分 Sr^{2+} 时, 由于 Ba^{2+} 的离子半径 (0.134nm) 比 Sr^{2+} 的离子半径 (0.112nm) 大, 从而导致 Sr^{2+} 周围的

八面体结构对称性降低, 并且有可能形成新的如 BaSi_2O_7 的结构, 导致 Ce^{3+} 的能量降低, 出现发射光谱红移现象。

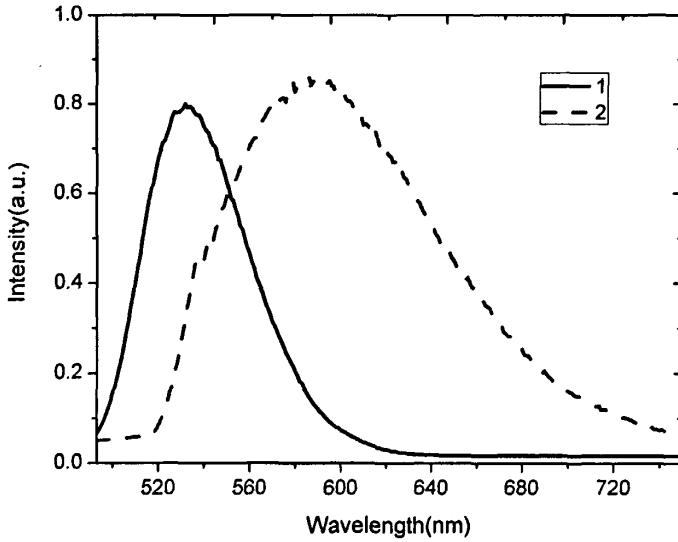


图 3.5 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ (曲线 1) 和 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ (曲线 2) 的发射光谱图

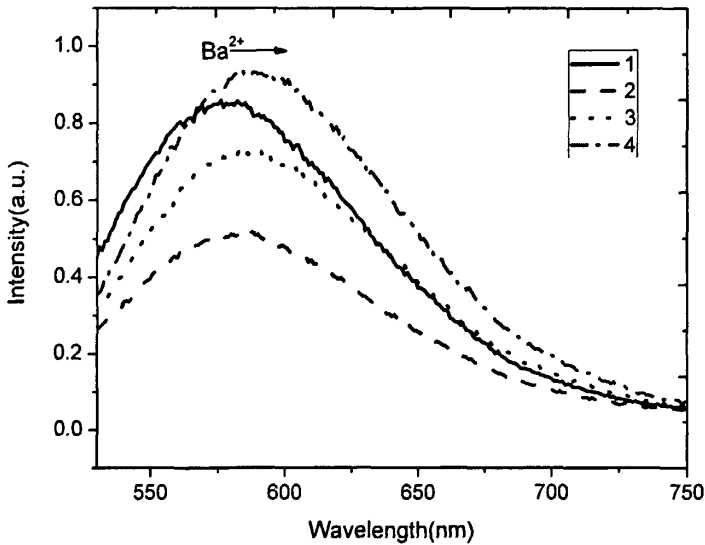


图 3.6 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 荧光粉的发射光谱图 (曲线 1、2、3、4 分别代表 Ba^{2+} 的掺杂浓度为 0.05, 0.15, 0.25 和 0.35mol 时的发射光谱)。

图 3.6 表示的是不同 Ba^{2+} 掺杂浓度时, Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 荧光粉在 410nm 激发的激发下的发射光谱图。随着 Ba^{2+} 掺杂浓度的增加, 发射光的峰值波长由 576nm 红移

至 594nm, 当 Ba^{2+} 掺杂浓度为超过 0.35mol 后, 红移停止。因此, 改变 Ba^{2+} 的掺杂浓度, 可以调节发射光谱的峰值波长, 进而可以调整用该荧光粉封装而成的白光 LED 的色坐标和显色指数等。图 3.7 表示的是不同 Ba^{2+} 掺杂浓度时, Ba^{2+} 共掺 $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ 荧光粉的激发光谱图。从图中可以看出, 该荧光粉具有从近紫外到蓝光的宽吸收波段, 并且在 417nm 处有一个强烈的吸收峰。可以看出, 本部分工作制备的 $0.35Ba^{2+}$ 共掺 $Sr_3SiO_5: 0.018Ce^{3+}, 0.018Li^+$ 荧光粉是一种比较理想的能被紫外光和可见光激发的黄色荧光粉。

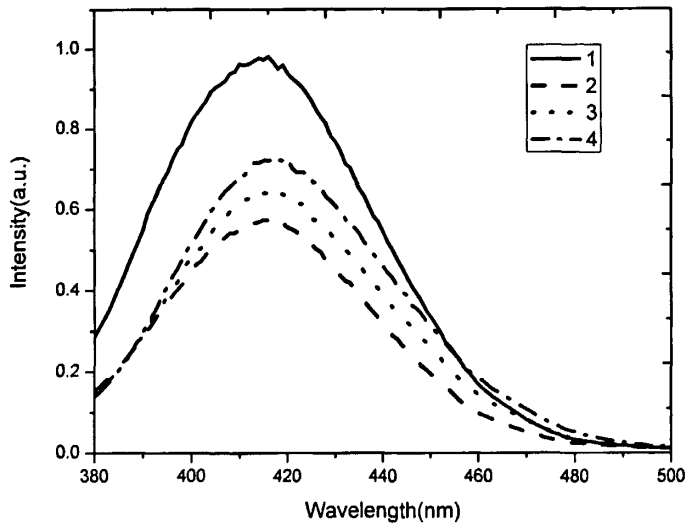


图 3.7 Ba^{2+} 共掺 $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ 的激发光谱图。(曲线 1、2、3、4 分别代表 Ba^{2+} 的掺杂浓度为 0.05, 0.15, 0.25 和 0.35mol 时的激发光谱)

3.3.1.3 $0.35Ba^{2+}$ 共掺 $Sr_3SiO_5: 0.018Ce^{3+}, 0.018Li^+$ 的荧光寿命

荧光粉的衰减曲线可以用下面的指数方程式进行拟合:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (3-3)$$

式中 I 和 I_0 代表在时间 t 和 0 时的荧光强度, τ 代表荧光寿命, 它是指发光强度衰减到初始强度的 $1/e$ 的时间。采用磷光光谱仪测得 $0.35Ba^{2+}$ 共掺 $Sr_3SiO_5: 0.018Ce^{3+}, 0.018Li^+$ 的荧光寿命衰减曲线如图 3.8 所示, 综合衰减曲线和指数方程, 可以得出, $0.35Ba^{2+}$ 共掺 $Sr_3SiO_5: 0.018Ce^{3+}, 0.018Li^+$ 的荧光寿命约为 $1.8 \mu s$ 。

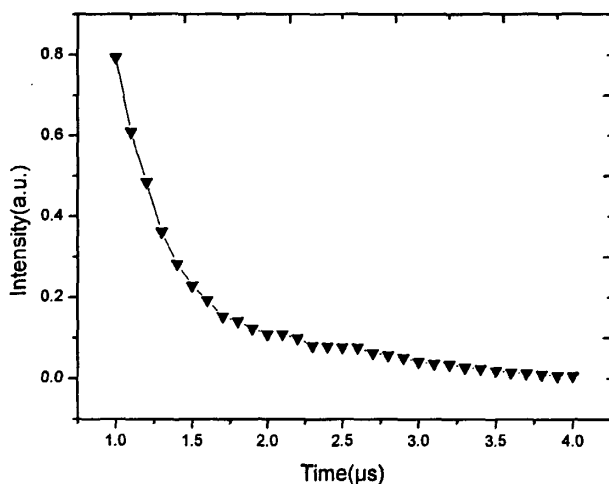


图 3.8 0.35Ba²⁺共掺 Sr₃SiO₅: 0.018Ce³⁺, 0.018Li⁺的荧光衰减曲线

3.3.1.4 0.35Ba²⁺共掺 Sr₃SiO₅: 0.018Ce³⁺, 0.018Li⁺的量子效率

可根据 Bir1 等建立的方法来测定荧光粉的量子效率, Ce³⁺所发射的光子数与基体所吸收的光子数的比值为量子效率, 公式如下:

$$\eta_s = \eta_{st} \times \left(\frac{1 - R_{st}}{1 - R_s} \right) \times \left(\frac{\Delta A_s}{\Delta A_{st}} \right) \quad (3-4)$$

式中 η_s 为待测样品的量子效率, η_{st} 为标准样品的量子效率, R_s 和 R_{st} 分别代表待测样品和标准样品对激发辐射的反射率, ΔA_s 和 ΔA_{st} 分别代表待测样品和标准样品的发射辐射面积积分。实验采用量子效率为 60% 的水杨酸钠作为标准样品, 反射率为 91% 的氧化镁作为反射标准样品。测试结果显示, 0.35Ba²⁺共掺 Sr₃SiO₅: 0.018Ce³⁺, 0.018Li⁺ 的量子效率为 0.89 ± 0.04。

3.3.1.5 不同制备温度下所得样品的光谱特性

为了得到最佳的制备温度, 分别在不同温度下制备了 5 个 0.35Ba²⁺共掺 Sr₃SiO₅: 0.018Ce³⁺, 0.018Li⁺ 样品, 分别对应温度为 1000℃, 1100℃, 1200℃, 1300℃ 和 1400℃。不同温度下制备的样品的发射光谱如图 3.9 所示。可以看出, 在制备温度低于 1300℃ 时, 很多原料没有充分反应, 样品发光强度没有达到最佳; 制备温度为 1300℃ 时发光强度

最强,说明反应最充分,当超过1300℃后,如图所示的1400℃,制备的样品的发光强度也出现下降,说明温度过高,造成部分样品晶格结构受到破坏或形成其它相物质,造成光致发光强度下降。总的说来,温度控制在1200℃到1400℃之间比较合适,最佳温度是1300℃。

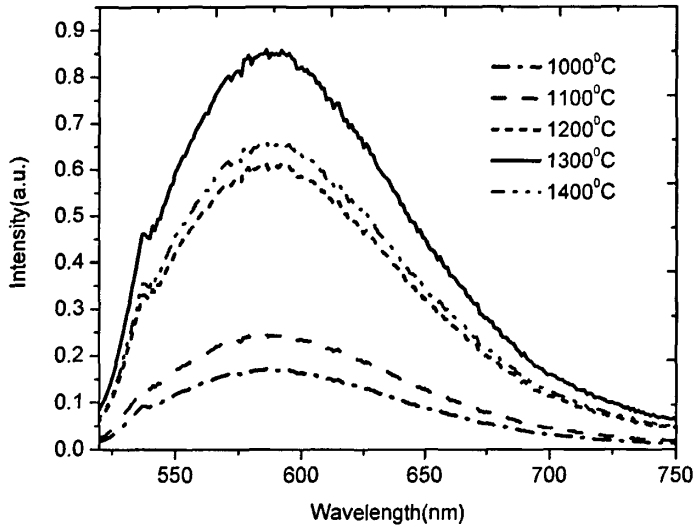


图 3. 9 不同温度下制备的 0.35Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_3: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 发射光谱图

3.3.1.6 样品封装成白光 LED 后的发光特性

为了进一步研究实验所制备的 0.35Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_3: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 样品封装成 LED 后的发光特性,我们将本实验所制备的 0.35Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_3: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 以及 $\text{Sr}_3\text{SiO}_3: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 分别与蓝光 InGaN LED 芯片(峰值波长为 460nm)封装成白光 LED, 并且与当前商用白光 LED (蓝光 InGaN LED 芯片(峰值波长为 460nm)加 YAG 黄色荧光粉)的发光光谱进行比较。图 3.10 所示的是上述三种白光 LED 在前向驱动电流为 20mA 时的发射光谱比较图。通过图 3.10 以及色品坐标计算发现: 对于 $\text{Sr}_3\text{SiO}_3: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 与 InGaN 芯片封装而成的白光 LED, 其发出的白光是一种冷白光, 并且有些偏蓝, 其显色指数只有 60。对于 0.35Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_3: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 与 InGaN 芯片封装而成的白光 LED, 由于荧光粉的光致发光峰值波长位于 590nm, 该光与剩余的 460nm 的蓝光混合后出射白光, 其显色指数达到 86, 超过了目前商用的白光 LED (蓝光 InGaN LED 芯片加 YAG 黄色荧光粉)的显色指数, 并且其光效达到 48lm/W。

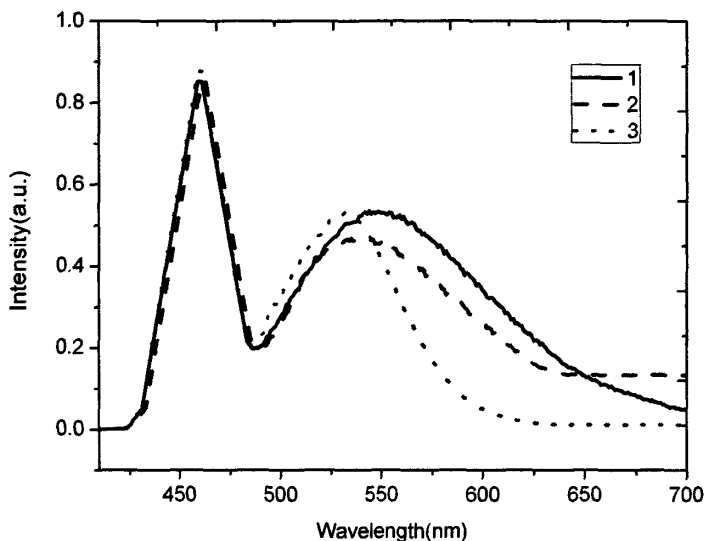


图 3.10 三种荧光粉分别与蓝光 LED 芯片封装后在 20mA 前向电流驱动下的发射光谱图(曲线 1 代表 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$, 曲线 2 代表 $\text{YAG}: \text{Ce}^{3+}$, 曲线 3. 代表 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$)

3.3.2 Ba^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+}) 共掺 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉

从前面的文献可以看出, 目前 Eu^{2+} 掺杂的硅酸盐系列黄色荧光粉无论在光效还是在封装后的显色指数方面都还没有超过当前的 YAG 荧光粉, 这主要是因为其发光效率还有待提高, 以及发射光谱仍然位于黄绿波段, 缺少长波部分。因此, 在前人研究 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}$ 的基础上, 我们向 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}$ 中掺杂一些碱土金属离子 (如 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 来取代部分 Sr 离子, 试图改变 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}$ 的发射光谱, 期望其光效得到提高和光谱红移。其分子式为 $\text{Sr}_{2-x-y}\text{M}_x\text{SiO}_4: y\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}$)。

3.3.2.1 Ba^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+}) 共掺 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱

三种样品 (分别掺 Ba^{2+} 或 Mg^{2+} 或 Ca^{2+}) 的 $\text{Sr}_{1.73}\text{M}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 激发光谱如图 3.11 所示。从图中可以看出, 三种样品的激发光谱都比较宽, 在 340nm-450nm 范围都有较强的激发, 并且有两个较强的激发峰, 分别位于 367nm 和 415nm 左右, 很适合用于近紫外和蓝光 LED 芯片封装白光 LED。但三种样品的激发效果各不相同, 激发效果最好的是 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$, 最差的是 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ca}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$, 其在 415nm 处的峰值很弱, 几乎不适合蓝光激发。可见, 用 Ba^{2+} 相比 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 来取代部分 Sr^{2+} , 其激发效果最好。

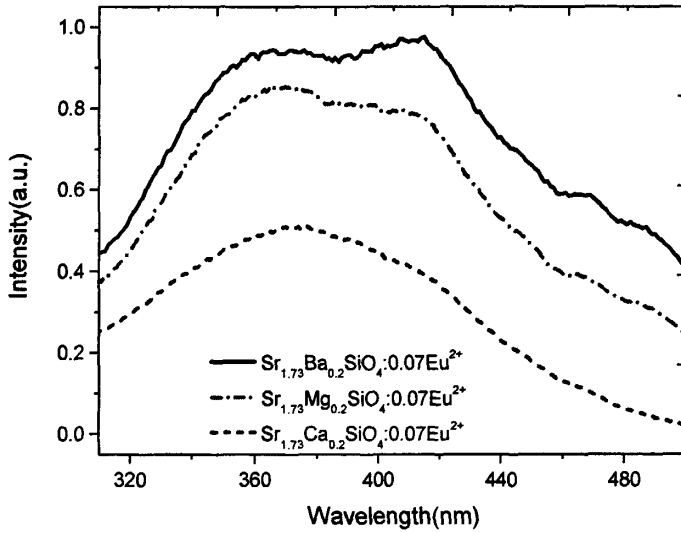


图 3. 11 $\text{Sr}_{1.73}\text{M}_{0.2}\text{SiO}_4:0.07\text{Eu}^{2+}$ ($M=\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 激发光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=585\text{nm}$)

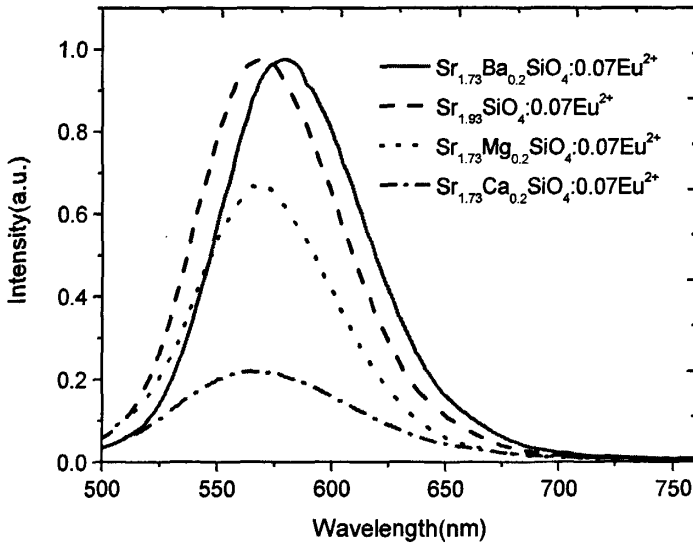


图 3. 12 $\text{Sr}_{1.73}\text{M}_{0.2}\text{SiO}_4:0.07\text{Eu}^{2+}$ ($M=\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}$) 发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=415\text{nm}$)

样品 ($\text{Sr}_{1.73}\text{M}_{0.2}\text{SiO}_4:0.07\text{Eu}^{2+}$ ($M=\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Ca}$)) 以及 $\text{Sr}_{1.93}\text{SiO}_4:0.07\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱如图 3.12 所示。从图中可以看出，四种样品均发射光谱较宽的黄光，并且进入橙红波段，光谱范围为 520nm-620nm。这个发射峰归因于 Eu^{2+} 的 $4f^65d \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ 跃迁。因为 Eu^{2+} 离子的电子构型是 $(\text{Xe}) (4f)^7 (5s)^2 (5p)^6$ 。 Eu^{2+} 离子的基态中有 7 个 4f 电子自行排列成 $4f^7$ 构型，基态光谱项为 ${}^8\text{S}_{7/2}$ ^[11-12]。最低激发态可由 $4f^7$ 组态内层电子构成，例如： ${}^6\text{P}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{P}_{5/2}$ 等，也

可能由 $4f^65d^1$ 组态构成, 它有 6 个 f 电子, 能级谱项记为 7F_0 、 7F_1 、 7F_2 ... 7F_6 。Eu²⁺ 通常取代基质阳离子, 如果不考虑 6 个电子的相互作用, $4f^65d$ 中的 5d 电子轨道在立方场中将分裂为 E_g 和 T_{2g} 两重能级。在八配位的晶体格位, 后者高于前者, 在六配位的晶体格位, 前者高于后者。如果 $4f^6$ 电子与 5d 相互作用较强, 能级混杂程度加强, 会出现许多吸收或激发的谱带。在 Sr_2SiO_4 中存在两种 Sr²⁺ 离子的格位, 即八配位的 Sr²⁺(I) 和六配位的 Sr²⁺(II)。当 Eu²⁺ 替位 Sr²⁺ 时, 也相应形成两种格位 Eu²⁺(I) 和 Eu²⁺(II), Eu²⁺(I) 的特征发光峰值波长为 460nm 左右, Eu²⁺(II) 的特征发光峰值波长为 585nm 左右, 在 Sr_2SiO_4 基质中, Eu²⁺ 较多的取代六配位的 Sr²⁺(II), 从而在受到光致激发时, 发射出峰值波长为 585nm 左右的特征峰, 在受到 Ba²⁺ 掺杂导致的晶格结构的影响, 最终发射出峰值波长为 595nm 左右的发射峰。另外由于 Eu²⁺ 在基质中取代的金属离子的配位数和周围晶场环境等有所不同, 使得 Eu²⁺ 的 5d 激发态低能级带边位置发生变化, 从而导致不同碱土金属离子的掺杂后发射光的峰值波长有所变化。再与没有掺杂碱土金属离子的发射峰进行比较, 发现掺杂 Ba²⁺ 取代部分 Sr²⁺, 可以实现样品发射光谱的红移, 而掺杂 Mg 离子或 Ca 离子的样品的发射峰没有发生变化, 这说明这两种离子对于原来基质的晶格结构没有造成影响。另外, 从图中可以看出, $Sr_{1.73}Ba_{0.2}SiO_4: 0.07Eu^2$ 和 $Sr_{1.93}SiO_4: 0.07Eu^2$ 的发光强度最高, $Sr_{1.73}Mg_{0.2}SiO_4: 0.07Eu^2$ 次之, $Sr_{1.73}Ca_{0.2}SiO_4: 0.07Eu^2$ 最弱, 说明掺杂 Mg 离子或 Ca 离子没有使得样品的发射光谱红移, 反而降低了样品的发光效率。因此, 使用碱土金属 Ba²⁺ 取代 $Sr_2SiO_4: 0.07Eu^2$ 荧光粉中的部分 Sr²⁺, 可以在保持发光强度的情况下实现发射光谱的红移, 从而有利于封装成白光 LED 后的显色指数的提高。

下面我们研究了 Eu²⁺ 的掺杂浓度对 $Sr_{1.8-x}Ba_{0.2}SiO_4: xEu^2$ 的光谱性能的影响。图 3.13 是样品 $Sr_{1.8-x}Ba_{0.2}SiO_4: xEu^2$ 系列的激发光谱。可以看出在基质中掺杂不同含量的 Eu 元素, 它的吸收强度随着 Eu 离子含量的增加而增加, 当增加到一定程度后, 开始降低, 我们认为这是由于作为激活剂的 Eu²⁺ 的饱和效应引起的。

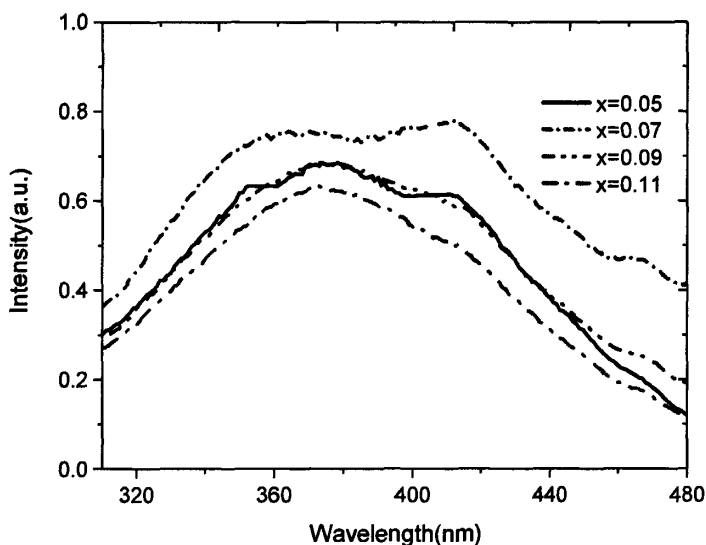
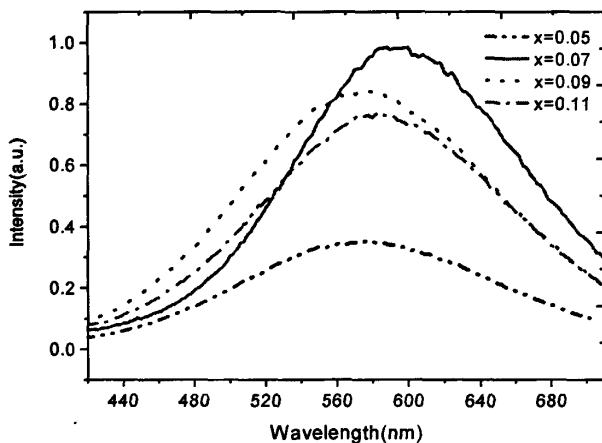


图 3. 13 $\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: x\text{Eu}^{2+}$ 系列的激发光谱

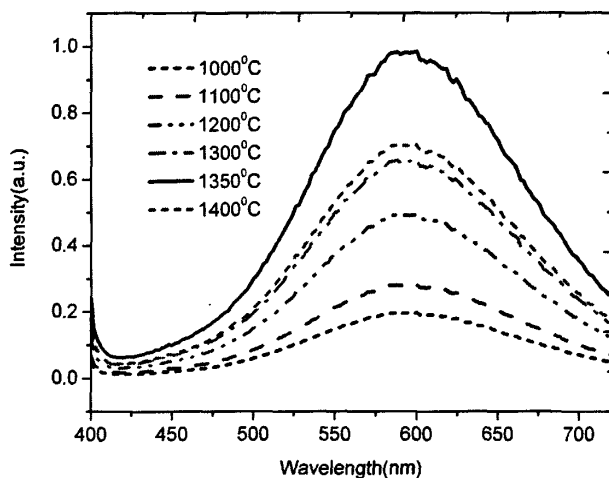
图 3.14 是样品 $\text{Sr}_{1.8-x}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: x\text{Eu}^{2+}$ 系列的发射光谱。从图中可以看出，随着 Eu 离子的掺杂浓度的增加，样品的发射光强度相应增加，当其浓度为 0.07mol 时，发射光相对强度最大，当其浓度继续增加时，其发光强度呈现下降趋势，峰值波长的变化并无明显的规律，而半宽的变化大致是随强度的增大而减少。在 Eu 离子掺杂浓度为 0.07mol 时，样品的发射光峰值波长为 595nm，半宽度为 110nm。相比没有进行碱土金属离子掺杂的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: x\text{Eu}^{2+}$ 和 YAG 荧光粉， $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的峰值波长红移且发射光半宽度增大，这将有利于封装成白光 LED 后的显色指数的提高。

在 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 体系中，由于激发光谱和发射光谱重叠较少，因此离子之间以辐射再吸收的形式进行无辐射能量传递的可能性较小。 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 中的 Eu 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 是允许的电偶极子跃迁，因此其能量传递过程的机制应当是电多极相互作用。根据能量传递的临界距离公式 (3-2) 可以得出本样品中 Eu 离子能量传递的临界距离约为 3.1nm，当 Eu 离子掺杂浓度超过 0.07mol 时，随着离子的浓度的增加不同位置的格子都被占据，使激发能量的迁移加快，有可能导致 Eu 离子的浓度猝灭。

图 3. 14 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: x\text{Eu}^{2+}$ 系列的发射光谱

3.3.2.2 不同制备温度下所得样品的光谱特性

为了得到最佳的制备温度, 分别在不同温度下制备了6个 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 样品, 分别对应温度为 1000°C , 1100°C , 1200°C , 1300°C , 1350°C 和 1400°C 。不同温度下制备的样品的发射光谱如图3.15所示。可以看出, 在制备温度低于 1300°C 时, 很多原料没有充分反应, 样品发光强度没有达到最佳; 制备温度为 1350°C 时发光强度最强, 说明反应最充分, 当超过 1350°C 后, 如图所示的 1400°C , 制备的样品的发光强度也出现下降, 说明温度过高, 造成部分样品晶格结构受到破坏或形成其它相物质, 造成光致发光强度下降。总的说来, 温度控制在 1200°C 到 1400°C 之间比较合适, 最佳温度是 1350°C 。

图 3. 15 不同温度下制备的 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱

3.3.2.3 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的荧光寿命和量子效率

$\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的荧光寿命的测定方法和 0.35Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 的相似, 如图 3.16 所示为 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的荧光寿命衰减曲线。根据荧光粉衰减指数方程式 (3-1) 和图 3.16, 可以得到 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的荧光寿命约为 $2.1 \mu\text{s}$ 。

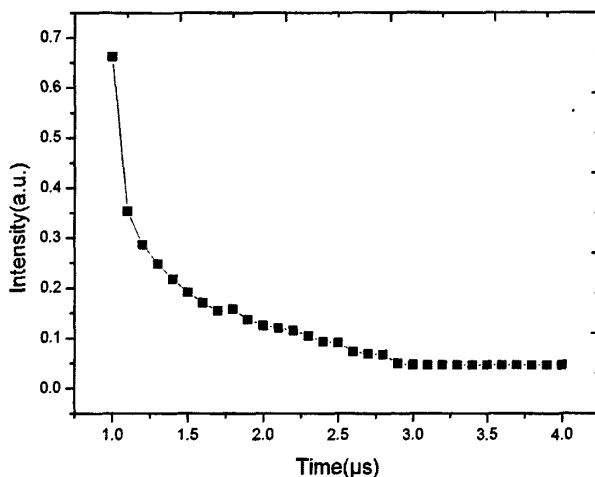


图 3.16 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的荧光衰减曲线

通过采用与测定 0.35Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 相同的量子效率测定方法, 采用量子效率为 60% 的水杨酸钠作为标准样品, 反射率为 91% 的氧化镁作为反射标准样品, 根据方程 (3-2), 测得 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 的量子效率为 0.9 ± 0.04 。

3.3.2.4 样品封装成白光 LED 后的发光特性

将 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 与蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 封装成白光 LED, 并且与当前商用白光 LED (蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 加 YAG 黄色荧光粉) 的发光光谱进行比较。图 3.17 所示的是上述两种白光 LED 在前向驱动电流为 20mA 时的发射光谱比较图。可以看出, 本部分工作制备的 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4: 0.07\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉与蓝光 LED 芯片封装成白光 LED 后, 其发射光谱相比蓝光芯片加 YAG 的白光 LED, 其发射光谱色域更宽, 使得其显色指数更高, 达到 85。在 20mA 前向驱动电流驱动下, 其光效达到 49lm/W。

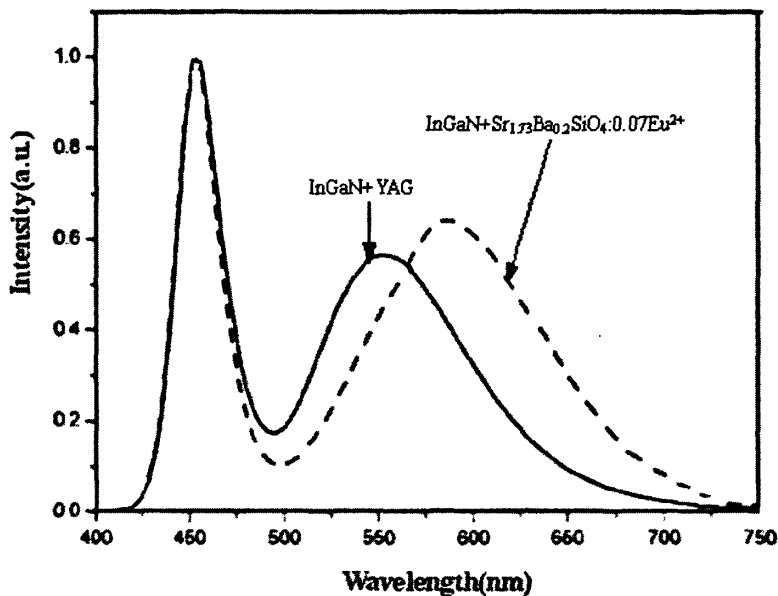


图 3. 17 两种白光 LED 在前向驱动电流为 20mA 下发射光谱图

3.4 本章小结

采用微波辐照法和高温固相法相结合，合成了两个系列的硅酸盐黄色荧光粉： Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 系列，M 共掺 $\text{Sr}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ (M= Ba, Mg, Ca) 系列。

(1) 研究了在 $\text{Sr}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 中掺杂不同含量 Ba^{2+} 对其发光性能的影响，发现随着 Ba^{2+} 离子含量的增加，发射光谱峰值波长出现了红移，发射光半宽度也有所增加。其激发光谱中存在峰值波长为 350nm 和 415nm 的两个吸收峰。这两个峰分别属于 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow {}^3\text{D}_{5/2}$ (350nm) 和 $4f \rightarrow {}^2\text{D}_{3/2}$ (415nm) 跃迁。其中 350nm 峰较低，415nm 峰较高；415nm 的吸收峰的半宽度达到 50nm。不掺杂 Ba^{2+} 时，其发射光谱为一个半宽度约为 60nm、峰值波长为 530nm 的发射波段，对应于 Ce^{3+} 的 ${}^3\text{D}_{3/2} \rightarrow 4f$ (${}^2\text{F}_{7/2}$ 和 ${}^2\text{F}_{5/2}$) 能级跃迁。并且当 $\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 的掺杂浓度为 0.018mol 时，其发射和激发均具有最佳效果。 Ba^{2+} 共掺后发射光谱半宽度达到 160nm，远远大于共掺 Ba^{2+} 前的 60nm，并且其峰值波长位于 590nm，相比原来的 530nm，出现了红移现象，这有利于封装成白光 LED 的显色指数的提高。并且得出了 Ba^{2+} 的最佳掺杂浓度为 0.35mol。将 0.35 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_2\text{SiO}_5: 0.018\text{Ce}^{3+}, 0.018\text{Li}^+$ 与蓝光 InGaN LED 芯片(峰值波长为 460nm)封装,在前向驱动电流为 20mA 下,得到了显色指数达到 86、光效为 48lm/W 的白光 LED。

(2) 研究了掺入少量 $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 对 $\text{Sr}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能的影响。结果发现掺入

少量的 Ba^{2+} 可以有效的提高发射强度, 并且发现随着 Ba^{2+} 离子含量的增加, 发射光谱峰值波长出现了红移。三种样品在 340nm-450nm 范围都有较强的激发, 并且有两个较强的激发峰, 分别位于 367nm 和 415nm 左右, 以 $Sr_{1.73}Ba_{0.2}SiO_4:0.07Eu^{2+}$ 的激发效果最好。三种样品发射波段较宽的黄光, 并且进入橙红波段, 光谱范围为 520nm-620nm, 这归因于占据六配位的 Sr^{2+} (II) 的 Eu^{2+} (II) 的 $4f^65d \rightarrow ^8S_{7/2}$ 跃迁。 Ba^{2+} 的掺杂使得样品的发射光谱红移, 其峰值波长从 585nm 左右红移至 595nm 左右, 并且 Ba^{2+} 的最佳掺杂为 0.2mol。接着研究了 Eu^{2+} 的掺杂浓度对 $Sr_{1.73}Ba_{0.2}SiO_4:xEu^{2+}$ 的发光性能的影响。得到了 Eu^{2+} 的最佳掺杂浓度为 0.07mol。将 $Sr_{1.73}Ba_{0.2}SiO_4:0.07Eu^{2+}$ 与蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 进行封装, 在 20mA 前向驱动电流驱动下, 得到了显色指数为 85、光效为 49lm/W 的白光 LED。

4 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ (BAM) 蓝光荧光粉及其热稳定性研究

4.1 引言

BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ (BAM) 蓝光荧光粉在近紫外到可见波段光的激发下, 具有较高的发光效率和色纯度, 被认为是适合于荧光灯、等离子体显示和发光二极管等的蓝光荧光粉^[122-153]。然而, 很多研究显示, 相比一些红色和绿色荧光粉, BAM 的热稳定性较差^[125-136]。因此, 提高 BAM 的热稳定性对于使用 BAM 作为蓝光荧光粉的发光二极管(如紫外或近紫外芯片加红绿蓝三基色荧光粉的白光发光二极管)的热稳定性十分重要。目前已经有了一些关于提高 BAM 的热稳定性的工作, 如使用 MgO^[167-168], 或使用 SiO₂ 等包膜技术^[147-153]等。然而, 对荧光粉进行包膜会降低样品的发光强度和样品纯度。Eu²⁺ 在 BAM 中一般占据三种格位: BR 格位, a-BR 格位和 MO 格位, 其中占据 BR 格位的离子数量最多, 对应于光致发光时发射蓝光。我们研究了 BAM 的受热后发光衰减(热劣化)机理, 发现 BAM 热劣化一方面因为其中的 Eu²⁺ 被氧化 Eu³⁺^[132-150], 另一方面也可能是由于占据镜面层的 BR 格位的 Eu²⁺ 进入了尖晶石层的其它格位, 导致蓝光的发光效率下降, 同时发生发射波长红移现象。鉴于此, 我们提出采用增加 Mg²⁺ 的含量来提高 BAM 的热稳定性, 通过掺杂低价阳离子(Mg²⁺)来取代部分高价阳离子(Al³⁺), 达到减少尖晶石层中的阳离子空隙, 阻止 Eu²⁺ 进入尖晶石层, 取得了较好的热稳定性效果。本章主要工作如下: 用高温固相法制备 BAM 蓝光荧光粉, 研究了其光谱特性, 并且通过分析 BAM 晶格结构, 研究了增加 Mg²⁺ 的含量来提高 BAM 的稳定性, 得出了提高 BAM 热稳定性的最佳 Mg²⁺ 摩尔浓度。

4.2 样品制备

4.2.1 原料

实验中所用的主要原料列于表 4.1

表 4.1 制备 BAM 的主要原料列表

原料名称	化学式	生产厂家	原料纯度
碳酸钡	BaCO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
氧化铕	Eu ₂ O ₃	宜兴新威利成耐火材料有	99.9%

氧化镁	MgO	上海统亚化工科技发展有限公司	99.9%
硝酸铝	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	上海五四化学试剂有限公司	99.99%
氟化钡	BaF ₂	浙江东阳市高尔特精细化工有限公司	99.9%

4.2.2 样品制备方法工艺

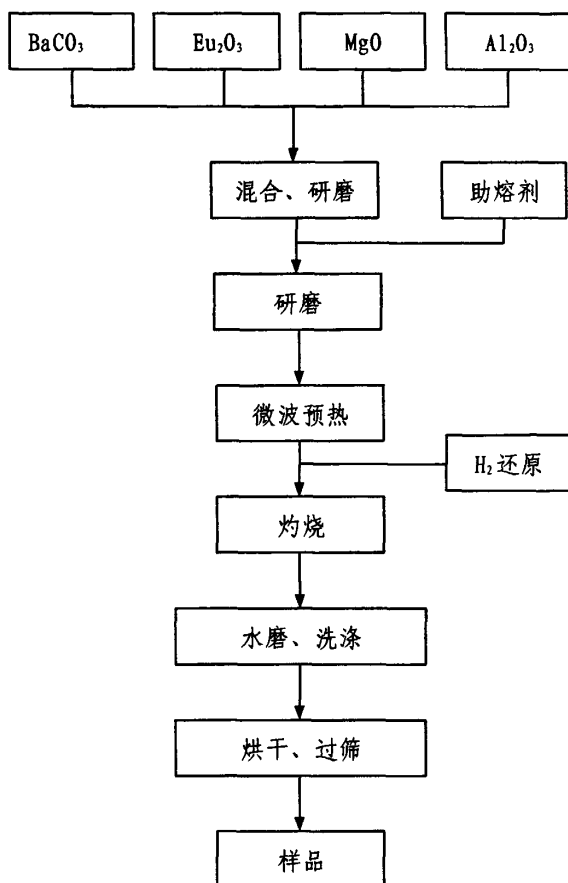
采用微波辐照法和高温固相法相结合，制备了 10 个样品，工艺流程如图 4.1 所示，操作步骤如下：

(1) 按化学组成式： $BaMgAl_{10}O_{17} \cdot Eu_x$ ，(x 的取值范围为 0.01-0.10，间隔为 0.01)，用电子天平精确称量 BaCO₃、Eu₂O₃、MgO、Al₂O₃ 粉末原料，加入适量(摩尔浓度为 3%-5%)的 BaF₂ 作为助熔剂。

(2) 将各原料在玛瑙研钵中进行充分研磨，研磨过程中过筛一次，确保原料混合均匀。

(3) 将研磨好的混合原料置于刚玉坩埚，在其上放置一层细粒活性炭粉，加盖，置于大坩埚中，在两坩埚之间填充碳粉，压实盖严，在微波炉(频率 2450MHz、功率 1500W)中加热 20 分钟；

(4) 将预热好的混合原料置于还原气氛管式程控电阻炉灼烧，灼烧温度为 1500℃，灼烧时间为 4 小时，还原气体为氢气。还原后的物料经水磨、洗涤、烘干、过筛等工序制得样品。

图 4. 1 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu₂ 制备工艺流程图

4.3 样品的测试、表征与分析

4.3.1 XRD谱

用Thermo ARL XTRA型自动X射线衍射仪测定样品的结构，其工作电压为40kV，工作电流为20mA，波长为0.15415nm，步长值为0.02°，扫描范围从10°到80°。激发和发射光谱用法国J-Y公司的TIAX550型荧光光谱仪测试（可见范围激光源用仪器内置Xe灯）。所有测试均在室温下进行。

图4.2为包含不同Eu²⁺掺杂浓度的BAM: Eu²⁺的XRD谱，从图中可以看出，经高温固相处理后样品形成了BAM的单相化合物，不同掺杂Eu²⁺的BAM的x射线衍射图谱与标准的BAM的x射线衍射卡片JCPDS 26-0163相一致，属于六方晶系，空间群为P6₃/mmc。另外，对于不同的Eu²⁺掺杂浓度，各衍射峰的位置与相对强度的变化并不显著，这表示虽然Eu²⁺与Ba²⁺的离子半径虽有差别，但与Ba²⁺浓度相比，Eu²⁺的掺杂并未显著改变BAM的晶体结构。

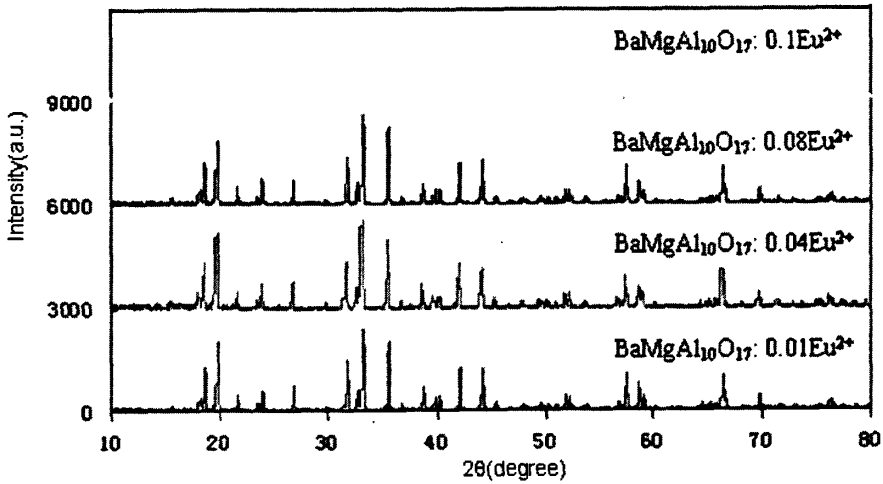


图 4. 2 不同 Eu^{2+} 掺杂浓度的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 谱

4. 3. 2 BAM 的激发和发射光谱

图 4. 3 所示的是 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{0.09Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱。从图中可以看出，BAM 存在一个从近紫外到可见光的较宽的激发谱带（从 270nm 到 450nm），其激发谱带的峰值波长是 355nm。激发原理是基质吸收外界激发光，电子从基质的价带跃迁到导带，再将能量传递给发光中心 Eu^{2+} ， Eu^{2+} 的电子吸收能量从基态 $^4\text{f}_7 (^8\text{S}_7)$ 跃迁到到激发态 $^4\text{f}_65\text{d}$ ，如图 4. 4 所示， Eu^{2+} 两个吸收带是由于 5d 电子在晶体场中的劈裂造成的^[161]。

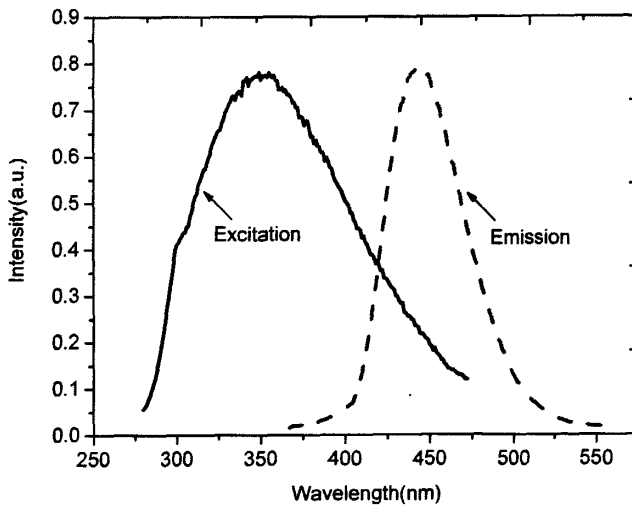
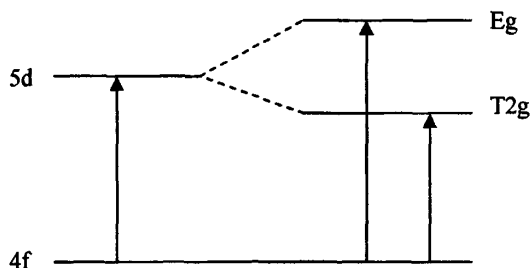


图 4. 3 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{0.09Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱

图 4. 4 Eu²⁺从基态到激发态的跃迁示意图

当位于激发态 ($4f^65d^1$) 的电子跃迁回基态 ($4f^7$) 时, 样品出现一个峰值波长为 455nm、全半宽度为 52nm 的光辐射, 其能级跃迁简图如图 4.5 所示。

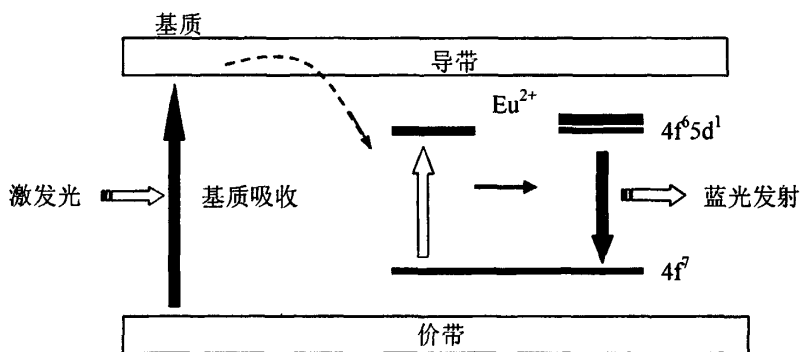


图 4. 5 BAM 光致发光能级结构简图

图 4.6 表示在 365nm 光激发下, Eu²⁺掺杂浓度对 BAM: xEu²⁺发光性能的影响, 图中曲线 a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k 分别代表 Eu²⁺掺杂浓度为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1 and 0.11mol 从图中可以看出, 当 $x=0.09\text{mol}$ 时, BAM 具有最高的发光强度。并且随 Eu²⁺掺杂浓度的增加, BAM 发射主峰具有向长波方向移动的趋势 (红移倾向)。红移的原因与 BAM 的晶格结构有关。

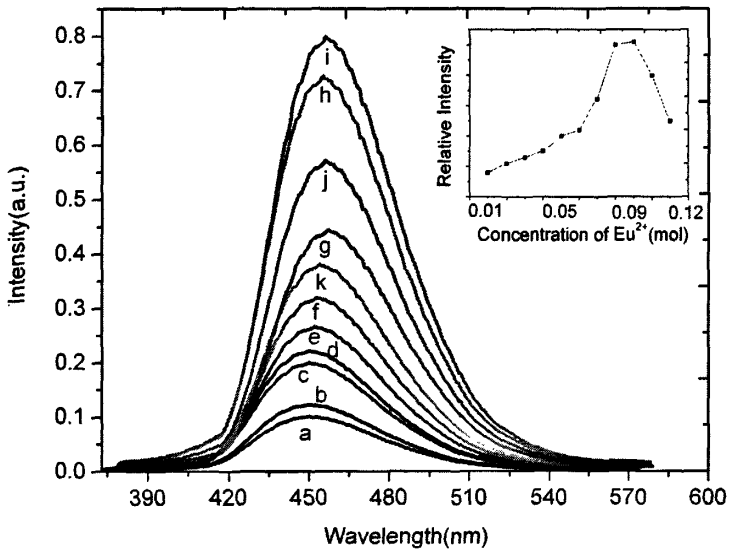


图 4. 6 Eu^{2+} 掺杂浓度对 BAM:xEu^{2+} 发光强度的影响

在 BAM:Eu^{2+} 中, 如图 4.7 和 4.8 所示^[162], Eu^{2+} 占据三种格位: BR、a-BR、MO。BR 位于 BAM 结构中的镜面层, a-BR 和 MO 位于 BAM 的尖晶石结构中。BAM:Eu 的发射光谱的高斯曲线拟合可支持这一观点。BAM: Eu^{2+} 的发射光谱横坐标转换成能量尺度后可用三个高斯曲线进行拟合(如图 4.9 所示), 高斯峰的位置分别为 448nm(曲线 a, 对应 Eu^{2+} 占据 BR 格位), 475nm(曲线 b, 对应 Eu^{2+} 占据 a-BR 格位), 538nm(曲线 c, 对应 Eu^{2+} 占据 MO 格位)的辐射。图中显示的三条曲线与横坐标轴之间的面积代表三种格位上 Eu^{2+} 的数量, 从图中不难看出 BAM:Eu 中的 Eu^{2+} 主要占据 BR 格位, 其次是 a-BR 格位, 再次是 MO 格位。随着掺杂浓度的提高, Eu^{2+} 不断地注入到 BR 格位, 使 448nm 发射增强, BAM: Eu^{2+} 发光强度增强。在晶格中不断“注入” Eu^{2+} 的过程中, 向 BR 格位注入 Eu^{2+} 的同时, 亦在向 a-BR、MO 格位注入, 只不过数量较少而已。由于 MO 格位上 Eu^{2+} 极少, 且随掺杂浓度变化不大。对于不同掺杂浓度的 BAM: Eu^{2+} 的发射光谱进行高斯拟合后发现, 随掺杂浓度的提高, 占据 a-BR 格位 Eu^{2+} 的比例增加, 而占据 BR 格位 Eu^{2+} 的比例降低。当占据 BR 格位的 Eu^{2+} 数量达到饱和后, 即使向晶格中进一步注入 Eu^{2+} 时, 该格位上的 Eu^{2+} 数量不再增加, 于是由 BR 格位所产生的 448nm 辐射亦达到饱和。此时增加的 Eu^{2+} 继续注入 a-BR 格位, a-BR 格位的 Eu^{2+} 主要产生 475nm 辐射, 对 448nm 辐射尚有少部分贡献, 因此此时 448nm 辐射尚有一定程度的增加, 但当 a-BR 格位的 Eu^{2+} 数量达到一定程度后, 与 BR 格位上的 Eu^{2+} 形成竞争吸收基质能量,

使 448nm 辐射降低。随着掺杂浓度的不断加大, 这种竞争加剧, 表现为发射谱向长波方向的拖尾升高并延长。

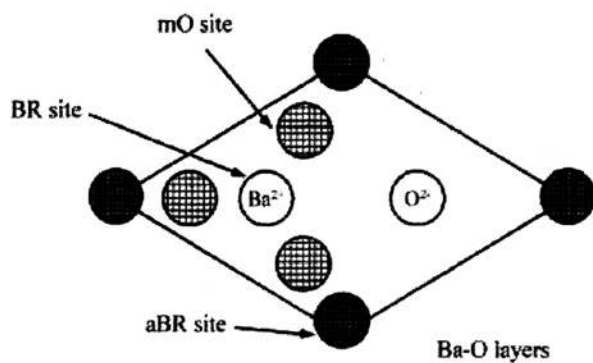


图 4. 7 BAM:Eu 中的三种格位示意图

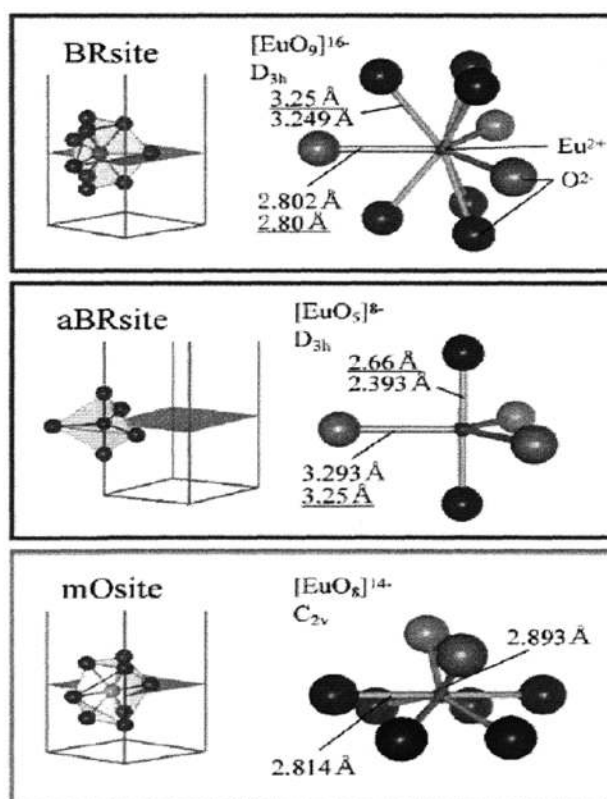
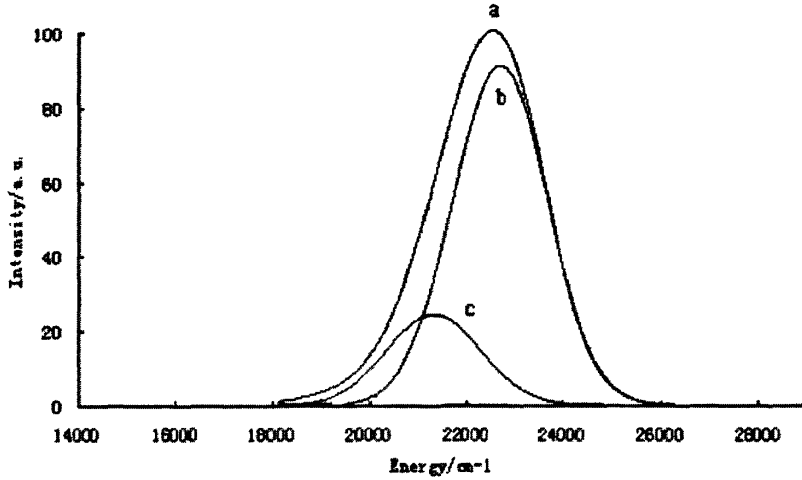


图 4. 8 三种格位被 Eu²⁺ 占据后的模型图

图 4. 9 BAM:Eu²⁺发射光谱的高斯拟合

另外，由于Eu²⁺的离子半径小于Ba²⁺的离子半径，随着Eu²⁺掺杂浓度的增加，BAM晶胞常数减小，特别是处于BR格位的Eu²⁺受到较强的晶场影响，产生量子劈裂加剧，也会使发射光谱红移。

4.3.3 BAM的热稳定性研究

从前面许多研究可知^[142-153]，BAM蓝粉相对于其它如黄色荧光粉和绿色及红色荧光粉，其热稳定性较差，这导致三基色荧光灯或PDP显示或三基色白光LED中若使用BAM作为蓝粉时，往往蓝光衰减速度比其它荧光粉衰减速度快几倍之多，甚至达到10倍。因此，在研究BAM时，必须要考虑并提高其热稳定性。

为了提高BAM的热稳定性，首先我们必须研究其受热后不稳定的原因。一般认为，BAM受热后性能衰减主要是由于Eu²⁺被氧化成Eu³⁺，从而导致其发光性能降低（Eu²⁺被氧化成Eu³⁺，造成发光红移，且发光相对强度下降）。因此许多关于提高BAM热稳定性的研究是关于怎样阻止Eu²⁺被氧化成Eu³⁺的研究，如对样品进行SiO₂或MgO包膜处理等。但实际效果还不是很好，还有一部分Eu发光的红移现象产生。从前面的Eu²⁺在BAM中占据的不同晶格位置分析，我们认为，造成BAM热稳定性下降可能存在两方面因素，一方面是因为Eu²⁺被氧化成Eu³⁺，另一方面还可能是在样品受热的过程中，Eu²⁺占据的格位发生变化，也可能导致蓝光发光效率降低，出现红移。如Eu²⁺由BR格位进入a-BR格位或者MO格位。因此我们考虑对尖晶石结构中的多余阳离子进行掺杂填隙处理。研究了往BAM中掺杂附加的Mg²⁺对于BAM的发光强度和热稳定性的影响，即以低价的Mg²⁺来取代部分的高价Al³⁺，来减

少尖晶石结构中的阳离子，阻止 Eu²⁺ 迁移到尖晶石层。掺杂后样品的化学式为：BaMg(Al_{1-x}Mg_x)₁₀O_{17-5x}: 0.09Eu²⁺。图 4.10 所示的是在 355nm 的激发光的激发下，掺杂附加 Mg²⁺ 对于 BAM 的相对发光强度图。图中曲线 a, b, c, d, e 和 f 分别代表掺杂附加 Mg²⁺ 的浓度为 0mol, 0.01mol, 0.015mol, 0.05mol, 0.055mol 和 0.06mol。图中插图显示的是掺杂不同浓度 Mg²⁺ 后 BAM 的相对发光强度曲线。从图中可以看出，相比没有掺杂附加 Mg²⁺ 的 BAM，在 355nm 激发光的激发下，掺杂附加 Mg²⁺ 的 BAM 样品的发光强度得到了提高，并且当掺杂附加的 Mg²⁺ 的浓度为 0.05mol 时，样品的发光强度最强；当超过 0.05mol 后，样品的发光强度有减弱的趋势。

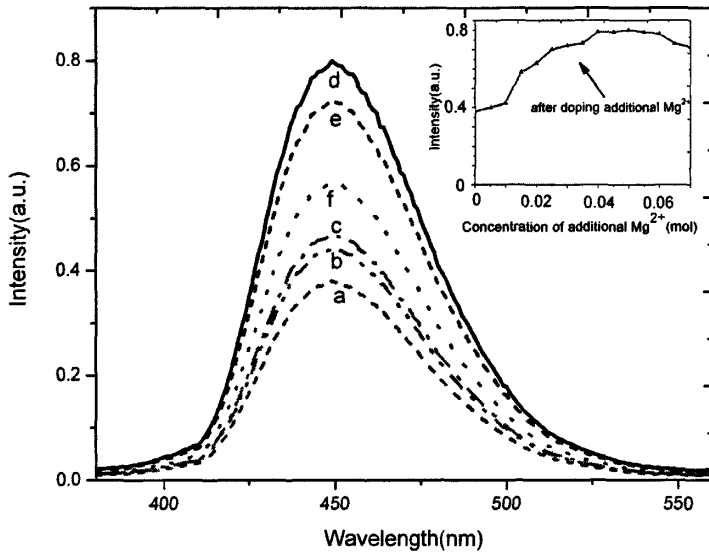


图 4.10 掺杂附加 $x\text{Mg}^{2+}$ 后 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: 0.09\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱图

接下来我们研究了掺杂附加 0.05mol Mg²⁺ 的 BAM 样品的热稳定性。如图 4.11 所示，对于没有掺杂和掺杂附加 0.05mol Mg²⁺ 的 BAM 样品，在 400° C to 600° C 的高温焙烧下，其发光强度都有所衰减。但是，掺杂 0.05mol Mg²⁺ 的 BAM 样品显示了较好的热稳定性。如图所示，在 550° C 的高温下焙烧 1 小时后，掺杂的样品的发光强度下降至高温焙烧前的 88%，而没有掺杂的样品的发光强度则降至焙烧前的 76%。这意味着通过掺杂附加的 Mg²⁺，BAM 的热稳定性得到了大大的提高。通过分析样品的晶格结构，我们认为在 BAM 的尖晶石结构中，附加的 Mg²⁺ 将部分地取代 Al³⁺，这是一种低化合价的阳离子 (Mg²⁺) 取代了高化合价阳离子 (Al³⁺) 现象，这将高温焙烧过程中阻止 Eu²⁺ 从镜面层向尖晶石的迁移，从而阻

止 BAM 样品的热衰减效应。可以看出，本部分工作制备的掺杂附加 0.05molMg^{2+} 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{0.09Eu}^{2+}$ 是一种比较理想的能被紫外光和可见光激发的蓝光荧光粉。

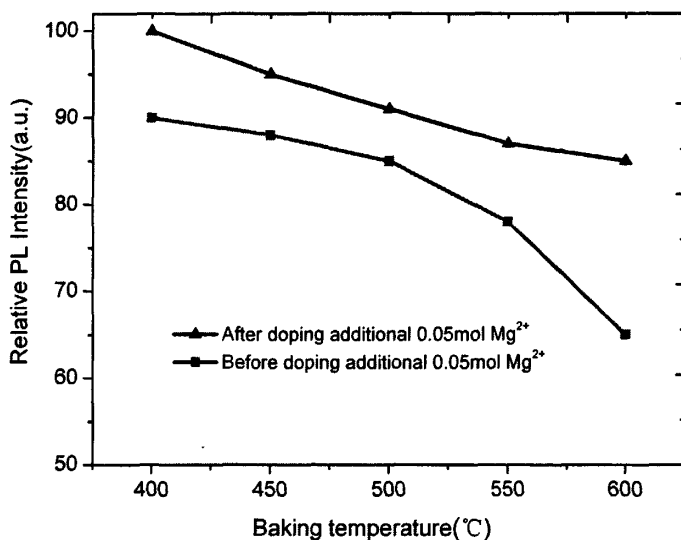


图 4. 11 掺杂和没有掺杂附加 Mg^{2+} 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{0.09Eu}^{2+}$ 的发射光强随高温衰减曲线

4. 3. 4 BAM 的量子效率

根据 Bir1 等建立的方法来测定荧光粉的量子效率，运用方程 (3-4) 进行 BAM 量子效率的测定，实验采用量子效率为 60%的水杨酸钠作为标准样品，反射率为 91%的氧化镁作为反射标准样品。测试结果如表 4.2 所示。可以看出，当 Eu^{2+} 的掺杂浓度为 0.09mol 时，BAM 的最大量子效率达到 0.87，当 Eu^{2+} 的掺杂浓度从 0.05mol 变化到 0.11mol 时， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{xEu}^{2+}$ 的量子效率变化范围为 0.84 到 0.87。当掺杂附加的 0.05mol ，样品的量子效率略有下降，我们认为这有可能是由于在晶格中占据 Al^{3+} 位置的 Mg^{2+} 的无辐射跃迁引起的。

表 4. 2 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{xEu}^{2+}$ 和 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{xEu}^{2+}, 0.05\text{Mg}^{2+}$ 的量子效率列表

BAM: xEu^{2+}	不同的 Eu^{2+} 掺杂浓度 (mol)						
	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11
(a) $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{xEu}^{2+}$	0.84	0.83	0.85	0.85	0.87	0.86	0.85
(b) $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{xEu}^{2+}, 0.05\text{Mg}^{2+}$	0.83	0.83	0.84	0.85	0.86	0.86	0.84

4.3.5 样品封装成白光 LED 后的发光特性

为了进一步研究实验所制备的 BAM 样品封装成 LED 后的发光特性,我们将本实验所制备的 BAM: 0.09Eu²⁺, 0.05Mg²⁺ 与一种红色荧光粉(也是本次工作中制备的)Ca(La_{0.5}Eu_{0.5})₄Si₃O₁₃ 和 GaN LED 芯片(峰值波长为 380nm)封装成白光 LED, 并且与当前商用白光 LED (蓝光 LED 芯片(峰值波长为 460nm)加 YAG 黄色荧光粉)的发光光谱进行比较。图 4.12 所示的是上述两种白光 LED 的发光光谱比较图。其中红色荧光粉 Ca(La_{0.5}Eu_{0.5})₄Si₃O₁₃ 在近紫外到可见光范围的激发光的激发下,存在一个较宽的红色光发射波段,对应 615nm, 591nm, 655nm, 和 700nm 四个峰值波长,该四个峰值波长分别对应于该荧光粉中 Eu³⁺的(⁶D₀→⁷F_j, (j=0, 1, 2, 3, 4))的跃迁。因此,在 GaN LED 芯片发出的 380nm 近紫外光的激发下, BAM: 0.09Eu²⁺, 0.05Mg²⁺ 发出的蓝光(并且有部分红移至蓝绿光成分)与 Ca(La_{0.5}Eu_{0.5})₄Si₃O₁₃ 发出的红光叠加,最终形成白光输出。

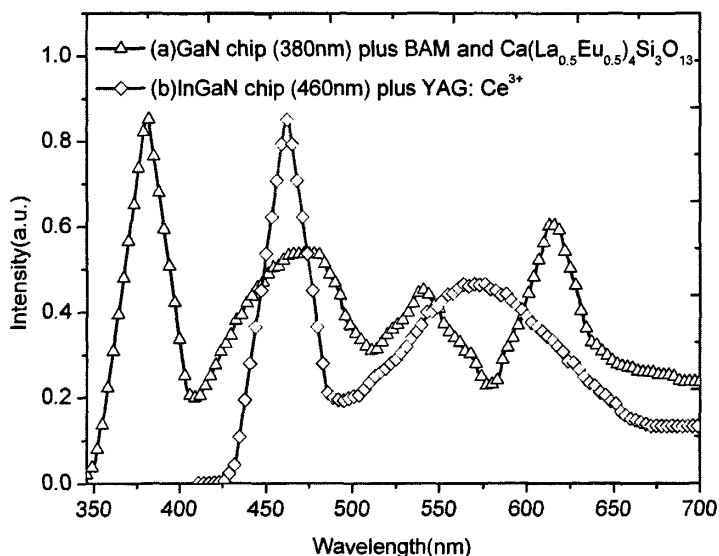


图 4.12 前向驱动电流为 20mA 时, 两种白光 LED 发光光谱

通过计算发现本实验所封装的白光 LED 的 CIE 色坐标为 (0.3225, 0.3187), 显色指数达到 87, 超过了当前的商用白光 LED (蓝光 LED 芯片(峰值波长为 460nm)加 YAG 黄色荧光粉)。图 4.13 表示的是本实验中封装的白光 LED 在前向驱动电流为 20mA 时的色坐标图, 图中列出了六种标准照明体 A、C、D50、D55、D65 和 D75 以及标准白光在 CIE1931 色品图中的位置。从图中可以看出, 本实验中封装的白光 LED 的色坐标与标准照明体 D 以及

标准白光的色坐标非常接近, 适合于照明需求。图中插图表示的是在不同的前向驱动电流下, 本实验中封装的白光 LED 的色温和显色指数的变化图。从图中可以看出, 当前向驱动电流从 5mA 到 60mA 的范围变化时, 色温和显色指数基本能稳定在一定范围, 其中色温从 4000K 增加至 7900K, 显色指数在 83-91 范围内变化, 最高可达到 91。可以看出, 本实验制备的 BAM 蓝色荧光粉适合于固体照明的白光 LED, 并且具有较好的热稳定性。

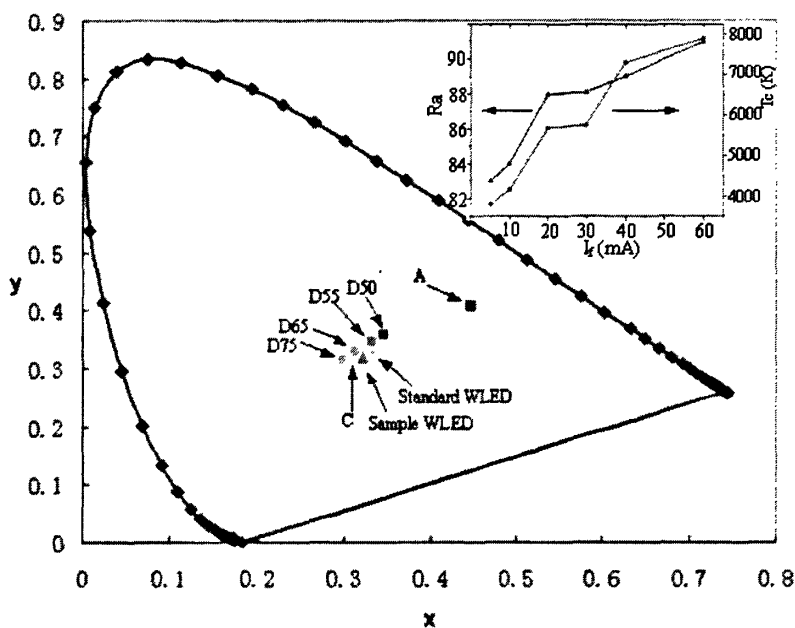


图 4. 13 本实验封装的白光 LED、六种标准照明体以及标准白光在 CIE 1931 色品图中位置

4.4 本章小结

(1) 本章系统地研究了一种蓝色荧光粉 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 简称为 BAM) 的制备工艺、激发和发射光谱性质。实验发现: BAM 存在一个从近紫外到可见光的较宽的峰值波长为 355nm 激发谱带 (从 270nm 到 450nm)。该吸收谱带归因于在外界光的激发下, Eu^{2+} 的电子从基态 ($4f^7$) 到激发态 ($5d$) 的跃迁; 当位于激发态 ($4f^65d^1$) 的电子跃迁回基态 ($4f^7$) 时, 样品出现一个峰值波长为 455nm、全半宽度为 52nm 的光辐射。研究了 Eu^{2+} 的掺杂浓度对 BAM 的发射光谱的影响。实验发现: 当 Eu^{2+} 的掺杂浓度为 0.09mol 时, BAM 具有最高的发光强度, 并且随 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加, BAM 发射主峰具有向长波方向移动的趋势 (红移倾向)。红移的原因与 BAM 的晶格结构有关。因为在 BAM: Eu^{2+} 中, Eu^{2+} 占据三种格位: BR、a-BR、MO, 但主要占据 BR 格位, 即当在外界光的激发下, 主要发射 455nm 的蓝光, 当 Eu^{2+} 浓度增加时, 占

据a-BR的Eu²⁺增多，对应发射光谱红移。

(2) 研究了增强BAM的热稳定性的方法。基于通常认为BAM热劣化的原因即由于在高温时Eu²⁺被氧化成Eu³⁺的基础之上，提出了另外一个BAM热劣化的原因，即在受热过程中，BAM中占据BR格位的Eu²⁺有可能由镜面层进入尖晶石层，从而导致蓝光发射减弱和出现发射波长红移现象。为此，针对第二种原因，我们提出了掺杂附加的Mg²⁺来取代BAM中的部分Al³⁺，实现一种低化合价的阳离子(Mg²⁺)取代了高化合价阳离子(Al³⁺)现象，从而实现在高温焙烧过程中阻止Eu²⁺从镜面层向尖晶石的迁移，从而阻止BAM样品的热衰减效应。实验发现：当掺杂附加Mg²⁺为0.05mol，BAM显示了较好的热稳定性。在550° C的高温下焙烧1小时后，掺杂的样品的发光强度下降至高温焙烧前的88%，而没有掺杂的样品的发光强度则降至焙烧前的76%。

(3) 将所研制的BAM与一种红色荧光粉(Ca(La_{0.5}Eu_{0.5})₂Si₃O₁₃)与近紫外LED芯片一起封装成了白光LED。该白光LED的CIE色坐标为(0.3225, 0.3187)，显色指数达到87，超过了当前的商用白光LED(蓝光LED芯片(峰值波长为460nm)加YAG黄色荧光粉)。

5 硅酸盐红色荧光粉及其发光性能研究

5.1 引言

目前用于白光LED的最为成熟的荧光粉是YAG: Ce³⁺黄光荧光粉^[60-79], 对于蓝色芯片加宽带的黄色荧光粉YAG: Ce³⁺组成的白光LED仍至少存在两方面的缺陷: 一是色温偏高, 降低色温会使发光效率明显降低。二是这种白光缺少可见光的红色光谱部分, 造成显色指数偏低。为了弥补色平衡方面的不足以提高显色指数, 需在黄色荧光粉中加入一种能够被蓝光LED有效激发的红色荧光粉。随着半导体技术的不断发展, 近年来出现了发射光谱位于350~400nm的近紫外光LED, 并且用它与红、绿、蓝三基色荧光粉组成的白光LED^[93-100]。三基色荧光粉包括如BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺蓝色荧光粉系列, ZnS: (Cu²⁺, Al³⁺)绿色荧光粉系列以及红色荧光粉系列如Y₂O₃S: Eu³⁺、LiEuW₂O₈、CaSiN₂: Ce、Sr₂Si₅N₈: Eu²⁺等^[99-116]。总之, 不管是使用蓝光芯片加YAG黄色荧光粉模式还是采用近紫外芯片加三基色荧光粉模式, 要得到高显色性的白光LED, 高效的红色荧光粉成为了不可缺少的一部分。Eu³⁺掺杂的材料在蓝色和近紫外LED的激发下吸收效率高, 并且量子效率也比较高。Eu³⁺的可见光发射主要为⁵D₀→⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6)的跃迁, 其中最强的跃迁为⁵D₀→⁷F₁或⁷F₂, 这取决于Eu³⁺在该材料中所占据的位置的对称性的高低。对称性高, 以磁偶极跃迁⁵D₀→⁷F₁为主; 对称性低, 以电偶极跃迁⁵D₀→⁷F₂为主, 而其他跃迁均较弱, 并且⁵D₀→⁷F₁或⁷F₂跃迁均在接近红色或红色光谱范围内, 所以Eu³⁺是一种很好的红色荧光粉激活剂^[99-116]。对于制备红色荧光粉, 最早是采用硫化物基质, 如Y₂O₃S等, 但硫化物性质不稳定, 封装不当或者使用久了效果变差, 甚至可能会造成死灯等问题。近年来出现了一些氮化物红色荧光粉, 但是氮化物红色荧光粉的制备一般需要高温高压的条件(一般要超过1900℃和大于50个大气压)下才能合成, 条件苛刻, 且制备成功率低^[117-119]。

硅酸盐荧光粉(包括卤硅酸盐和铝硅酸盐)比较容易制备, 而且根据Eu等稀土离子的能级结构, 利用硅酸盐基质可以制备出适合于近紫外和蓝光激发的荧光粉, 这一点从前面我们制备的硅酸盐黄粉和蓝粉可以看出。目前, 有许多关于应用Eu³⁺的能级跃迁得到红色荧光粉的研究^[99-117], 但是以硅酸盐为基质的红色荧光粉的研究并不多, 也很不充分。我们采用高温固相法制备了两个系列的硅酸盐的红光荧光粉: M_{3-x}SiO₃: xEu³⁺ (M=Mg, Ca, Ba, Sr)和Ca(La_{1-x}Eu_x)₂Si₂O₇。在室温下, 它们的激发光谱峰值波长在395nm和464nm左右, 发射的主峰波长分别是613nm和615nm的红光, 此外, 还有如591nm, 655nm, 700nm左右的其

它红色发射峰。它们可以作为补偿蓝光芯片加 YAG 黄色荧光粉封装的白光 LED 的红色成分的红色荧光粉，也可以作为近紫外芯片激发的三基色白光 LED 中的红色荧光粉。

5.2 样品制备

5.2.1 原料

实验中所用的主要原料列于表 5.1

表 5.1 制备硅酸盐红色荧光粉的主要原料列表

原料名称	化学式	生产厂家	原料纯度
碳酸钡	BaCO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
碳酸锂	Li ₂ CO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
碳酸锶	SrCO ₃	上海聚豪精细化工有限公司	99.9%
碳酸钙	CaCO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
氧化铕	Eu ₂ O ₃	宜兴新威利成耐火材料有限公司	99.9%
氧化镁	MgO	上海统亚化工科技发展有限公司	99.9%
二氧化硅	SiO ₂	杭州万景新材料有限公司	99.9%
氧化镧	La ₂ O ₃	上海五四化学试剂有限公司	99.99%
碳酸钾	K ₂ CO ₃	北京恒业中远化工有限公司	99%
氟化钡	BaF ₂	浙江东阳市高尔特精细化工有限公司	99.9%
碳酸钠	Na ₂ CO ₃	宁波市化学试剂有限公司	99%
氯化铵	NH ₄ Cl	孟州市浩田实业有限公司	99.3%
氟化铵	NH ₄ F	常熟市新华化工有限公司	98%

5.2.2 样品制备方法工艺

采用微波辐照法和高温固相法相结合，制备了 2 个系列样品，包括 $M_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr) 和 $Ca(La_{1-x}Eu_x)_2Si_3O_{13}$ 系列。工艺流程如图 5.1 所示，操作步骤如下 ($M_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr) 系列为例)：

(1) 按化学组成式： $M_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr)，(分两组：第一组，研究 $M_{2.9}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr)，共 4 个样品。第二组，研究 $Ba_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ ，x 的取值范

围为 0.05–0.9mol，共 10 个样品。第一组：用电子天平分别精确称量 BaCO_3 (MgO , CaCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、 SiO_2 、 Eu_2O_3 、 Li_2CO_3 粉末原料，加入适量氯化铵（摩尔浓度为 3.5%）作为助熔剂。由于是用高化合价 Eu^{3+} 来取代低化合价的 Ba^{2+} ，因此用等摩尔当量的 Li^+ 来配平化合价，实现电荷补偿。第二组：用电子天平精确称量 BaCO_3 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 、 Li_2CO_3 粉末原料，加入适量的氯化铵（摩尔浓度为 3.5%）作为助熔剂。

(2) 将各原料在玛瑙研钵中进行充分研磨，研磨过程中过筛一次，确保原料混合均匀。

(3) 将研磨好的混合原料置于刚玉坩埚，在其上放置一层细粒活性炭粉，加盖，置于大坩埚中，在两坩埚之间填充碳粉，压实盖严，在微波炉（频率 2450MHz、功率 1500W）中加热 20 分钟；

(4) 将预热好的混合原料置于高温井式电阻炉灼烧，灼烧温度为 1200°C ，灼烧时间为 2 小时，烧结物用玛瑙研钵研磨成粉末，经水磨、洗涤、烘干、过筛等工序制得成品。

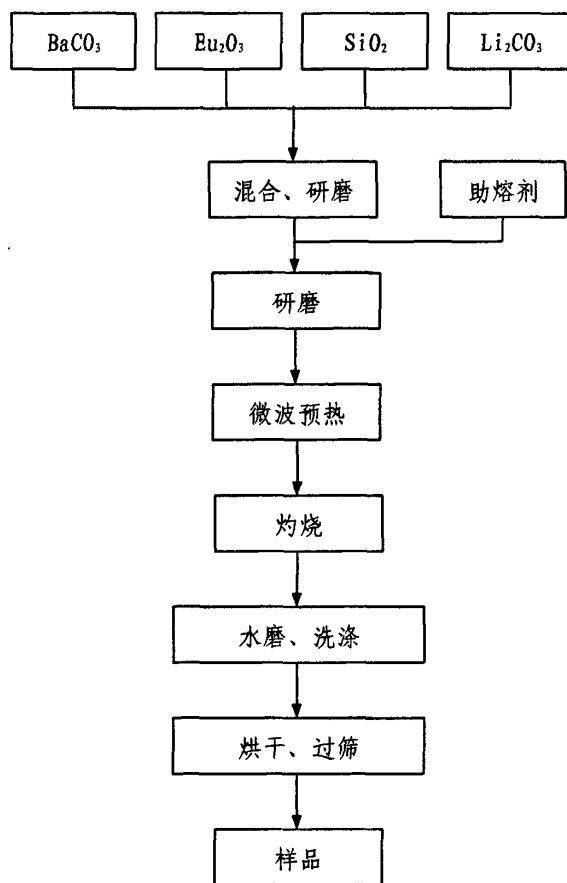


图 5.1 $\text{M}_{3-x}\text{SiO}_3:\text{xEu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 制备工艺流程图

5.3 样品的测试、表征与分析

5.3.1 $M_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr) 系列

5.3.1.1 XRD谱

用Thermo ARL XTRA型自动X射线衍射仪测定样品的结构，其工作电压为40kV，工作电流为20mA，波长为0.15415nm，步长值为0.02°，扫描范围从10°到80°。激发和发射光谱用法国J-Y公司的TIA550型荧光光谱仪测试（可见范围激光源用仪器内置Xe灯）。所有测试均在室温下进行。

图 5.2 所示的是 1200℃合成的样品 $Sr_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ 的 XRD 图。经与 XRD 标准卡片对比分析知， $Sr_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ 与 Sr_2SiO_5 的 XRD 衍射卡片 JCPDS18-1282 比较符合，属于四角晶系，P4/mcc 空间群。这也与前面我们研究的 Ba^{2+} 共掺 $Sr_2SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ 比较类似。

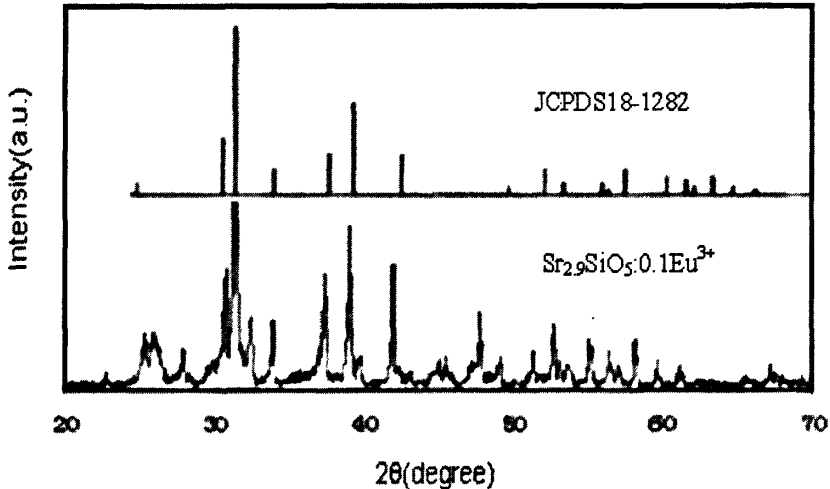


图 5.2 $Sr_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ 的 XRD 图

5.3.1.2 $M_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr) 的激发和发射光谱

为了研究不同碱土金属掺杂对硅酸盐基质红色荧光粉的发光性能的影响，我们制备了 $M_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr) 四种样品，测试了他们的激发和发射光谱。图 5.3 是它们的激发光谱 ($\lambda_{em}=613nm$)。可以看出，在这个系列的荧光粉中，四种样品的激发光谱基本相似，存在 393nm 和 464nm 两个激发峰，其 370nm-400nm 左右是宽带激发，最大值在 393nm；464nm 激发峰的强度为 393nm 这个峰的三分之一左右。四个样品中， $Ba_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ 的激发效果最好。这主要是因为 Ba^{2+} 相比 $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ ，其晶格更接近 Eu^{3+} ，从而 Eu^{3+} 更容易取代 Ba^{2+} 形成 $Ba_{2-x}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ 形式的杂质结晶，从而导致其激发效果最好，并且可以从后

面的发射光谱图 5.4 看出, 其发射效果也是最好的。

如图 5.4 所示, 四个样品存在 4 个发射峰分布在 500nm-750nm 范围内 ($\lambda_{ex}=464\text{nm}$)。其中以 $\text{Ba}_2\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的发射最强, 其四个发射峰分别为 591nm, 613nm, 653nm, 703nm 左右, 它们分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_k$ ($k=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁, 其它样品的发射峰也在这四个峰值附近, 与我们研究的 $\text{M}_{1-x}\text{SiO}_3: x\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) 系列非常类似。四个发射峰中, 最强的发射峰为 613nm, 它对应的跃迁为 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 。因为当 Eu^{3+} 处于没有反演对称中心的格位时, 以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁 (发射红光) 为主。这说明在这些样品中 Eu^{3+} 主要都是处于没有反演对称中心的格位。众多文献说明, Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_1$ 能级在晶体场中会发生分裂, 最大可以分裂为 $2J+1$ 个能级。由于 ${}^5\text{D}_0$ 能级不被晶体场分裂 ($J=0$), 发射光谱中多个发射峰是由 ${}^7\text{F}_1$ 能级在晶体场的分裂引起的。若 Eu^{3+} 所占据的稀土离子的晶格格位具有反演对称性, 那么 $4f$ 电子组态能级间的电子跃迁属于宇称旋律严格禁戒的电偶极跃迁。他们只能作为强度很弱的磁偶极跃迁 (所服从的跃迁规律为 $\Delta J=0, \pm 1$) 或电子振动电偶极跃迁发生。若该稀土离子所处的格位没有反演对称性, 则晶体场奇次项可以将相反宇称混合到 $4f$ 组态能级中, 此时电偶极跃迁不再是严格禁戒的, 能产生受迫电偶极跃迁, 某些跃迁 (即 $\Delta J = 0, \pm 2$ 的跃迁) 对此效应极为灵敏。只要是 Eu^{3+} 所处的格位仅稍微偏离反演对称性, 则此跃迁 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) 在光谱中占据主导地位。受迫电偶极跃迁发射必须满足如下两个条件, 即在 Eu^{3+} 的晶体学格位上不存在反演对称中心, 而且电荷迁移跃迁处于低能位上。根据 ${}^7\text{F}_1$ 的能级劈裂数和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 的跃迁数目, 可以很容易地判断 Eu^{3+} 所处环境的对称性。当 Eu^{3+} 处于有严格反演对称中心的格位时, 将允许 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁发射橙色光 (约 590nm), 当 Eu^{3+} 处于 C_i 、 C_{2h} 和 D_{2h} 点群对称性时, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁可出现三条谱线, 这是由于在此对称性晶体场中 ${}^7\text{F}_1$ 能级完全接触简并而劈裂成三个状态。当 Eu^{3+} 处于 C_{4h} 、 D_{4h} 、 D_{3d} 、 S_6 、 C_{6h} 和 D_{6h} 点群对称性时, ${}^7\text{F}_1$ 能级劈裂成两个状态而出现两条 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁的谱线。当 Eu^{3+} 处于对称性很高的立方晶系的 Th 和 O_h 点群对称性时, ${}^7\text{F}_1$ 能级不劈裂, 此时只出现一条 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (约 590nm) 跃迁的谱线。

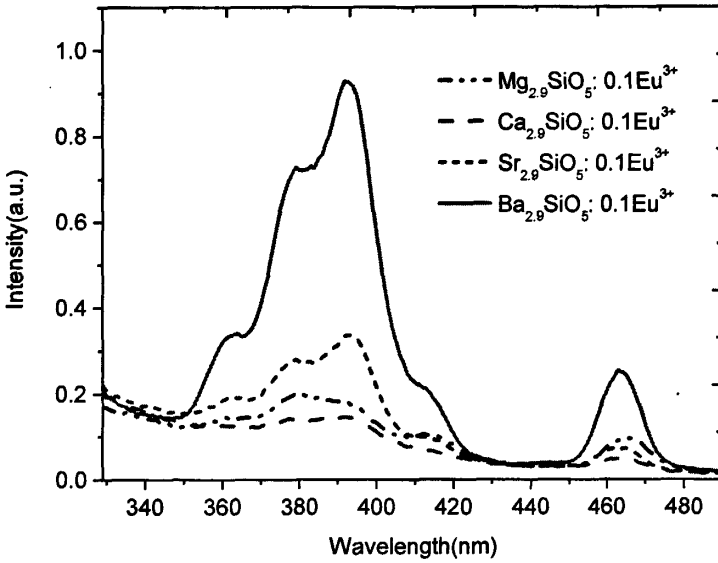


图 5. 3 $M_{2.9}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr) 的激发光谱 ($\lambda_{ex}=613nm$)

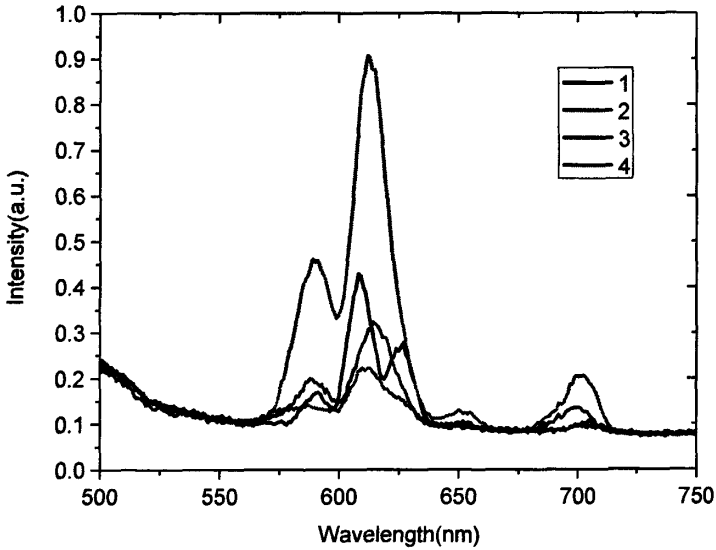


图 5. 4 $M_{2.9}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ (1=Mg, 2=Ca, 3=Sr, 4=Ba) 的发射光谱 ($\lambda_{ex}=464nm$)

5.3.1.3 $Ba_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ 的激发和发射光谱

从上面的研究我们得出了 $M_{2.9}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ (M=Mg, Ca, Ba, Sr) 系列硅酸盐红色荧光粉中以 $Ba_{2.9}SiO_5: 0.1Eu^{3+}$ 的激发和发射效果最佳。下面我们进一步研究 Eu^{3+} 的掺杂浓度对 $Ba_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ 系列荧光粉的激发和发射光谱的影响, 我们制备了 $Ba_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ 系列样品,

x 的取值范围为 0.05–0.9mol, 共 10 个样品。图 5.5 和 5.6 分别是它们的激发光谱和发射光谱。从两图中可以看出, 当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.1mol 时, 激发和发射效果都是最佳的, 继续增加 Eu^{3+} 的掺杂浓度反而会使得激发和发射效果降低, 我们认为是当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.1mol 后, Eu^{3+} 达到饱和, 即其不能进一步取代更多的碱土金属离子的位置, 当更多的 Eu^{3+} 进入基质晶格后, 由于 Eu^{3+} 之间的相互影响, 将对基质的晶格结构造成影响, 从而影响晶格中基质与 Eu^{3+} 的能量传递和能级跃迁, 可能会造成更多的无辐射跃迁, 降低发光效果。

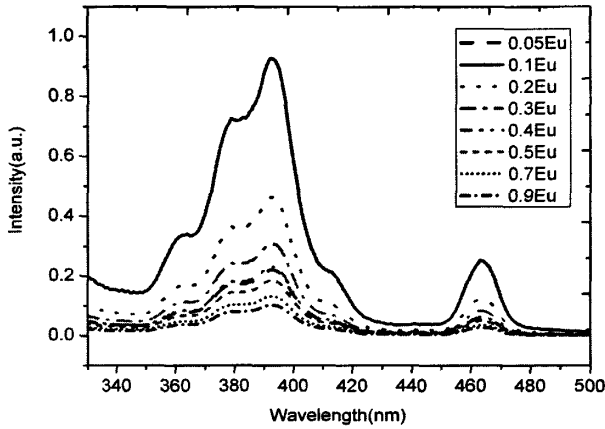


图 5.5 $\text{Ba}_{3-x}\text{SiO}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=613\text{nm}$)

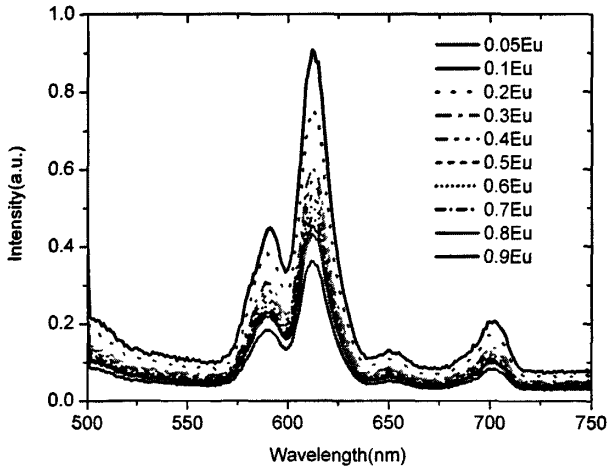


图 5.6 $\text{Ba}_{3-x}\text{SiO}_5:x\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=464\text{nm}$)

5.3.1.4 不同制备温度下所得样品的光谱特性

为了得到最佳的制备温度, 分别在不同温度下制备了 5 个 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 样品, 分别对应温度为 900°C , 1000°C , 1100°C , 1200°C 和 1300°C 。不同温度下制备的样品的发射光谱如图 5.7 所示。可以看出, 在制备温度低于 1200°C 时, 很多原料没有充分反应, 导致样品不纯, 发光强度下降; 制备温度为 1200°C 时发光强度最强, 说明反应最充分, 当超过 1200°C 时, 如图所示的 1300°C , 制备的样品的发光强度也出现下降, 说明温度过高, 造成样品烧结, 部分样品晶格结构受到破坏或形成其它相物质, 如 Ba_2SiO_4 , 等, 造成光致发光强度下降。

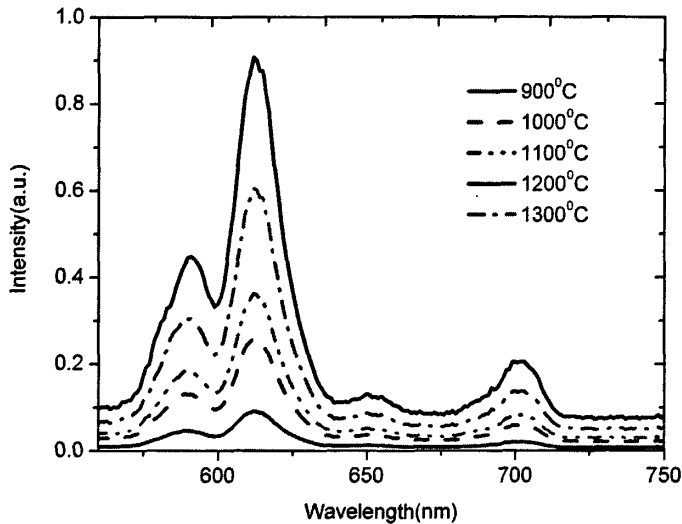
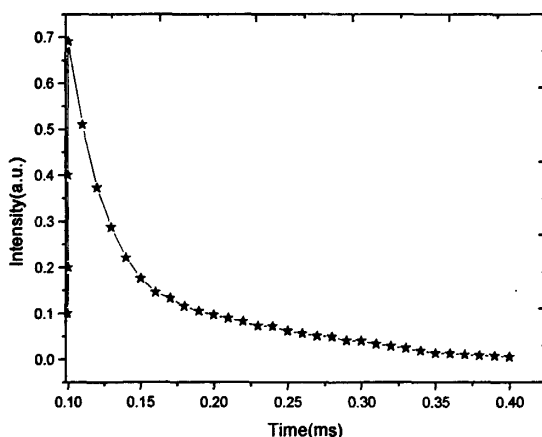


图 5.7 不同温度下制备的 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱

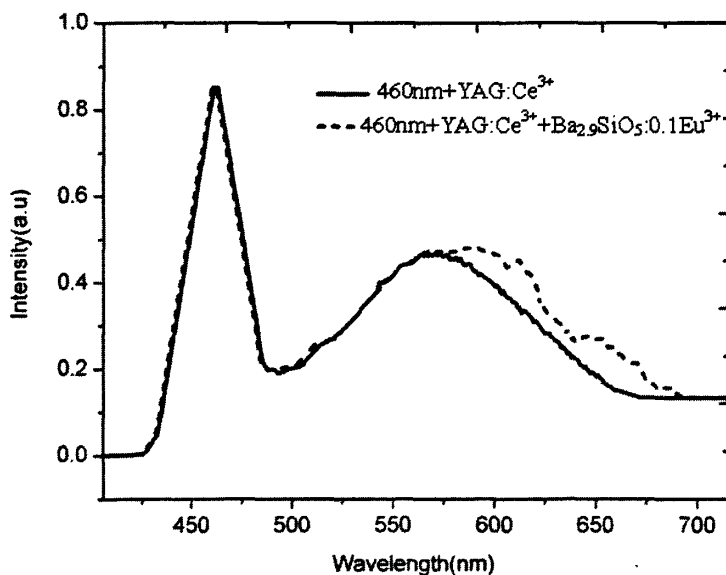
5.3.1.5 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的荧光寿命和量子效率

图 5.8 所示的是 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱中对应发射峰值波长为 613nm 的发射峰的荧光衰减曲线。如图所示, 并结合荧光粉衰减指数方程式 (3-3), 我们可以得出 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的荧光寿命约为 0.15ms 。采用与前面 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 的量子效率测定方法相同的方法, 测得 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的量子效率为 0.79 ± 0.03 。

图 5. 8 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的荧光衰减曲线

5.3.1.6 样品封装成白光LED后的发光特性

按摩尔比为1:1的 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 和YAG黄色荧光粉充分均匀混合, 并将该混合荧光粉与蓝光InGaN LED芯片(峰值波长为460nm)封装成白光LED, 并且与当前商用白光LED(蓝光InGaN LED芯片(峰值波长为460nm)加YAG黄色荧光粉)的发射光谱进行比较。图5.9所示的是上述两种白光LED在前向驱动电流为20mA时的发射光谱比较图。可以看出, 本部分工作制备的 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉和YAG黄色荧光粉与蓝光LED芯片封装成白光LED后, 其发射光谱相比蓝光芯片加YAG的白光LED, 其发射光谱色域更宽, 使得其显色指数更高, 达到85。在20mA前向驱动电流驱动下, 其光效达到50lm/W。

图 5. 9 两种白光 LED 的发射光谱图 ($I_f=20\text{mA}$)

5.3.2 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 系列

5.3.2.1 XRD谱

用Thermo ARL XTRA型自动X射线衍射仪测定样品的结构，其工作电压为40kV，工作电流为20mA，波长为0.15415nm，步长值为 0.02° ，扫描范围从 10° 到 80° 。激发和发射光谱用法国J-Y公司的TIAX550型荧光光谱仪测试（可见范围激光源用仪器内置Xe灯）。所有测试均在室温下进行。

图 5.10 所示的是 1150°C 合成的样品 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的 XRD 图。图中四种样品分别对应的是： $\text{Ca}(\text{La}_{0.3}\text{Eu}_{0.7})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ ， $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ ， $\text{Ca}(\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 和 $\text{Ca}(\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 。对比 XRD 标准卡片 JCPDS 29-0337 可知，经高温固相处理后样品形成了 $\text{CaLa}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的六方晶体的单相化合物，其中部分 La^{3+} 被 Eu^{3+} 所替代。比较不同摩尔浓度的 Eu^{3+} 替代 La^{3+} 的 XRD 图谱，可以看出，其晶格结构并没有因为 Eu^{3+} 替代 La^{3+} 而发生明显改变。但是，随着 Eu^{3+} 浓度的增加，主衍射峰略微向大角度方向移动。我们认为由于 Eu^{3+} 的半径（0.106nm）要小于 La^{3+} 的半径（0.116nm）的缘故，从而使晶体尺寸略有减小，导致衍射角略微变大。

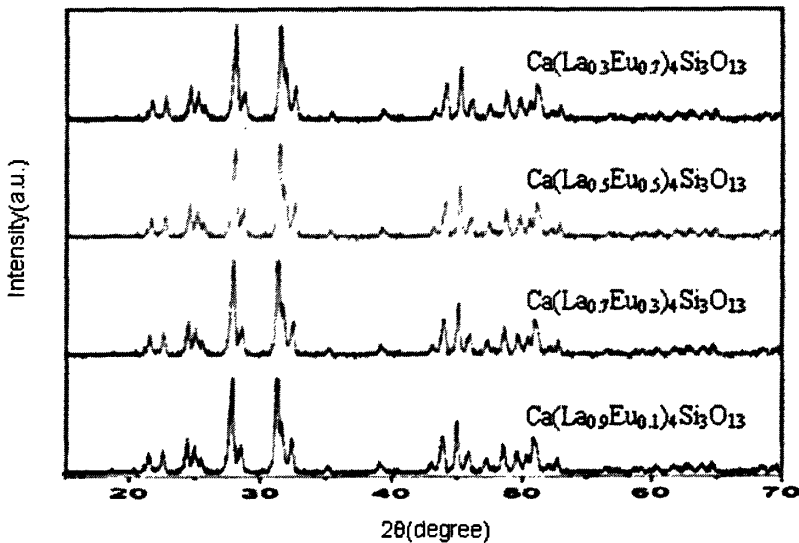


图 5.10 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的 XRD 图

5.3.2.2 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的激发和发射光谱

图 5.11 是 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=615\text{nm}$)，利用高温固相法在 1150°C 温度下，制备了六种样品，分别对应 x 取值为：0.1mol，0.2mol，0.3mol，0.5mol，0.7mol，0.9mol。从图中可以看出，虽然 Eu^{3+} 的掺杂浓度不同，但每条激发光谱形状基本相似，是

一个从 340nm–470nm 的宽带 Eu^{3+} 的激发光谱, 存在 395nm 和 464nm 两个吸收峰, 它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 两个跃迁。当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 样品具有最佳的激发效果。这是因为 La^{3+} 的半径 (0.116nm) 要大于 Eu^{3+} 的半径 (0.106nm), 随着 Eu^{3+} 的掺杂浓度的增加, 样品的晶格常数将变小, 从而导致能量传递效率发生变化, 当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 样品中能量传递效率达到最佳, 而当 Eu^{3+} 的掺杂浓度继续增加时, 晶格常数继续变小导致吸收效果变差。另外, 当 Eu^{3+} 的掺杂浓度增加时, 激发光谱略微红移。我们认为这是由于 Eu^{3+} 之间相互作用增加导致的。

图 5.12 是 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$), 其中包含了八种样品, 分别对应 x 取值为: 0.1mol, 0.2mol, 0.3mol, 0.4mol, 0.5mol, 0.6mol, 0.7mol, 0.9mol。从图中可以看出, 对于 Eu^{3+} 的掺杂浓度不同, 其发射光谱的强度各不相同, 但每条发射光谱形状基本相似, 都包含了 Eu^{3+} 的四个发射峰, 分别对应峰值波长为 591nm, 613nm, 655nm 和 700nm。它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 的能级跃迁。其中 591nm 的峰值波长源于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (583nm) 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (592nm) 两种跃迁的叠加。发光强度最强的峰为 613nm 的红光, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的能级跃迁。当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 其发光强度达到最大, 超过 0.5mol 后, 发光强度下降, 这与前面所述的激发光谱中当 Eu^{3+} 的掺杂浓度超过 0.5mol 吸收强度减弱的原因是一样的。

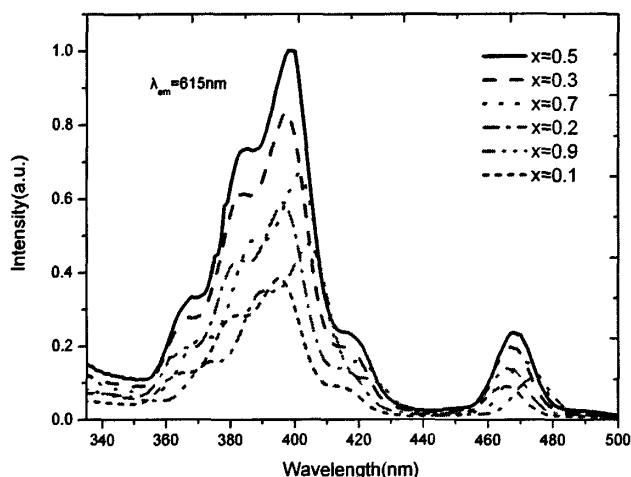


图 5.11 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=615\text{nm}$)

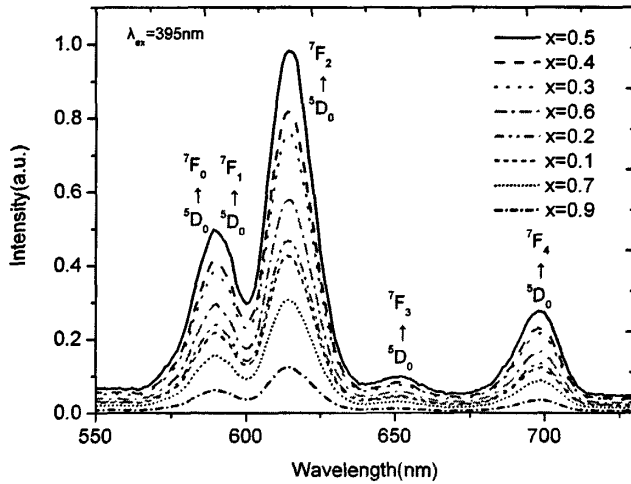


图 5. 12 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的发射光谱 ($\lambda_{ex}=395\text{nm}$)

5. 3. 1. 4 不同制备温度下所得样品的光谱特性

为了得到最佳的制备温度，分别在不同温度下制备了 5 个 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 样品，分别对应温度为 900°C ， 1000°C ， 1100°C ， 1150°C 和 1200°C 。不同温度下制备的样品的发射光谱如图 5.13 所示。可以看出，在制备温度低于 1150°C 时，很多原料没有充分反应，样品发光强度没有达到最佳；制备温度为 1150°C 时发光强度最强，说明反应最充分，当超过

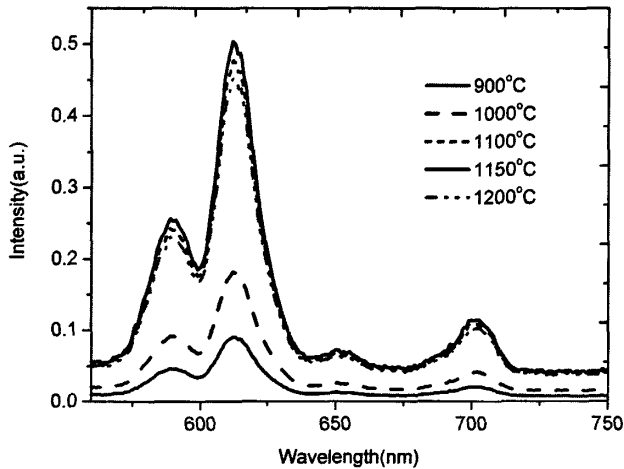


图 5. 13 不同温度下制备的 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的发射光谱

1150°C 后，如图所示的 1200°C ，制备的样品的发光强度也出现下降，说明温度过高，造成

部分样品晶格结构受到破坏或形成其它相物质,造成光致发光强度下降。总的说来,温度控制在1100℃到1200℃之间比较合适,最佳温度是1150℃。

5.3.2.5 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的荧光寿命和量子效率

图5.14所示的是 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 荧光粉在室温下,在395nm激发光的激发下发射光谱中对应的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁产生的615nm发射的荧光衰减曲线。结合荧光粉衰减指数方程式(3-3),我们可以得出 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 荧光粉的荧光寿命约为1815 μs 。采用与前面 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 的量子效率测定方法相同的方法,测得 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的量子效率为 0.68 ± 0.05 。可以看出,该荧光粉的量子效率并不是很高,我们认为这是由于 Eu^{3+} 在基质晶格中较多,占据了 La^{3+} 50%左右的位置, Eu 离子之间会产生相互作用,从而导致许多无辐射跃迁的产生,导致了量子效率的降低。

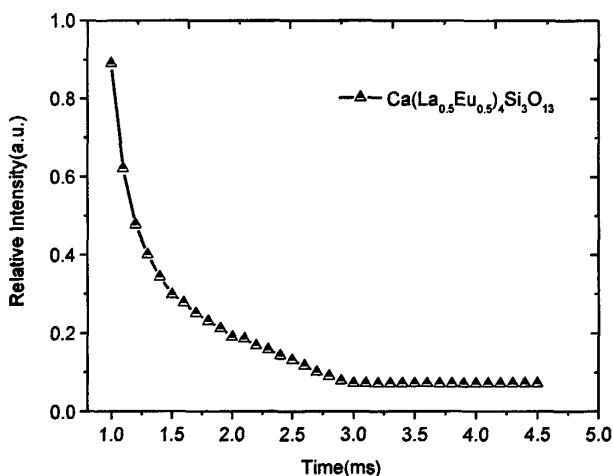


图 5.14 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的荧光衰减曲线

5.3.2.6 样品封装成白光LED后的发光特性

按摩尔比为1: 1的 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 和YAG黄色荧光粉充分均匀混合,并将该混合荧光粉与蓝光InGaN LED芯片(峰值波长为460nm)封装成白光LED,并且与当前商用白光LED(蓝光InGaN LED芯片(峰值波长为460nm)加YAG黄色荧光粉)的发光光谱进行比较。图5.15所示的是上述两种白光LED在前向驱动电流为20mA时的发射光谱比较图。可以看出,本部分工作制备的 $\text{Ca}(\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 荧光粉和YAG黄色荧光粉与蓝光LED芯片封装成白光LED后,其发射光谱相比蓝光芯片加YAG的白光LED,其发射光谱色域更宽,使得其显色指

数更高, 达到86。在20mA前向驱动电流驱动下, 其光效达到50lm/W, 与前面我们制备的 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的效果类似。

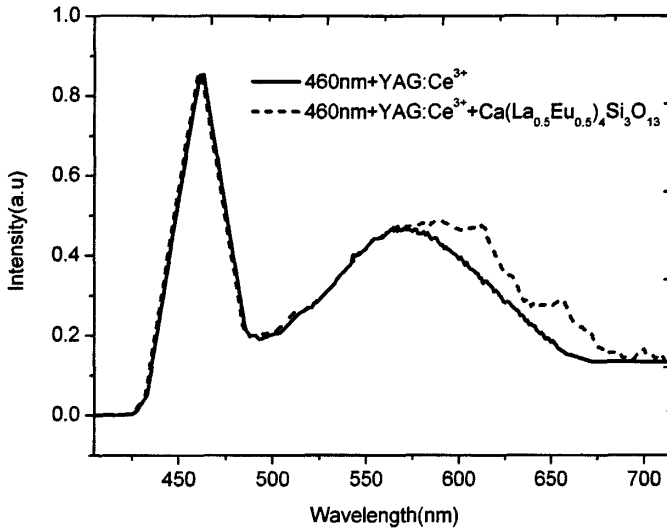


图 5. 15 两种白光 LED 的发射光谱图 ($I_r=20\text{mA}$)

5.4 本章小结

采用微波辐照法和高温固相法相结合, 合成了两个系列的硅酸盐红色荧光粉: $\text{M}_{3-x}\text{SiO}_5: x\text{Eu}^{3+}$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 和 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 系列。

(1) 制备了 $\text{M}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ ($M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 系列的红光荧光粉。发现四种样品的激发光谱基本相似, 只是强度有所不同。激发光谱中存在 393nm 和 464nm 两个激发峰。四个样品中, $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的激发效果最好。这主要是因为 Ba^{2+} 相比 $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$, 其晶格更接近 Eu^{3+} , 从而 Eu^{3+} 较容易取代 Ba^{2+} 形成 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 形式的杂质结晶, 从而导致其激发效果最好。四个样品在光致激发下存在 4 个发射峰分布在 500nm-750nm 范围内。其中以 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的发射最强, 其四个发射峰分别为 591nm, 613nm, 653nm, 703nm 左右, 它们分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_k$ ($k=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁。四种样品中, 由于 Eu^{3+} 所占据的格位不存在反演对称中心, 并且电荷迁移跃迁处于低能位, 所以样品的最强发射峰为 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的 613nm 的红光发射。

(2) 制备了 $\text{Ba}_{3-x}\text{SiO}_5: x\text{Eu}^{3+}$ 系列的红光荧光粉, 研究了 Eu^{3+} 掺杂浓度对样品的激发和发射光谱的影响。当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.1mol 时, 激发和发射效果都是最佳的, 继续增

加 Eu^{3+} 的掺杂浓度反而会使得激发和发射效果降低。当 Eu^{3+} 达到饱和后, 即其不能进一步取代更多的碱土金属离子的位置, 当更多的 Eu^{3+} 进入基质晶格后, 由于 Eu^{3+} 之间的相互影响, 将对基质的晶格结构造成影响, 从而影响晶格中基质与 Eu^{3+} 的能量传递和能级跃迁, 降低吸收和发光效果。研究了不同制备温度下所得样品的光谱特性, 实验发现最佳 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 制备温度为 1200°C 。按摩尔比为 1: 1 的 $\text{Ba}_{2.9}\text{SiO}_5: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 和 YAG 黄色荧光粉充分均匀混合, 并将该混合荧光粉与蓝光 InGaN LED 芯片(峰值波长为 460nm) 封装成白光 LED。所封装成的白光 LED 在 20mA 前向驱动电流驱动下, 其显色指数达到 85, 光效达到 501lm/W 。

(3) 制备了 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 系列红色荧光粉, 研究了 Eu^{3+} 的掺杂浓度对荧光粉的激发和发射光谱的影响。 Eu^{3+} 的掺杂浓度不同会影响激发和发射光谱的相对强度, 但激发和发射光谱的形状基本相似。激发光谱中, 存在 395nm 和 464nm 两个激发峰, 它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 两个跃迁, 并且当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 样品具有最佳的激发效果。因为 La^{3+} 的半径 (0.116nm) 要大于 Eu^{3+} 的半径 (0.106nm), 随着 Eu^{3+} 的掺杂浓度的增加, 样品的晶格常数将变小, 从而导致能量传递效率发生变化, 当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 样品中能量传递效率达到最佳, 而当 Eu^{3+} 的掺杂浓度继续增加时, 晶格常数继续变小导致吸收效果变差。发射光谱中包含了 Eu^{3+} 的四个发射峰, 分别对应峰值波长为 591nm , 613nm , 655nm 和 700nm 。它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 的能级跃迁。其中 591nm 的峰值波长源于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (583nm) 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (592nm) 两种跃迁的叠加。发光强度最强的峰为 613nm 的红光, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的能级跃迁。当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 其发光强度达到最大。研究了不同制备温度下所得样品的光谱特性, 实验发现最佳 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 制备温度为 1150°C 。按摩尔比为 1: 1 的 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 和 YAG 黄色荧光粉充分均匀混合, 并将该混合荧光粉与蓝光 InGaN LED 芯片(峰值波长为 460nm) 封装成白光 LED。所封装成的白光 LED 在 20mA 前向驱动电流驱动下, 其显色指数达到 86, 光效达到 501lm/W 。

6 单基质硅酸盐白光荧光粉及其发光性能研究

6.1 引言

前面提到当前使用的白光 LED 多为 InGaN 蓝光芯片加 YAG 黄色荧光粉构成,但是这种白光 LED 存在显色性低和色温偏高的缺陷,并且当二极管的工作温度及电流改变后,管芯的蓝光发射和 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的黄光发射都会产生一定的波长漂移,从而导致其白光发射不稳定。为此,国内外许多研究人员开始尝试用发射 350-410nm 紫外光的 InGaN 管芯泵浦红、绿、蓝三基色混合荧光粉而产生白光,或者采用蓝光 InGaN 芯片加红色和黄色荧光粉混合而产生白光,制作成三基色白光 LED^[166-169]。如前所述,本工作也研究了系列红、绿、蓝三基色荧光粉,包括 BAM 蓝光荧光粉、硅酸盐黄色荧光粉和硅酸盐红色荧光粉,并且将它们与相应的其他荧光粉一起进行封装,得到的白光 LED 的显色指数和发光强度都高于当前使用的蓝光芯片加 YAG 黄色荧光粉的白光 LED。然而,混合荧光粉之间存在颜色再吸收和配比调控问题,这使流明效率和色彩还原性受到较大影响^[166-169]。另外,不同荧光粉与驱动电流、温度的关系,以及荧光粉各自的光衰一般不同,大大增加了白光的不稳定性。要进一步提高白光 LED 的光效和显色指数,还必须进一步寻求更多的荧光粉解决方案。

若是采用单芯片激发单一基质荧光粉而产生白光,那么混合荧光粉所遇到的问题就可以迎刃而解。因此,实现单一基质中的白光发射是解决混合荧光粉不足的一条有效途径。近年来,许多研究人员此方面进行了一些研究^[171-183]。如 Kim^[171-175] 等人报道了 Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺Mn²⁺ 单一基质白光荧光粉,孙晓园^[176] 等报道了 Sr₂MgSiO₃:Eu²⁺ 单一基质白光荧光粉。杨志平^[177-178] 等采用固相法在较低温度下合成了 Ca₂SiO₃Cl₂:Eu²⁺,Mn²⁺ 发光材料等。这些都为单一基质白光荧光粉的制备和应用提供了基础。但是,这些研究还很不充分,光效和显色指数还不是很高,单基质白光荧光粉的制备、光谱特性还有待进一步深入的研究。在前人的基础上,我们用高温固相法合成了 Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al₂O₇:xEu²⁺,yMn²⁺ 系列单一基质白光荧光粉,并对其发光特性进行了研究。

6.2 样品制备

6.2.1 原料

实验中所用的主要原料列于表 6.1。

表 6. 1 制备硅酸盐白光荧光粉的主要原料列表

原料名称	化学式	生产厂家	原料纯度
碳酸钡	BaCO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
氧化铕	Eu ₂ O ₃	宜兴新威利成耐火材料有限公司	99.9%
氧化镁	MgO	上海统亚化工科技发展有限公司	99.9%
二氧化硅	SiO ₂	杭州万景新材料有限公司	99.9%
氯化铵	NH ₄ Cl	孟州市浩田实业有限公司	99.3%
碳酸锰	MnCO ₃	上海统亚化工科技发展有限公司	99%
氧化铝	Al ₂ O ₃	上海五四化学试剂有限公司	99.99%
氟化钡	BaF ₂	浙江东阳市高尔特精细化工有限公司	99.9%

6. 2. 2 样品制备方法及工艺

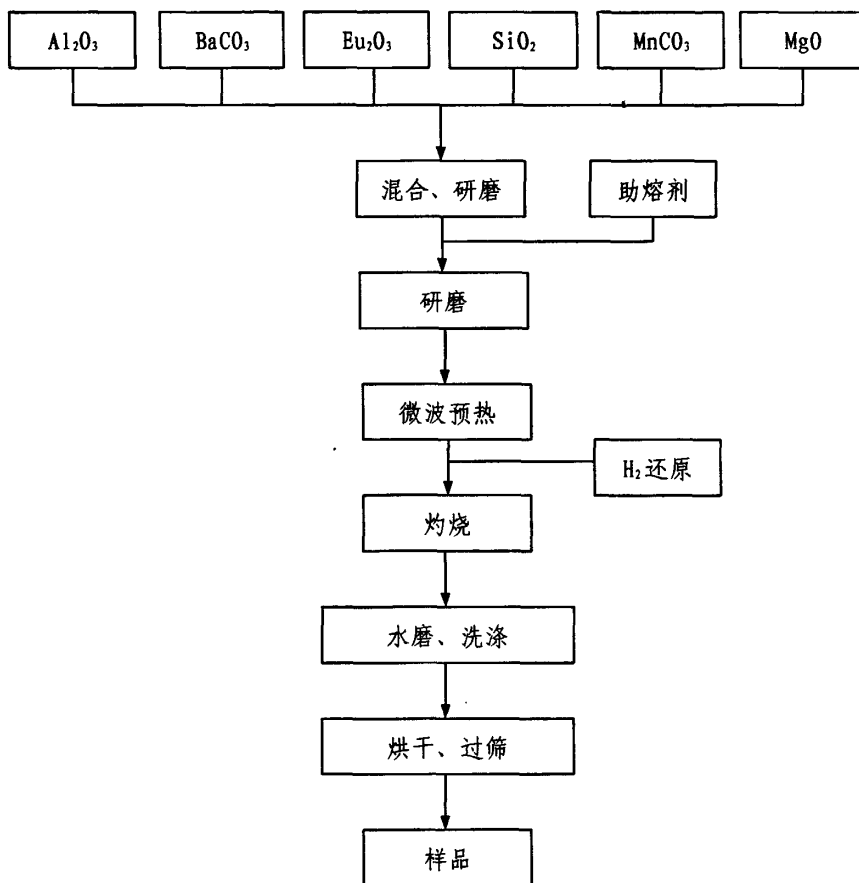
采用微波辐照法和高温固相法相结合，制备了 Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al₂O₇: xEu²⁺, yMn²⁺系列荧光粉。工艺流程如图 6.1 所示，操作步骤如下：

(1) 按化学组成式：Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al₂O₇: xEu²⁺, yMn²⁺，(分两组：第一组，研究 Ba_{1.6}Mg_{1.4}Si_{2-z}Al₂O₇: 0.1Eu²⁺, 0.1Mn²⁺，z 的取值范围为 0.1-1.0mol，共 10 个样品。第二组，研究 Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{1.6}Al_{0.4}O₇: xEu²⁺, yMn²⁺，x 和 y 的取值范围为 0.02-0.2mol，共 10 个样品。用电子天平按化学式配比分别精确称量 BaCO₃、MgO、SiO₂、Eu₂O₃、Al₂O₃、MnCO₃ 粉末原料，加入适量(摩尔浓度为 3%-5%)的 BaF₂ 作为助熔剂。

(2) 将各原料在玛瑙研钵中进行充分研磨，研磨过程中过筛一次，确保原料混合均匀。

(3) 将研磨好的混合原料置于刚玉坩埚，在其上放置一层细粒活性炭粉，加盖，置于大坩埚中，在两坩埚之间填充碳粉，压实盖严，在微波炉(频率 2450MHz、功率 1500W)中加热 25 分钟；

(4) 将预热好的混合原料置于还原气氛管式程控电阻炉灼烧，灼烧温度为 1200℃，灼烧时间为 4 小时，还原气体为氢气。还原后的物料经水磨、洗涤、烘干、过筛等工序制成成品。

图 6. 1 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_{0.3}O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 制备工艺流程图

6.3 样品的测试、表征与分析

6.3.1 XRD 分析

用 Thermo ARL XTRA 型自动 X 射线衍射仪测定样品的结构，其工作电压为 40kV，工作电流为 20mA，波长为 0.15415nm，步长值为 0.02° ，扫描范围从 10° 到 80° 。激发和发射光谱用法国 J-Y 公司的 TIAX550 型荧光光谱仪测试（可见范围激光源用仪器内置 Xe 灯）。所有测试均在室温下进行。

图 6.2 为 $Ba_{1.9}Mg_{0.9}Si_{1.7}Al_{0.3}O_7: 0.1Eu^{2+}, 0.1Mn^{2+}$ 的 XRD 衍射图谱，从图中可以看出，经高温固相处理后样品形成了 $Ba_{1.9}Mg_{0.9}Si_{1.7}Al_{0.3}O_7$ 的单相化合物，掺杂 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Al^{3+} 的 $Ba_{1.9}Mg_{0.9}Si_{1.7}Al_{0.3}O_7: 0.1Eu^{2+}, 0.1Mn^{2+}$ 的 x 射线衍射图谱与标准的 $Ba_2MgSi_2O_7$ 的 x 射线衍射卡片 JCPDS 36-0375 相一致。这表示虽然 Eu^{2+} 与 Ba^{2+} 的离子半径， Mn^{2+} 与 Mg^{2+} 的离子半径以及 Al^{3+} 与 Si^{4+} 的离子半径虽有差别，但 $Ba_2MgSi_2O_7$ 的整体晶体结构并未有太大改变。

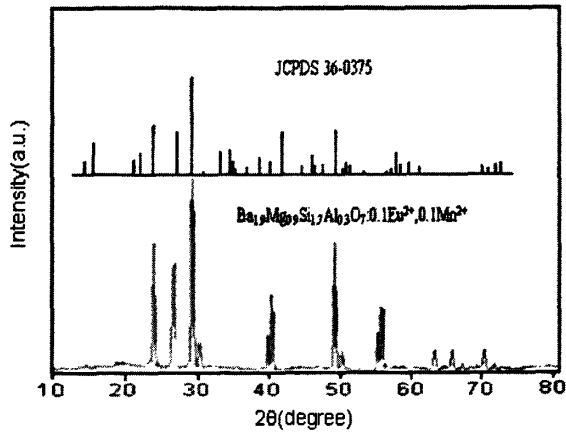


图 6. 2 $Ba_{1.9}Mg_{0.9}Si_{1.7}Al_{0.3}O_7: 0.1Eu^{2+}, 0.1Mn^{2+}$ 的 XRD 衍射图谱

6. 3. 2 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_xO_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 的激发和发射光谱

我们先研究了 Al^{3+} 的掺杂浓度对荧光粉 $Ba_{1.9}Mg_{0.9}Si_{2-x}Al_xO_7: 0.1Eu^{2+}, 0.1Mn^{2+}$ 的激发光谱的影响。图 6. 3 是 $Ba_{1.9}Mg_{0.9}Si_{2-x}Al_xO_7: 0.1Eu^{2+}, 0.1Mn^{2+}$ 的激发光谱 ($\lambda_{em}=501nm$)，图中曲线 1, 2, 3, 4, 5 分别代表 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.05mol, 0.1mol, 0.3mol, 0.6mol 和 0.8mol。如图所示，随着 Al^{3+} 的掺杂浓度的提高，样品的激发效果增强，当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.6mol 时，

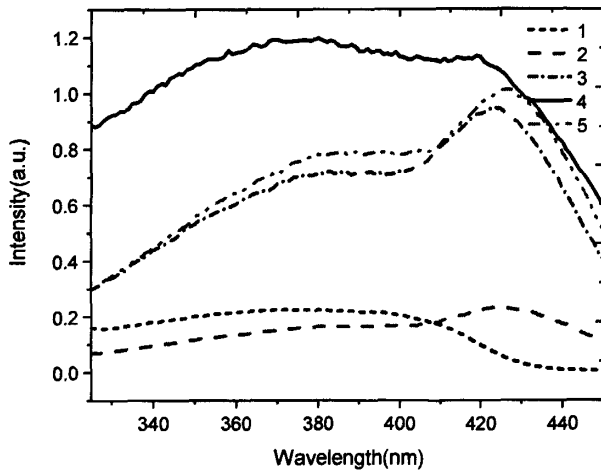


图 6. 3 $Ba_{1.9}MgSi_{2-x}Al_xO_7: 0.1Eu^{2+}, 0.1Mn^{2+}$ 的激发光谱图

样品具有最佳的激发效果，是一个从 320nm-455nm 的宽带激发峰，含有两个激发峰，分别

位于 370nm 和 423nm 附近。当 Al^{3+} 的掺杂浓度超过 0.6mol，激发效果下降。

图 6.4 是 $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱图 ($\lambda_{\text{ex}}=410\text{nm}$)。如图所示，在 410nm 激发光的激发下，当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.3mol 时，样品具有最佳的发射效果，是一个从 400nm-650nm 的宽波段发射，包含三个峰值波长分别为：623nm, 501nm 和 438 nm。我们认为，在还原气氛下的高温固相反应中， Eu_2O_3 中的 Eu^{3+} 被还原成 Eu^{2+} ，并且在晶格中部分地取代了 Ba^{2+} 。其中 438nm 和 501nm 的发射就源于在晶格中取代了 Ba (II) 和 Ba (I) 的两种 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的能级跃迁。对于另外一个红光发射峰 623nm，我们认为它是源于 Eu^{2+} 吸收激发光光子，电子从低能级跃迁到高能级，在高能级时，将一部分能量转移到 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1$ 能级，随后 Mn^{2+} 的电子产生 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 的能级跃迁发射出红光。其能级跃迁简图如图 6.5 所示。另外，样品的发光强度随着 Al^{3+} 的掺杂浓度不同而有所不同。 Al^{3+} 的掺杂能够调节样品发射蓝光 (438nm) 和绿光 (501nm) 的相对强度，当 Al^{3+} 掺杂替代部分 Si^{4+} 时，会导致局部的负电荷产生，并且由于晶格中 Ba (I)-O 的键长为 0.25nm，Ba (II)-O 的键长为 0.1nm，Ba (III)-O 的键长为 0.105nm，因此 Al^{3+} 会比较靠近 Ba (II) 和 Ba (III) 的位置，从而导致 Ba (II) 和 Ba (III) 附近的电子云密度超过 Ba (I) 附近的电子云，就会使得 Eu^{2+} 占据 Ba (II) 和 Ba (III) 的几率减少，从而导致蓝光发射减弱，绿光发射增强。当 Al^{3+} 的掺杂浓度达到 0.8mol 时，晶体中 Al^{3+} 过多，导致其替代 Si^{4+} 过多，因此更多的能量转移到绿光波段，当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.8mol 时，具有三个峰值波长的发射峰转化为只有一个峰值波长位于 502nm 的宽带发射峰。当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.3mol 时，样品对应的三个发光峰值波长的强度最强，这三个发射波段组合后可以得到白光输出。

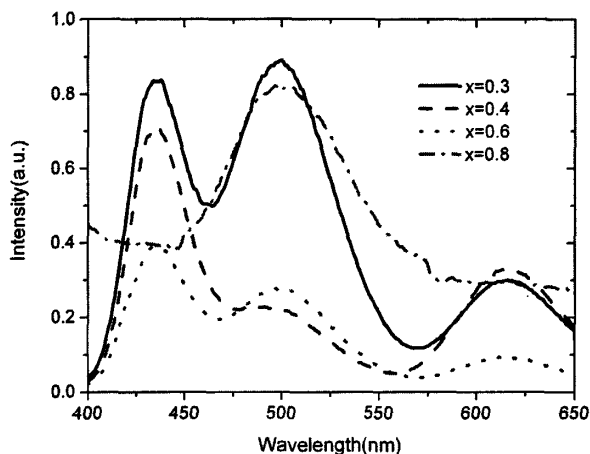


图 6.4 $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱图

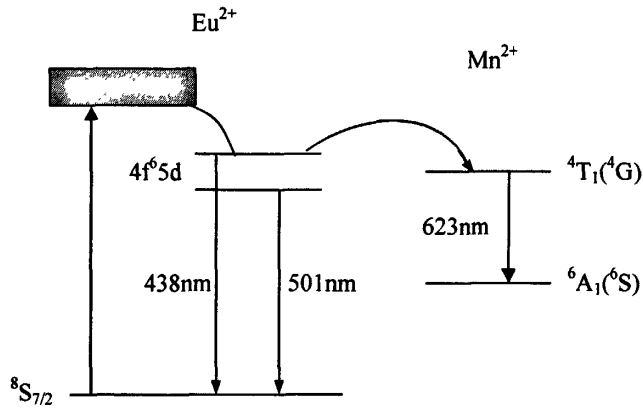


图 6. 5 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{1.7}Al_{0.3}O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 中 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 能级及能量传递图

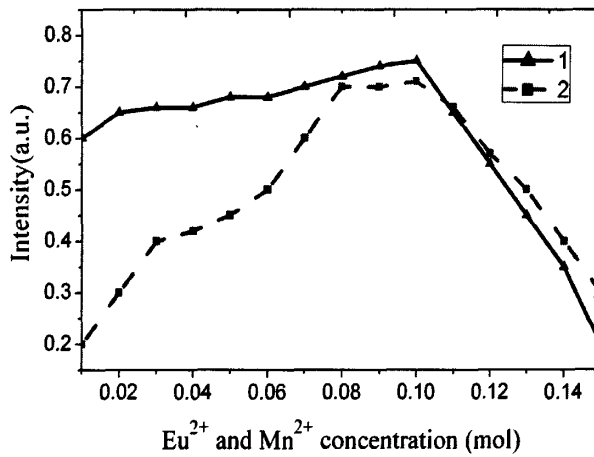


图 6. 6 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{1.7}Al_{0.3}O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 的最大发射强度与 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 掺杂浓度的关系 (以 438nm 发光峰值为参考)

图 6. 6 所示的是 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{1.7}Al_{0.3}O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 的最大发射强度与 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 掺杂浓度的关系(以 501nm 发光峰值为参考)。从图中可以看出,当 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度都为 0.1mol 时,样品的发光强度最大,当样品中 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度超过 0.15mol 时,发生了浓度淬灭现象。

6.3.3 不同制备温度下所得样品的光谱特性

为了得到最佳的制备温度，分别在不同温度下制备了 5 个 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 样品，分别对应温度为 900°C ， 1000°C ， 1100°C ， 1200°C 和 1300°C 。不同温度下制备的样品的发射光谱如图 6.7 所示。可以看出，在制备温度低于 1200°C 时，很多原料没有充分反应，样品发光强度没有达到最佳；制备温度为 1200°C 时发光强度最强，说明反应最充分，当超过 1200°C 后，如图所示的 1300°C ，制备的样品的发光强度也出现下降，说明温度过高，造成部分样品晶格结构受到破坏或形成其它相物质，造成光致发光强度下降。总的说来，温度控制在 1200°C 到 1300°C 之间比较合适。

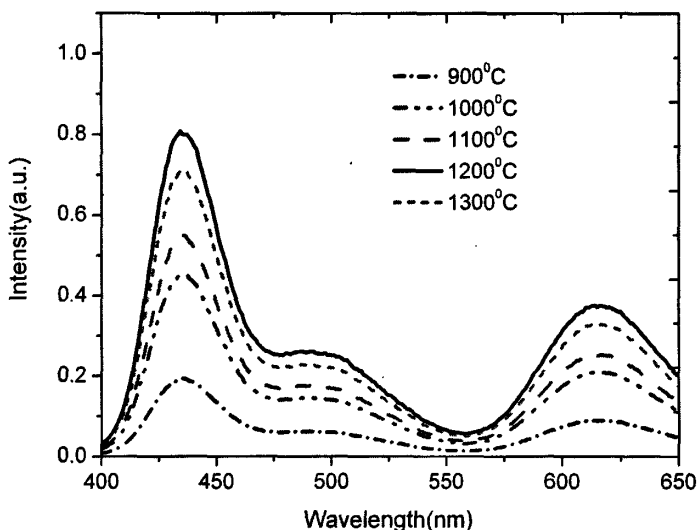


图 6.7 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的制备温度与相对发光强度曲线

6.3.4 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的荧光寿命和量子效率

根据该荧光粉的发射光谱中的最强发射峰 (438nm) 作为参考， $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的荧光寿命衰减曲线如图 6.8 所示，结合荧光粉的衰减曲线指数方程式 (3-3)，可以得到该荧光粉的荧光寿命约为 0.012ms 。采用与前面 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ 的量子效率测定方法相同的方法，测得 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的量子效率为 0.78 ± 0.04 。

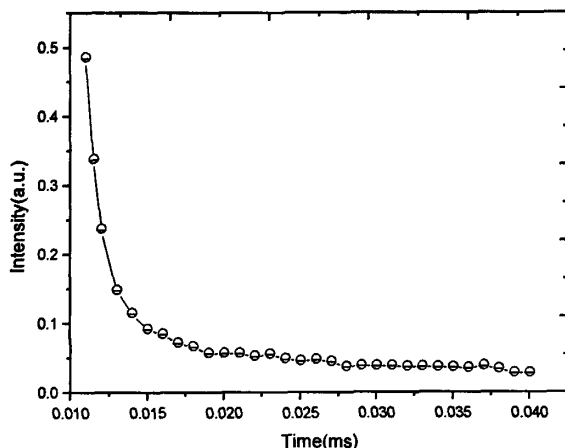


图 6. 8 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 的荧光衰减曲线

6.3.5 样品封装成白光LED后的发光特性

图 6.9 所示的是样品封装成白光 LED 后在 20mA 前向驱动电流下的发射光谱图, 曲线 1, 2, 3 分别对应 380nm 芯片, 405nm 芯片和 460nm 芯片加 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 封装后光谱图; 曲线 4 对应 460nm 芯片加 YAG:Ce 封装后光谱图。对于使用 $\text{Ba}_{1.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的三种白光 LED, 以 380nm 芯片加该样品封装的显色指数最高, 达到 86, 计算出来的色坐标是 (0.3183, 0.3136), 超过了当前 460nm 芯片加 YAG 黄色荧光粉的显色指数, 发光效率为 44lm/W, 略低于当前商用的 460nm 芯片加 YAG 黄色荧光粉封装的白光 LED。我们下一步将进一步研究改进该白光荧光粉, 尽量提高其发光效果。

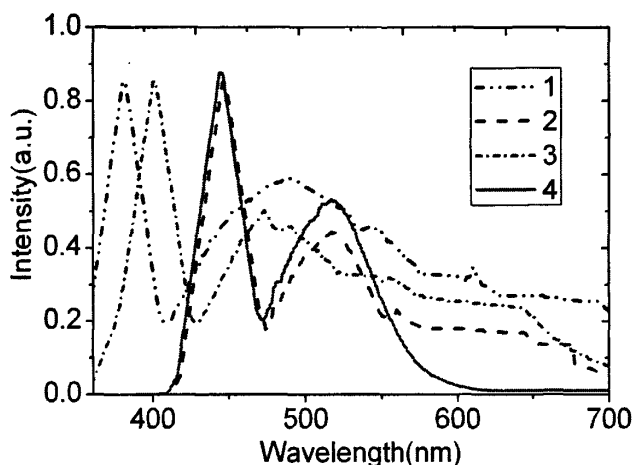


图 6.9 几种白光 LED 的发射光谱图 (曲线 1, 2, 3 分别对应 380nm 芯片, 405nm 芯片和 460nm 芯片加 $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_2\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$ 封装后光谱图; 曲线 4 对应 460nm 芯片加 YAG:Ce 封装后光谱图)

6.4 本章小结

在还原气氛下, 采用微波辐照法和高温固相法相结合, 合成了两个系列的单基质硅酸盐白光荧光粉: $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_{3-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_2\text{O}_8: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 系列。

(1) 制备了 $\text{Ba}_{2-x}\text{Mg}_{1-y}\text{Si}_{2-z}\text{Al}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 系列白光荧光粉。当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.8mol 时, 样品具有最佳的激发效果, 是一个从 320nm-455nm 的宽带激发峰, 含有两个激发峰, 分别位于 370nm 和 423nm 附近。当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.3mol 时, 样品具有最佳的发射效果, 是一个从 400nm-650nm 的宽波段发射, 包含三个峰值波长分别为: 623nm, 501nm 和 438 nm。其中 438nm 和 501nm 的发射就源于在晶格中取代了 Ba (II) 和 Ba (I) 的两种 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的能级跃迁。623nm 的发射源于 Eu^{2+} 将一部分能量转移到 Mn^{2+} , Mn^{2+} 的产生 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 的能级跃迁。 Al^{3+} 的掺杂能够调节样品发射蓝光 (438nm) 和绿光 (501nm) 的相对强度, 当 Al^{3+} 掺杂替代部分 Si^{4+} 时, 会导致局部的负电荷产生, 并且由于晶格中 Ba (I)-O 的键长为 0.25nm, Ba (II)-O 的键长为 0.1nm, Ba (III)-O 的键长为 0.105nm, 因此 Al^{3+} 会比较靠近 Ba (II) 和 Ba (III) 的位置, 从而导致 Ba (II) 和 Ba (III) 附近的电子云密度超过 Ba (I) 附近的电子云, 就会使得 Eu^{2+} 占据 Ba (II) 和 Ba (III) 的几率减少, 从而导致蓝光发射减弱, 绿光发射增强。对于 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度对发光的影响, 以 438nm 发光峰值为参考, 当 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度都为 0.1mol 时, 样品的发光强度最大, 当 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度超

过 0.15mol 时, 发生了浓度淬灭现象。实验得到了样品的最佳制备温度为 1200℃ 到 1300℃ 之间比较合适。将样品分别与 380nm 芯片, 405nm 芯片和 460nm 芯片进行封装, 得到三种白光 LED, 其中以 380nm 芯片加该样品封装的显色指数最高, 达到 86, 计算出来的色坐标是 (0.3183, 0.3136), 超过了当前 460nm 芯片加 YAG 黄色荧光粉的显色指数。

(2) 制备了 $Ba_{3-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_8: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 系列白光荧光粉。从 XRD 衍射图谱可以看出, 本样品中 Al^{3+} 的掺杂浓度不宜过高, 最佳掺杂浓度为 0.35mol, 与前面的白光粉基本相似。在本样品中, 存在两种配位数的 Ba^{2+} , 配位数为 9 的 Ba (I) 和配位数都为 8 的 Ba (II) 和 Ba (III), 通常情况下, Eu^{2+} 占据的是部分 Ba (I) 和 Ba (II) 的位置, 占据 Ba (III) 的比较少。本样品的光致发光原理与前面研究的白光粉基本类似, 即在外界激发光的激发下, 导致 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的发光, 其中 Eu^{2+} 其光致发光都是 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的能级跃迁, 以及在基质中, Eu^{2+} 在 5d 能级将部分能量转移至 Mn^{2+} 的 4T_1 能级, 然后 Mn^{2+} 产生 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 的能级跃迁。但由于其晶格结构与前面白光粉不同, 所以三个发射波段的峰值波长不同, 分别对应 420nm, 480nm 和 615nm。这有利于我们选择所需要的发射波段来提高白光 LED 的显色指数。对于 $Ba_{3-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_8: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 荧光粉而言, 其 Eu^{2+} , Mn^{2+} 和 Al^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.08mol, 0.1mol 和 0.35mol。实验的到了本样品的最佳制备温度为 1200℃ 到 1300℃ 之间比较合适, 与 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 类似。将样品与 380nm 芯片进行封装, 得到白光 LED, 显色指数最高, 达到 85, 计算出来的色坐标是 (0.3085, 0.3139), 超过了当前 460nm 芯片加 YAG 黄色荧光粉的显色指数。但是发光效率略低, 只有 40lm/W 左右。对于这两种白光荧光粉, 我们下一步工作将是着力提高它们的发光效率, 期望达到和超过当前商用的白光 LED 的发光水平。

7 结 论

白光LED由于具有节能、环保、长寿命等优点而被称为第四代照明光源。但是,当前白光LED的水平,无论在性能还是在发光成本上均与普通照明光源存在一定差距,主要是因为目前使用最广泛的蓝光LED芯片加YAG黄色荧光粉型白光LED的发射光谱在红光区域的光强太弱,从而导致其显色指数偏低。因此,改善现有YAG荧光粉或寻找发射光谱较宽的替代YAG的其它荧光粉以提高显色性成为当前绿色照明的重要课题之一。对于改善现有的YAG荧光粉的工作,目前已开展了大量的研究工作。另外,当前紫外和近紫外InGaN LED芯片的光效和其它性能都得到了长足进步,这为近紫外激发的三基色荧光粉实现白光LED提供了良好的基础。鉴于此,本文从寻找发射光谱较宽的、能替代YAG的橙黄、黄色荧光粉和能被紫外光激发的高效蓝光、红光荧光粉以及单一基质白光荧光粉等方面进行了研究,论文的创新及主要结论如下:

创新点:

(1) 提出了采用微波辐照法和高温固相法相结合的荧光粉制备方法。先采用微波辐照法进行混合原料均匀预热,防止团聚,然后再采用高温固相法进行荧光粉制备,既降低了荧光粉的制备温度又防止了荧光粉的团聚。

(2) 研究了一种 Ba^{2+} 共掺 $\text{Sr}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+},\text{Li}^+$ 橙黄色荧光粉,其发射峰值波长位于 590nm 左右,半宽度达到 160nm,大大优于 YAG:Ce 荧光粉的性能。用该样品与蓝光芯片封装得到的白光 LED 的显色性达到 85,超过了当前蓝光芯片加 YAG 封装的白光 LED 的显色性。

(3) 研究了掺入少量 $\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 对 $\text{Sr}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能的影响。 Ba^{2+} 的掺杂使其发射光谱红移至 595nm 左右。将 $\text{Sr}_{1.73}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_5:0.07\text{Eu}^{2+}$ 与蓝光 InGaN LED 芯片进行封装得到了显色指数为 85 的白光 LED。

(4) 研究了掺杂 Mg^{2+} 来取代 BAM 中的部分 Al^{3+} ,通过使用低化合价的 Mg^{2+} 离子取代高化合价 Al^{3+} 离子,使得在高温焙烧过程中阻止 Eu^{2+} 从镜面层向尖晶石的迁移,从而阻止 BAM 样品的热衰减效应。实验得到了最佳 Mg^{2+} 的总摩尔浓度为 1.05mol。

(5) 研究了 $\text{M}_2\text{SiO}_5:0.1\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 和 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 系列的红光荧光粉。在 464nm 激发光激发下, $\text{M}_2\text{SiO}_5:0.1\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 存在四个发射峰分别为 591nm, 613nm, 653nm, 703nm 左右, $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 的发射光谱对应峰值波长为 591nm, 613nm, 655nm 和 700nm; 它们分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_k$ ($k=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁。按摩尔比为 1: 1 的 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 和 YAG 黄色荧光粉充分均匀混合,并将该混合荧光粉与

蓝光芯片封装, 获得了显色指数为 86, 光通量为 501m/W 的白光 LED。

(6) 研究了一种新型的单一基质 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 系列白光荧光粉。其在 380nm 激发光激发下, 发射光谱中包含三个峰值波长分别为 623nm, 501nm 和 438 nm 的波段。以 380nm 芯片加该样品封装得到了的显色指数 86 的白光 LED, 超过了当前 460nm 芯片加 YAG 黄色荧光粉的显色指数。

主要结论:

1. Ba^{2+} 共掺 $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ 和 M 共掺 $Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$ ($M=Ba, Mg, Ca$) 硅酸盐黄色荧光粉光谱性能研究

(1) 提出了一种 Ba^{2+} 共掺 $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ 橙黄色荧光粉, 其发射光谱性能超过了 YAG: Ce 黄色荧光粉。随着 Ba 离子含量的增加, 发射光谱峰值波长从 530nm 红移至 590nm, 发射光半宽度达到 160nm。这是由于 Ce^{3+} 的 5d 轨道裸露在电子层最外层, 受晶体场影响较大, 当晶体场变化时, 其发射光谱将发生光谱移动。在 Sr_3SiO_5 晶格中, 所有的氧原子被规则八面体的 Sr^{2+} 包围, 其中每一个 Sr^{2+} 与两个氧原子键合。当 Ba^{2+} 与 Ce^{3+}, Li^+ 共掺时, Ba^{2+} 增加取代部分 Sr^{2+} , 由于 Ba^{2+} 的离子半径 (0.134nm) 比 Sr^{2+} 的离子半径 (0.112nm) 大, 使得晶体的 c 轴方向的晶格参数增大, 从而导致 Sr^{2+} 周围的八面体结构对称性降低, 并且有可能形成新的如 $BaSi_4O_{10}$ 的结构, 使得 Ce^{3+} 的能量降低, 导致发射光谱红移。 Ba^{2+}, Ce^{3+}, Li^+ 的掺杂浓度为 0.35mol, 0.018mol, 0.018mol 时, 其发射和激发均具有最佳效果。将 0.35 Ba^{2+} 共掺 $Sr_3SiO_5: 0.018Ce^{3+}, 0.018Li^+$ 与蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 封装获得了显色指数为 86 的白光 LED。

(2) 研究了掺入少量 $Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ 对 $Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$ 的发光性能的影响。结果发现掺入少量的 Ba^{2+} 可以有效的提高发射强度, 并且发现随着 Ba 离子含量的增加, 发射光谱峰值波长出现了红移, 进入了橙红波段, 光谱范围为 520nm-620nm, 这归因于占据六配位的 Sr^{2+} (II) 的 Eu^{2+} (II) 的 $4f^65d \rightarrow ^8S_{7/2}$ 跃迁。 Ba^{2+} 的掺杂使得样品的发射光谱红移, 其峰值波长从 585nm 左右红移至 595nm 左右, 并且 Ba^{2+} 和 Eu^{2+} 的最佳掺杂为 0.2mol 和 0.07mol。将 $Sr_{1.73}Ba_{0.2}SiO_4: 0.07Eu^{2+}$ 与蓝光 InGaN LED 芯片 (峰值波长为 460nm) 进行封装得到了显色指数为 85 的白光 LED。

2. $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$ 蓝色荧光粉光谱性能研究

当 Eu^{2+} 的掺杂浓度为 0.09mol 时, BAM 具有最佳的发光强度, 并且随 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加, BAM 发射主峰具有向长波方向移动的趋势 (红移倾向)。这是因为在 BAM: Eu^{2+} 中, Eu^{2+} 占据三种格位: BR、a-BR、MO, 但主要占据 BR 格位, 即当在外界光的激发下, 主要发射 455nm

的蓝光, 当 Eu^{2+} 浓度增加时, 占据a-BR的 Eu^{2+} 增多, 对应发射光谱红移。BAM受热衰减除了是由于 Eu^{2+} 氧化成 Eu^{3+} 外, 提出了在受热过程中, BAM中占据BR格位的 Eu^{2+} 有可能由镜面层进入尖晶石层, 从而导致蓝光发射减弱和出现发射波长红移现象。为此, 我们提出了掺杂 Mg^{2+} 来取代BAM中的部分 Al^{3+} , 实现一种低化合价的阳离子(Mg^{2+})取代了高化合价阳离子(Al^{3+})现象, 尖晶石层产生填隙阳离子, 使得尖晶石结构变得紧凑, 从而实现在高温焙烧过程中阻止 Eu^{2+} 从镜面层向尖晶石的迁移, 从而阻止BAM样品的热衰减效应。实验发现: 当掺杂附加 Mg^{2+} 为0.05mol, BAM显示了较好的热稳定性。在 550°C 的高温下焙烧1小时后, 掺杂的样品的发光强度下降至高温焙烧前的88%, 而没有掺杂的样品的发光强度则降至焙烧前的76%。

3. $\text{M}_{3-x}\text{SiO}_5: x\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 和 $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 红色荧光粉研究

(1) $\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) 系列中, $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射效果最好。这主要是因为 Ba^{2+} 相比 $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$, 其晶格更接近 Eu^{3+} , 从而 Eu^{3+} 较容易取代 Ba^{2+} 形成 $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_7: 0.1\text{Eu}^{3+}$ 形式的杂质结晶, 从而导致其激发和发射效果最好。其四个发射峰分别为 591nm, 613nm, 653nm, 703nm 左右, 它们分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_k$ ($k=0, 1, 2, 3, 4$) 跃迁。四种样品中, 由于 Eu^{3+} 所占据的格位不存在反演对称中心, 并且电荷迁移跃迁处于低能位, 所以样品的最强发射峰为 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的 613nm 的红光发射。对于 $\text{Ba}_{3-x}\text{Si}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{3+}$ 系列红光荧光粉, 当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.1mol 时, 激发和发射效果都是最佳的, 继续增加 Eu^{3+} 的掺杂浓度反而会使得激发和发射效果降低。这是因为当 Eu^{3+} 达到饱和后, 即其不能进一步取代更多的碱土金属离子的位置, 当更多的 Eu^{3+} 进入基质晶格后, 由于 Eu^{3+} 之间的相互影响, 将对基质的晶格结构造成影响, 从而影响晶格中基质与 Eu^{3+} 的能量传递和能级跃迁, 降低吸收和发光效果。

(2) $\text{Ca}(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 系列红色荧光粉存在 395nm 和 464nm 两个激发峰, 它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 两个跃迁, 并且当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 样品具有最佳的激发效果。因为 La^{3+} 的半径 (0.116nm) 要大于 Eu^{3+} 的半径 (0.106nm), 随着 Eu^{3+} 的掺杂浓度的增加, 样品的晶格常数将变小, 从而导致能量传递效率发生变化, 当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.5mol 时, 样品中能量传递效率达到最佳, 而当 Eu^{3+} 的掺杂浓度继续增加时, 晶格常数继续变小导致吸收效果变差。发射光谱中包含了 Eu^{3+} 的四个发射峰, 分别对应峰值波长为 591nm, 613nm, 655nm 和 700nm。它们分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 的能级跃迁。其中 591nm 的峰值波长源于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (583nm) 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (592nm) 两种跃迁的叠加。发光强度最强的峰为 613nm 的红光, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的能级跃迁。当 Eu^{3+} 的掺

杂浓度为 0.5mol 时, 其发光强度达到最大。

4. $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 单基质硅酸盐白光荧光粉

对于 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 系列白光荧光粉, 当 Al^{3+} 的掺杂浓度为 0.3mol 时, 样品具有最佳的发射效果, 是一个从 400nm-650nm 的宽波段发射, 包含三个峰值波长分别为: 623nm, 501nm 和 438 nm。其中 438nm 和 501nm 的发射源于在晶格中取代了 Ba (II) 和 Ba (I) 的两种 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的能级跃迁。623nm 的发射源于 Eu^{2+} 将一部分能量转移到 Mn^{2+} , Mn^{2+} 的产生 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 的能级跃迁。 Al^{3+} 的掺杂能够调节样品发射蓝光 (438nm) 和绿光 (501nm) 的相对强度, 当 Al^{3+} 掺杂替代部分 Si^{4+} 时, 会导致局部的负电荷产生, 并且由于晶格中 Ba (I)-O 的键长为 0.25nm, Ba (II)-O 的键长为 0.1nm, Ba (III)-O 的键长为 0.105nm, 因此 Al^{3+} 会比较靠近 Ba (II) 和 Ba (III) 的位置, 从而导致 Ba (II) 和 Ba (III) 附近的电子云密度超过 Ba (I) 附近的电子云, 就会使得 Eu^{2+} 占据 Ba (II) 和 Ba (III) 的几率减少, 从而导致蓝光发射减弱, 绿光发射增强。 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度都为 0.1mol 时, 样品的发光强度最大, 当 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度超过 0.15mol 时, 发生了浓度淬灭现象。将样品分别与 380nm 芯片进行封装, 得到了显色指数为 86 的白光 LED。

5. 今后工作的展望

通过本次研究工作, 得到了一系列的高显色性白光LED用的荧光粉, 如 Ba^{2+} 共掺 $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ 和 M 共掺 $Sr_3SiO_5: Eu^{2+}$ ($M=Ba, Mg, Ca$) 硅酸盐黄色荧光粉, $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$ 蓝色荧光粉, $M_{3-x}SiO_5: xEu^{3+}$ ($M=Mg, Ca, Ba, Sr$) 和 $Ca(La_{1-x}Eu_x)_2Si_3O_{13}$ 红色荧光粉和 $Ba_{2-x}Mg_{1-y}Si_{2-z}Al_2O_7: xEu^{2+}, yMn^{2+}$ 单基质硅酸盐白光荧光粉。这些荧光粉封装成白光LED后, 其显色指数都达到和超过了85, 符合照明级别的白光LED的显色指数要求。因此, 较好地完成了本次论文的工作。但是, 从封装后的光效可以看出, 这些白光LED的光效还有进一步提高的可能。因此, 我的下一步研究工作是在这些高显色白光LED荧光粉的基础之上, 继续提高其光效, 主要从以下几个方面着手: (1) 进一步改善荧光粉组分, 提高荧光粉的量子效率; (2) 进一步开展纳米荧光粉的研究, 将荧光粉的粒度降至纳米级别, 以期提高封装后白光的光效; (3) 进一步提高LED的封装水平, 来提高LED的取光效率, 从而提高LED的光效; (4) 开展量子点与荧光粉混合掺杂白光LED的研究, 充分利用量子点的发射光谱随尺寸的可调性来补充所需的光谱成分 (如红光等) 来提高白光LED的显色性和光效。

参考文献

- [1] 黄尚廉. 发展节能环保固态照明光源研究[J]. 重庆大学学报, 2005, 11(3): 1-2
- [2] 张国义, 陈志忠. 固体照明光源的基石—氮化镓基白光发光二极管[J]. 物理学和高新技术, 2004, 33(11): 833-842
- [3] <http://info.ebdoor.com/ProductReports/37466.aspx>
- [4] 徐时清, 金尚忠等. 固体照明光源—白光LED的研究进展[J]. 中国计量学院学报, 2006, 17(3): 188-191
- [5] <http://www.tckx.org/tckx/kqzs/007.htm>
- [6] 高光义. 照明光源的发展动态[J]. 建筑电气, 2008, 27(8): 26-29
- [7] 朱培武, 郑培, 蒋建平. 紧凑型荧光灯能源之星标准最新进展[J]. 照明工程学报, 2008, 29(3): 57-60
- [8] 王彦. 2007年国外照明电器新进展[J]. 中国照明电器, 2008, 8: 33-37
- [9] 王其. 未来10年的照明[J]. 中国照明电器, 2008, 9: 35-38
- [10] <http://www.asklight.com/article/Folder3/20070103/6738.Html>
- [11] <http://www.asklight.com/article/Folder3/20070103/6670.Html>
- [12] <http://ledlights.net.cn/zhishi/quedian.html>
- [13] 徐叙镕. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 83-84
- [14] J. Nishizawa, K. Itoh, Y. Okuno, et al. LPE-AlGaAs and red LED (candela class) [J]. J. Appl. Phys., 1985, 57: 2210-2214
- [15] S. Nakamura. The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes [J]. Science, 1998, 281(5379): 956-961
- [16] S. Nakamura, D. Pearton, G. Fasol. The Blue Laser Diode: the complete story, 2nd ed. Springer Press
- [17] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. Candela-class high brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue light emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(13): 1687-1689
- [18] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, et al. High power InGaN single-quantum well-structure blue and violet light emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(13): 1868-1870

- [19] H. Sugawara, K. Itaya, H. Nozaki, et al. High brightness InGaAlP green light emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 61(15):1775-1777
- [20] K. H. Huang, J. G. Yu, C. P. Kuo, et al. Twofold efficiency improvement in high performance AlGa InP light emitting diodes in the 555 ~ 620nm spectral region using a thick GaP window layer [J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 61(9):1045-1047
- [21] 蒋大鹏, 赵成久, 侯凤勤等. 白光发光二极管的制备技术及主要特性[J]. 发光学报, 2003, 24(4): 385-390
- [22] 刘霖, 李万万, 孙康. 白光LED及其涂敷用荧光粉的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 611-615
- [23] Th. Gessmann, E. F. Schubert. High-efficiency AlGaInP light-emitting diodes for solid-state lighting applications [J]. J. Appl. Phys. 2004, 95(5):2203-2216
- [24] 肖志国, 石春山, 罗昔贤. 半导体照明用发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 3-22
- [25] 刘行仁, 薛胜薛, 黄德森. 白光LED现状和问题[J]. 光源与照明, 2003 (3): 4-8.
- [26] 刘木清. LED在普通照明中的应用前景分析[M]. 中国半导体照明产业发展年鉴, 2006: 268-273
- [27] 刘行仁, 韩建伟, 吴虹. 固态照明光源—白光发光二极管发展[R]. 中国长三角照明科技论坛, 2005: 201-210
- [28] 尹长安, 赵成久, 刘学彦等. 白光LED的最新进展[J]. 发光学报, 2000, 21(4): 380-382
- [29] 范玉钵. 加快发展我国半导体照明产业[M]. 中国半导体照明产业发展年鉴, 2006: 34-36
- [30] J. T. Hsu, W. K. Han, C. Chen, et al. Design of multi-chips LED module for lighting application [J]. Proc. SPIE, 2002, 4776: 26-33
- [31] 沈培宏. 白光LED 照明技术进展及产业和市场现状[J]. 灯与照明, 2006, 30(2): 46-52
- [32] 夏冠群. 新一代光源LED在汽车灯具中的应用研究[M]. 中国半导体照明产业发展年鉴, 2006: 262-267
- [33] 苏锵, 吴昊, 潘跃晓. 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
- [34] 崔元日, 潘苏予. 第四代照明光源—白光LED[J]. 灯与照明, 2004, 28(2): 31-34

- [35] 王锦燧. 大力推进我国半导体照明产业的发展[M]. 中国半导体照明产业发展年鉴, 2006: 28-30
- [36] 彭万华. 我国超高亮度及白光LED产业的现状与发展[J]. 激光与红外, 2005, 35(4): 223-227
- [37] 陈明祥等. 大功率白光LED封装设计与研究进展[J]. 半导体光电, 2006, 27(6): 653-657
- [38] L. Hong. Analysis of high-power packages for phosphor-based white-light-emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86, 243505-1-3
- [39] H. Kikuta, S. Hino, A. Maruyama. Estimation method for the light extraction efficiency of light-emitting elements with a rigorous grating diffraction theory[J]. J. Opt. Soc. Am. A, 2006, 23(5): 1207-1213
- [40] B. Riegler, R. Thomaier. Index-matching silicones enable high-brightness LED packaging [J]. LEDs Magazine, 2006: 19-21.
- [41] C. Cheng, C. Chu, etc. Highly Efficient GaN Vertical Light Emitting Diode on Metal Alloy Substrate from Near UV to Green Color for Solid State Lighting Application[J]. Proc. of SPIE, 2006, 6337: 633703-1-6
- [42] 钱可元, 胡飞, 吴慧颖, 等. 大功率白光LED封装技术研究[J]. 半导体光电, 2005, 26(2): 118-120.
- [43] A. W. Norris, M. Bahadur, M. Yoshitake, et al. Novel silicone materials for LED packaging[J]. Proc. SPIE, 2005, 5(941): 127-132
- [44] M. Arika, C. Beckerb, S. Weaverb, et al. Thermal management of LEDs: Package to system[J]. Proc. SPIE, 2004, 5187: 64-75.
- [45] T. Gessmann, E. F. Schubert, J. W. Graff, K. Streubel, and C. Karnutsch. Omnidirectional Reflective Contacts for Light-Emitting Diodes [J]. IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, 2003, 24(10): 683-685
- [46] <http://www.china-led.net/info/2009210/2009210102900.shtml>
- [47] 方志烈. 固态光源追赶荧光灯进展[J]. 现代显示, 2006, 61: 5-7
- [48] P. Deurenberg, C. Hoelen, J. van Meurs, J. Ansems. Achieving color point stability in RGB multi-chip LED modules using various color control loops[J]. Proc. of SPIE, 2005, 5941: 59410C

- [49] S. Muthu, F. J. P. Schuurmans and M. D. Pashley. Red, green and blue LEDs based white generation: issues and control[J]. Proc. of the 2002 IEEE Industry of Applications, 1, 2002: 327-333
- [50] J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. Nature, 1990, 347: 539-541
- [51] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai. Multilayer White-Light-Emitting Organic Electroluminescent Device[J], Science, 1995, 267: 1332-1334
- [52] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo. Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(6): 729-731
- [53] Z. Y. Xie, J. S. Huang, et al, et al. Organic multiple-quantum well white electroluminescent devices [J]. Synthetic Metals, 1999, 106: 71-74
- [54] Z. Y. Xie, J. S. Huang, et al. Tuning of chromaticity in organic multiple-quantum well white light emitting devices [J]. Synthetic Metals, 2000. 108: 81-84
- [55] X. ZHANG, Q. ZHU, et al. White Emitting Organic Thin Film Electroluminescent Devices Doped with Dye[J]. J. of Optoelectronics. Laser, 2001, 12(2): 112-115
- [56] S. Lamansky, P. Djurovich. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: Synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(18): 4304-4312
- [57] M. Mazzeo, J. Thompson, R. Blyth, et al. White light from blue: white emitting organic LEDs based on spin coated blends of blue-emitting molecules [J]. Physica E, 2002, 13: 1243-1246
- [58] 张中太, 张俊英. 无极光致发光材料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 89-100
- [59] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 56-62
- [60] P. Schlotter, R. Schmidt, J. Scheider. Luminescence conversion of blue light emitting diodes [J]. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 1997, 64(5): 417-418
- [61] P. Schlotter, J. Baur, Ch. Hielscher. Fabrication and characterization of GaN: InGaN: Al GaN double heterostructure LEDs and their application in

- luminescence conversion LEDs [J]. *Material Science and Engineering*, 1999, B59 (1): 390-394
- [62] Y. Kang, I. Lenggoro. YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, 35(5):789-798
- [63] E. Zych, C. Brecher. Temperature dependence of host-associated luminescence from YAG transparent ceramic material[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 90, 3: 89-99
- [64] L. Qiang, G. Lian, Y. Dongsheng. The crystal structure and spectra of nano-scale YAG : Ce³⁺ [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2000, 64 (1): 41-44
- [65] 刘如熹等. 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
- [66] Z. Yong, L. Jun, Y. Min, et al. Synthesis-dependent luminescence properties of Y₃Al₅O₁₂ : Re³⁺ (Re=Ce, Sm, Tb) phosphors [J]. *Mater. Lett.*, 2002, 56: 628-636
- [67] 姚光庆, 冯艳娥, 段洁菲等. 氯化镓发光二极管蓝光转换材料的合成和发光性质 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(3): 226-229
- [68] 李永绣, 闵宇霖, 周雪珍, 游效曾. 有机-无机杂化凝胶法合成 YAG: Ce³⁺ 荧光粉的包膜及其稳定性 [J]. *无机化学学报*, 2003, 19(11): 1169-1174
- [69] W. A. Hollerman, S. W. Allison, S. M. Goedeke, et al. Comparison of fluorescence properties for single crystal and polycrystalline YAG:Ce [J]. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*. 2003, 50(4): 754-757
- [70] Y. X. PAN, M. M. WU, Q. SU. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG: Ce phosphor [J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, B 106: 251-256
- [71] S. Zhang, W. Zhuang, C. Zhao, et al. Study on (Y, Gd) ₃ (Al, Ga) ₅ O₁₂ : Ce³⁺ phosphor [J]. *J. Rare Earth*, 2004, 22(1): 118-121
- [72] Y. X. PAN, M. M. WU, Q. SU. Tailored photoluminescence of YAG: Ce phosphor through various methods [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65: 845-850
- [73] 刘洁, 孙家跃, 石春山. 与 LED 匹配的白光发射荧光体的研究进展 [J]. *化学通报*, 2005(6): 417 - 424

- [74] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 36-69.
- [75] Y. S. Lin, R. S. Liu, B. M. Cheng, et al. Investigation of the luminescent properties of Tb^{3+} -substituted YAG:Ce, Gd phosphors [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152 (6): J41-J45
- [76] 戚发鑫, 王海波等. 喷雾热解法制备球形YAG:Ce³⁺荧光粉研究[J]. 中国稀土学报. 2005, 23 (5): 568-571
- [77] Y. Zhu, N. Narendran, Y. Gu. Investigation of the Optical Properties of YAG:Ce Phosphor[J]. Proc. of SPIE, 2006, 6337: 63370S
- [78] 孔丽. Pr³⁺或Sm³⁺掺杂YAG:Ce的发光特性及其荧光寿命[J]. 发光学报, 2007, 28 (3): 393-395
- [79] 陈静波, 王晶. YAG:Ce³⁺荧光粉对白光LED衰减的影响[J]. 光电子·激光, 2008, 19 (4): 453-455
- [80] L. B. Thomas. Fluorescence of Eu²⁺ activated phase in binary alkaline earth orthosilicate systems [J]. J Electrochem Soc, 1968, 115(11): 1181-1183
- [81] G. Blasse, W. L. Wanmaker, J. W. Tervrugt, et al. Fluorescence of Eu²⁺-activated silicates [J]. Philips Res Repts, 1968, 23: 189-200
- [82] 胡运生, 庄卫东等. 半导体照明用荧光粉的研究进展[J]. 新材料产业, 2008, 5: 50-54
- [83] J. Park, M. Lim, C. Kim, et al. White light-emitting diodes of GaN-based Sr₂SiO₄:Eu and the luminescent properties [J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 683-685
- [84] J. Park, K. Choi, J. Yeon, S. Lee, and C. Kim. Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a Ba²⁺ codoped Sr₃SiO₅:Eu phosphor [J]. Applied Physics Letters. 2006, 88: 043511d
- [85] J. S. Kim, J. Y. Kang, P. E. Jeon, et al. GaN-based white-light-emitting diodes fabricated with a mixture of Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺ and Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphors [J]. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 2004, 43 (3): 989-992
- [86] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, et al. Emission color variation of M₂SiO₄:Eu²⁺ (M=Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode [J]. Solid State Commun, 2005, 133: 187-190
- [87] H. Kang, Y. kang, K. Jung, et al. Eu-doped barium strontium silicate phosphor particles prepared from spray solution containing NH₄Cl flux by spray pyrolysis

- [J]. Mater Sci Eng, 2005, B 121: 81-85
- [88] 夏威, 雷明凯, 罗昔贤等. 宽激发带 $M_2MgSi_2O_7: Eu, Re$ ($M=Ca, Sr$) 发光材料[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 41-46
- [89] J. K. Park, C. H. Kim, et al. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(10): 1647-1649
- [90] J. K. Park, K. J. Choi, et al. Embodiment of the warm white light emitting diodes by using a Ba^{2+} codoped $Sr_3SiO_5: Eu$ phosphor [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(4): 043511
- [91] H. Jang, D. Jeon. Yellow-emitting $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes [J]. Applied Physics Letters. 2007, 90: 041906
- [92] 王细凤. 发光二极管用荧光粉 $Sr_{2-x}Ba_xSiO_4: Eu$ 的制备、发光性能及应用 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1119-1123
- [93] R. Muller-Mach, G. O. Mueller. High-power phosphor-converted light-emitting diodes based on III-Nitrides [J]. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2002, 8(2): 339-345
- [94] R. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro, et al. A Simple, Efficient Synthetic Route to $Sr_2Si_5N_8: Eu^{2+}$ -Based Red Phosphors for White Light-Emitting Diodes, Chem. Mater., 2006, 18(23): 5578-5583
- [95] Y. Huh, J. Shim, Y. Kim, et al. Optical Properties of Three-Band White Light Emitting Diodes. J. Electrochem. Soc., 2003, 150(2): H57-H60
- [96] C. Yang, C. Lin, Y. Chen, Y. Wu, and S. Chuang. Highly stable three-band white light from an InGaN-based blue light emitting diode chip precoated with (oxy) nitride green/red phosphors. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 123503-1-3
- [97] J. L. Wu, G. Gundiah, A. K. Cheetham, Structure property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting. Chem. Phys. Lett., 2007, 441: 250-254.
- [98] K. Jung, Y. Kang. Preparation of $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu$ blue phosphor by flame-assisted spray pyrolysis: photoluminescence properties of powder and film under VUV excitation. Materials Letters. 2004, 58(16): 2161-2165
- [99] S. Neeraj, N. Kijima, A. K. Cheetham. Novel red phosphors for solid-state

lighting: the system $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$: Eu^{3+} ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$), *Chem Phys. Lett.*, 2004, 387: 2-6

[100] A. A. Setlur, H. A. Comanzo, A. M. Srivastava, W. W. Beers. Spectroscopic evaluation of a white light phosphor for UV-LEDs- $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$: Eu^{3+} . *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152: H205-H207

[101] X. Zeng, S. Im, S. Jang, et al. Luminescent properties of $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$: Bi^{3+} , RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) phosphor under VUV /UV excitation [J]. *J. Lumin.*, 2006, 121(1):126-129

[102] J. Bae, B. Yi, J. Kim. Luminescence characteristics of pulsed-laser-ablated $\text{Y}_{1.35}\text{Gd}_{0.65}\text{O}_3$: Eu^{3+} thin film phosphors [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(4): 043513-1-5

[103] P. Dorenbos. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds [J]. *J. Lumin.*, 2005, 111(122): 89-104

[104] 孙晓园, 张家骅. Sr_2SiO_7 : Eu^{2+} 荧光粉的发光性质及在白光二极管中的应用 [J]. *光电子·激光*, 2008, 19(11): 1482-1485

[105] K. Takashi. Site-selective fluorescence spectroscopy of Eu^{3+} and Sm^{2+} ions in glass [J]. *J. Lumin.*, 2002, 100(124): 73-88.

[106] H. Song, B. Chen, H. Peng, et al. Light-induced change of charge transfer band in nanocrystalline Y_2O_3 : Eu^{3+} [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(10): 1776-1778

[107] Y. S. Hu, W. D. Zhuang, H. Q. Ye, et al. Preparation and luminescent properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}$: Eu^{2+} red-emitting phosphor for white LED [J]. *J. Lumin.* 2005, 111(3): 139-145

[108] Y. S. Hu, W. D. Zhuang, H. Q. Ye, et al. A novel red phosphor for white light emitting diodes [J]. *Alloys. Compd.*, 2005, 390: 226-229

[109] X. H. Chuai, H. J. Zhang, F. Sh. Li, K. Ch. Chou. The luminescence of Eu^{3+} ion in $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. *Optical Materials*, 2004, 25: 301 - 305

[110] Lai Huasheng, Chen Baojiu, Xu Wu, et al. Fine particles $(\text{Y}, \text{Gd})\text{P}_2\text{V}_{1-x}\text{O}_7$: Eu^{3+} phosphor for PDP prepared by co-precipitation reaction [J]. *Mater. Lett.*, 2006, 60(11): 1341-1343

[111] H. Feng, Y. Chen, F. Tang, et al. Synthesis and characterization of monodispersed $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$: Eu^{3+} core-shell submicrospheres [J]. *Mater. Lett.*,

2006, 60: 737-740.

[112] R. Le Toquin, A.K. Cheetham. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 423: 352-356.

[113] A.A. Setlur, W.J. Heward, Y. Gao, A.M. Srivastava, R.G. Chandran, M.V. Shankar. Crystal Chemistry and Luminescence of Ce³⁺-Doped Lu₂CaMg₂(Si, Ge)₃O₁₂ and Its Use in LED Based Lighting. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 3314-3322

[114] X. Luo, W. Cao, M. Xing. Preparation of Nano Y₂O₃:Eu Phosphor by Ethanol Assisted Combustion Synthesis Method[J]. *Journal of Rare Earths*. 2006, 24 (1): 20-24

[115] 井艳军等. 适用于白光LED的红色荧光粉的研究进展[J]. *稀土信息*, 2007, 276 (3): 9-11

[116] 李旭, 杨勇, 杨志平等. Eu³⁺激活的La₂Mo₂O₉红色荧光粉的制备与性能[J]. *发光学报*, 2008, 29 (1): 93-96

[117] R. Xie, N. Hirosaki, et al. 2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride/nitride phosphors[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 191101

[118] N. Kimura, K. Sakuma, S. Hirafune, etc. Extra high color rendering white light-emitting diode lamps using oxynitride and nitride phosphors excited by blue light-emitting diode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 051109: 051109

[119] 罗昔贤. 含硅氮/氧化物基质白光发光二极管发光材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36 (9): 1335-1342

[120] 杨志平, 韩勇, 李旭等. 一种新型的白光LED用红色荧光粉SrMoO₄:Eu³⁺[J]. *河北工业大学成人教育学院学报*, 2006, 21 (2): 13-15

[121] 刘行仁, 张晓, 黄立辉等. A₃M₂G₃O₁₂石榴石体系中Cr³⁺离子的宽带发射光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 1999, 19 (4): 550-552

[122] T. Minami, T. Miyata, et al. High-Luminance Green Zn₂SiO₄-Mn Thin-film Electroluminescent Devices Using an Insulating BaTiO₃ Ceramic Sheet[J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 30 (1B), 1991, 15: L117-L119

[123] C.R. Ronda, T. Amrein. Evidence for exchange-induced luminescence in Zn₂SiO₄:Mn[J]. *J. Lumin.*, 1996, 69 (5): 245-248

[124] A. Morell, N. Elkhati. Green Phosphors for Large Plasma TV Screens[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (7): 2019-2022

- [125] 庄卫东. 半导体照明用稀土荧光粉[A]. 2004 年中国(上海)国际半导体照明论坛, 上海, 2004, 99-100
- [126] 史艳宁. Ba₂MgSi₂O₇:RE 荧光粉发光性能的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26 (5): 809-811
- [127] P. Yang, G. Yao, J. Lin. Energy transfer and PL of BaMgAl₁₀O₁₇ co-doped with Eu²⁺ and Mn²⁺ [J]. Opt. Mater., 2004, 26: 327
- [128] K. C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, K. H. Johnson, A scattered wave model of electronic structure of Eu²⁺ in BaMgAl₁₀O₁₇ and associated excitation processes. J. Lumin. 2002, 96: 95-105
- [129] K. S. Sohn, S. S. Kim, H. D. Park, Luminescence quenching in thermally-treated barium magnesium aluminate phosphor. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 1759-1761
- [130] T. Jüstel, H. Lade, W. Mayr, A. Meijerink, D. U. Wiechert. Thermoluminescence spectroscopy of Eu²⁺ and Mn²⁺ doped BaMgAl₁₀O₁₇. Journal of Lumin., 2003, 101 (3): 195-210
- [131] G. Bizarri, B. Moine, On BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor degradation mechanism: thermal treatment effects. J. Lumin. 2005, 113: 199-213
- [132] B. Moine, G. Bizarri. Degradation mechanism of phosphors by vacuum ultraviolet excitation. Opt. Mater. 2006, 28: 587-591
- [133] C. Liang, C. Zhang, Y. Dong, etc. Improving Thermal Stability of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu Phosphor. Journal of Rare Earths, 2006, 24 (1): 153-156
- [134] C. R. Ronda. Recent achievement in research on phosphors for lamps and display[J]. J. Lumin., 1997, 72 (6) 49-54.
- [135] C. H. Kim, I. E. Kwon, C. H. Park, et al. Phosphor for plasma display panels [J]. J. Alloys and Compounds, 2000, 311: 31-34.
- [136] 张继红. PDP 蓝色荧光粉研究现状与前景[J]. 材料导报, 2005, 19 (专辑IV): 131-136.
- [137] S. Zhang. Degradation mechanisms of the blue-emitting phosphor BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ under baking and VUV-irradiating treatments[J]. Journal of Luminescence, 2004, 106: 39-46
- [138] S. Ohio. Mechanism of Luminance decrease in BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor by

- Oxidation[J]. *J. Electrochem Soc.*, 2006, 145(11): 3903-3907
- [139] 周波. BaMgAl₁₀O₁₇: Eu (BAM) 蓝粉热劣化机理研究. 2000, 21(4): 345-348.
- [140] C. Deng. Luminescence of Ba_{x-0.05}MgAl₁₀O_{16+x}: Eu²⁺ with different Ba²⁺ content [J]. *Physica B*, 2004, 344: 470-476
- [141] 梁超. BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ 荧光粉包膜研究 [J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005, 35(5): 733-737
- [142] 鱼志坚. Sr, Ca 掺杂对铝酸盐蓝色荧光粉性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2001, 19(6): 590-593
- [143] Y. Hua. Luminescent properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphors modified with MgF₂ [J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 2374-2376
- [144] S. Zhang. Vacuum-ultraviolet/visible conversion phosphors for plasma display panels [J]. *IEEE T. Plasma Sci.*, 2006, 34(2): 294-304
- [145] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, etc. Synthesis and characterization of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu phosphors derived by sol-gel processing [J]. *Powder Technol.*, 2002, 126: 161-165
- [146] S. Park, S. Kang. Combustion synthesis of Eu²⁺-activated BaMgAl₁₀O₁₇ phosphor [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electro.*, 2003, 14: 223-228
- [147] 蒋庆全. 彩色 PDP 的发展前景 [J], 光电子技术, 2004, 45: 80-83
- [148] S. Kubota, and M. Shimada, Sr₃Al₁₀SiO₂₀: Eu²⁺ as a blue luminescent material for plasma displays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81: 2749-2751
- [150] 景晓燕, 郑传伟, 王君, 张密林. 化学共沉淀制备 PDP 荧光粉 BaAl₁₂O₁₉: Mn 研究 [J], 哈尔滨工程大学学报, 2003, 24: 229-232
- [151] 王育华. 张占辉, 都云昆. BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ 荧光粉的化学共沉淀法合成及其发光性质 [J], 功能材料, 2004, 35, 627-629
- [152] J. Y. Zhang, L. Zhang, Z. L. Tang, Z. T. Zhang, and T. M. Wang, Luminescent properties of (Ce_{0.67}Tb_{0.33})Mn_xMg_{1-x}Al₁₁O₁₉ phosphor in VUV region [J]. *Ceram. Int.*, 2003, 29: 583-586
- [153] 张世英, 李德意, 魏坤. 溶胶-凝胶法制备 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu 荧光粉的研究 [J]. 中国陶瓷工业, 2003, 10: 36-38
- [154] Y. C. Kang, H. S. Roh, H. D. Park, and S. B. Park, Optimization of VUV

characteristics and morphology of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor particles in spray pyrolysis[J]. *Ceram. Int.*, 2003, 29: 41-47

[155] D. Y. Lee, Y. C. Kang, H. D. Park, and S. K. Ryu, VUV characteristics of BaAl₁₂O₁₉: Mn²⁺ phosphor particles prepared from aluminum polycation solutions by spray pyrolysis[J]. *J. Alloys Compd.*, 2003, 353: 252-256

[156] 王晓娟, 张英堂, 马保科. 烧结时间对 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ 蓝色发光材料的影响[J]. *中国粉体技术*, 2008, 14 (4): 10-12

[157] A. Ellens, F. Zwaschka, F. Kummer, A. Meijerink, M. Raukas, and K. Mishra, Sm²⁺ in BAM: fluorescent probe for the number of luminescing sites of Eu²⁺ in BAM[J]. *J. Lumin.*, 2001, 93: 147-153

[158] I. Y. Jung, Y. Cho, S. G. Lee, S. H. Sohn, D. K. Kim, D. K. Lee, and Y. M. Kweon, Optical properties of the BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor coated with SiO₂ for a plasma display panel[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: 191908-1-3

[159] M. Gaudet, J. C. Camart, L. Buchaillet, and S. Arscott, Variation of absorption coefficient and determination of critical dose of SU-8 at 365nm[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 024107-1-024107-3

[160] I. Hirose, T. Honma, K. Kato, N. Kijima and Y. Shimomura. Oxidation of Doped Europium in BaMgAl₁₀O₁₇ by Annealing Studied by X-ray Absorption Fine Structure Measurements[J]. *Journal of the Society for Information Display*[J]. 2004, 12: 269-273

[161] J. Y. Zhang, Z. T. Zhang, Z. L. Tang, Y. Tao, and X. Long, Luminescent properties of the BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺, M³⁺ (M = Nd, Er) phosphor in the VUV region[J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 3005-3008

[162] H. Toyoshima, S. Watanabe, K. Ogasawara, H. Yoshida. First-principles calculations of 4f-5d optical absorption spectra in BaMgAl₁₀O₁₇: Eu[J]. *Journal of Luminescence*. 2007, 122: 104-106

[163] H. Jung, D. Lee, K. Jung et al. Fabrication of dense BaMgAl₁₀O₁₇: Eu phosphor particles by spray pyrolysis [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2005, 390: 189-193

[164] 赵连国, 徐志珍, 袁双龙, 杨云霞. 可控大小与形态的 (Sr_{0.70}Mg_{0.07}Ba_{0.10}Ca_{0.11}Eu_{0.02})₂(PO₄)₃Cl 荧光粉的研究[J]. *中国稀土学报*. 2004, 22 (3): 323-325

- [165] 陈哲, 谢鸿, 严有为. Ba/Mg比值对 $(\text{Ba}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 晶体结构和发光特性的影响[J]. 光学学报. 2007, 27(1): 111-115
- [166] Z. Chen, Y. Yan. Morphology control and VUV photoluminescence characteristics of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors. *Physica B*, 2007, 392: 1-6
- [167] H. Zhu, H. Yang, W. Fu, etc. The improvement of thermal stability of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ coated with MgO. *Materials Letters*. 2008, 62: 784-786
- [168] K. Kuoa, S. Leea, S. Chen, etc. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ blue phosphors with MgO coating and microwave irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008, 69: 446-450
- [169] 杨志平, 刘玉峰. Eu^{2+} 激活的 Ca_3SiO_5 绿色荧光粉的制备和发光特性研究[J]. 物理学报. 2006, 55(9): 4946-4950
- [170] 张国有, 赵晓霞, 孟庆裕, 王晓君. 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
- [171] J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(15): 2931-2933
- [172] J. S. Kim, P. E. Jeon, Y. H. Park, et al. White-light generation through ult raviolet-emitting diode and white-emitting phosphor[J]. *Appl Phys Lett.*, 2004, 85(17): 3696-3698
- [173] J. S. Kim, Y. H. Park, J. C. Choi, et al. Temperature-dependent emission spect rum of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for white-light-emitting diode[J]. *J Elect rochem Solid-State Lett*, 2005, 8(8): H65-H67
- [174] J. S. Kim, K. T. Lim, Y. Seok, et al. Full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors for white-light-emitting diodes[J]. *Sol. Stat. Commun.* 2005, 135(1): 21-24
- [175] J. S. Kim, A. K. Kwon, et al. Luminescent and thermal properties of full-color emitting $\text{X}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{X}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) phosphors for white LED[J]. *J. Lumin.*, 2007, 122: 583-586
- [176] 孙晓园, 张家骅, 张霞等. 新一代白光 LED 照明用一种适于近紫外光激发的单一白光荧光粉[J]. 发光学报. 2005, 26(3): 404-408
- [177] 杨志平, 刘玉峰, 李雪清. 用于白光LED的高亮度蓝白色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$

- 的发光性质[J]. 发光学报. 2006, 27(4): 629-632
- [178] 杨志平, 刘玉峰, 王利伟, 等. 用于白光LED的单一基质白光荧光粉 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的发光性质[J]. 物理学报. 2007, 56(1): 547-551
- [179] Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, et al. White light emitting diode by using $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor[J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 261113
- [180] W. J. YANG, L. Y. LUO, T. M. CHEN et al. Luminescence and Energy Transfer of Eu- and Mn-Coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a Potential Phosphor for White-Light UVLED[J]. Chem. Mater. 2005, 17: 3883-3888
- [181] W. J. YANG, T. M. CHEN. White-light generation and energy transfer in $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}, \text{Mn}$ phosphor for ultraviolet light-emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(10): 101903-101903-3
- [182] W. Y. Ho, J. .Seong, I. .Bin, J. .Young, L. Soo. Tunable full-color-emitting $\text{La}_{0.827}\text{Al}_{11.9}\text{O}_{19.09}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor for application to warm white-light-emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(23): 231909
- [183] 罗昔贤, 曹望和, 孙菲. 硅酸盐基质白光LED用宽激发带发光材料研究进展[J]. 科学通报, 2008, 53(9): 1010-1016
- [184] 张希艳, 卢利平等. 土发光材料[M], 国防工业出版社, 2005: 130-136
- [185] 余宪恩. 实用发光材料与光致发光机理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997, 89-161
- [186] 孙彦彬, 邱关明, 陈永杰等. 稀土发光材料的合成方法[J]. 稀土, 2003, 21(1): 43-48
- [187] 刘军, 康明, 孙蓉; 杨定明. 高温固相法制备 $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ 红色荧光粉[J]. 中国粉体技术, 200814(3): 28-31
- [188] 孙家跃, 夏志国, 杜海燕. 稀土红色长余辉发光材料研究进展[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(3): 257-265
- [189] 贺香红, 周全法, 余锡宾. Eu^{3+} 掺杂 Sr_2CeO_4 荧光体的制备、发光性能及能量传递[J]. 稀土, 2006, 27(4): 86-90
- [190] 余锡宾, 杨良准, 杨仕平等. $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ 长波紫外激发红光荧光体的合成及发光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 533-536
- [191] 康明, 卢忠远, 尹光福等. 氧化锌基红色稀土发光材料的制备研究[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 129-131

- [192] 肖方春,游宏亮. 稀土荧光粉预制品制备新工艺[J]. 中国稀土学报, 2002, 20: 40-41
- [193] T. M. PHAM, A. MORELL. Process optimization and characterization of the red no-mill phosphor $Y_2O_3S: Eu$ [J]. J. Electrochem Soc, 1991, 138: 1100-1103
- [194] D. K. WILLIAMS, B. BIHARI, M. T. BRIAN. Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic [J]. J Phys. Chem. B, 1998, 102(6): 916-920
- [195] 李强,高濂,严东生. 纳米 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 的荧光特性[J]. 无机材料学报, 1997, 12(2): 237-241
- [196] P. K. SHARMA, M. H. JILAVI, R. NASS, et al. Tailoring the particle size from μm -nm scale by using a surface modifier and their size effect on the fluorescence properties of europium doped yttria[J]. J Lumin., 1999, 82: 187-193
- [197] 张国春,傅佩珍,王国富等. $NaLa(BO_3)_3: Sm^{3+}$ 的合成及其光谱特征[J]. 发光学报, 2001, 22(3): 237-242
- [198] 袁曦明,许永胜,于江波等. 溶胶-凝胶法制备长余辉发光材料[J]. 稀土, 2002, 23(4): 33-38
- [199] J. Y. ZHANG, Z. T. ZHANG. Synthesis and characterization of $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$ phosphors derived by sol-gel processing[J]. Powder Technology, 2002, 126: 161-165
- [200] 蒋凯,余兴海. 溶胶-凝胶法制备小颗粒 $(Y, Gd)BO_3: Eu$ 及其表征[J]. 发光学报, 2004, 25(1): 55-61
- [201] 康明,谢克难,卢忠远等. 溶胶-凝胶法制备纳米级 $ZnO: Eu, Li$ 红色荧光材料[J]. 四川大学学报, 2005, 37(1): 65-68
- [202] 袁曦明,许永胜,于江波等. 溶胶-凝胶法制备纳米荧光粉 $Y_3Al_5O_{12}: Eu^{3+}$ 的初步研究[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2002, 27(4): 409-412
- [203] 何宜柱,雷廷权,张吉人. 溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 晶化过程的相变行为[J]. 兵器材料科学与工程, 1997, 20(4): 24-28
- [204] 祝理君,曾智江,史利军等. 溶胶-凝胶法制备 BAM 前驱体 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(1): 35-38
- [205] 于敏,林君,周永慧. 溶胶-凝胶法合成 Sr_2CeO_4 及其发光性能的研究[J]. 发光学报, 2003, 24(1): 91-94
- [206] C. Lu, W. Hsu, C. Huang, et al. Luminescence characteristics of europium ion

doped BaMgAl₁₀O₁₇ phosphors prepared via a Sol-Gel route employing polymerizing agents [J]. *Material Chemistry and Physics*, 2005, 90: 62-68

[207] 赖华生, 许武, 陈宝玖等. 共沉淀法制备 Y(P, V)O₄: Eu³⁺ 荧光粉及其真空紫外光谱特性研究[J]. *功能材料*, 2004, (增刊): 203-205

[208] 吴雪艳, 尤洪鹏, 曾小青等. 共沉淀法合成稀土正磷酸盐 (La, Gd)PO₄: RE³⁺ (RE=Eu, Tb) 及其真空紫外光谱特性[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24 (1): 1-4

[209] 李沅英, 戚濂, 崔俊锋等. 微波辐射法合成的 Y₂O₃:Eu 荧光体的定量相分析[J]. *稀土*, 1998, 19 (3): 18-21

[210] Y. B. Kholiam, S. B. Deshpande, P. K. Khanna, et al. Microwave-accelerated hydrothermal synthesis of blue white phosphor: Sr₂CeO₄ [J]. *Mater Lett*, 2004, 58 (20): 2521-2524

[211] 杨升红, 张小明, 张廷杰, 王克光, 朱玉斌. 微波法制备纳米 TiO₂ 粉末[J]. *稀有金属材料与工程*, 2000, 29 (5): 354-356

[212] 翟永清, 刘元红, 张少阳. 微波场作用下 La₂O₃:Eu 荧光粉的快速合成及其发光特性[J]. *发光学报*, 2006, 27 (6): 905-909

[213] 翟永清, 刘元红, 李常娥, 张越. 微波场作用下 Y₂O₃:Tb 绿色荧光粉的快速合成及其发光特性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36 (9): 1658-1661

[214] 兰国华, 张金朝, 宋鹍. 微波法制备 Gd₂O₃:Tb³⁺ 荧光粉[J]. *化工新型材料*, 2008, 36 (2): 36-38

[215] 徐叙瑑, 苏勉曾. *发光学与发光材料* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004 : 609-611

[216] 蔡少华, 党华, 李沅英等. 水热法合成 CaWO₄ 荧光体的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19 (5): 691-693

[217] W. Z. WANG, Y. T. QIAN, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline YVO₄:Eu³⁺ by solvothermal method [J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 121 (16): 4062-4066

[218] 赵春燕, 朱连杰, 冯守华. BaBeF₄: Sm³⁺ 的温和水热合成与光谱性质研究[J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19 (7): 1023-1025

[219] 于亚勤, 周誓红, 张思远. La_{1-x}Pr_xP₃O₁₄ 晶体的研究[J]. *人工晶体学报*, 2002, 31 (6): 529-532

[220] R. MORIMO, K. MATSUDA. Preparation of Zn₂SiO₄:Mn phosphors by alkoxide

- method[J]. *Material Research Bulletin*, 1989, 24(2):175-179
- [221] R. P. RAO. Tm^{3+} activated lanthanum phosphate: a blue PDP phosphor[J]. *Journal of Luminescence*, 2005, 113(34):271-278
- [222] 刘胜利, 王淑彬等. 燃烧法合成铝酸盐发光粉的研究[J]. *应用化学*, 1997, 14(1):21-23
- [223] K. S. HONG, R. S. MELTZER, et al. Spectral hole burning in crystalline Eu_2O_3 and Y_2O_3 ; Eu^{3+} nanoparticles[J]. *J. Lumin.*, 1998, 76&77:234-237
- [224] 邱关鸣, 耿秀娟, 陈永杰等. 纳米稀土发光材料的光学特性及软化学制备[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(20):109-114
- [225] T. KUTTY, R. JAGANNATHAN, R. P. RAO. Luminescence of Eu^{2+} in strontium aluminates prepared by the hydrothermal method[J]. *Material Research Bulletin*, 1990, 25(11):1355-1362
- [226] R. Jagannathan, R. P. Rao, T. Kutty. Eu^{2+} luminescence in MA_1B_0 , aluminoborates ($M=Ca, Sr, Ba$) [J]. *Material Research Bulletin*, 1992, 27(4):459-466
- [227] H. YANG, X. J. WANG, G. H. DUAN, et al. Luminescent properties of $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$ phosphors modified with MgF_2 [J]. *Materials Letters*, 2004, 58:2374-2376
- [228] 翟永清, 杨国忠, 周雪玲, 刘红梅. 甘氨酸燃烧法合成 Sr_2CeO_4 及其发光性质研究[J]. *材料科学与工艺*, 2008, 16(3):370-374
- [229] 李焱, 赵九蓬, 姜久兴等. 燃烧合成 $ZnFe_2O_4$ 的相转变与反应机制研究[J]. *材料科学与工艺*, 2004, 12(1):41-44
- [230] 米远祝, 刘应亮, 张静娴等. 燃烧法制备纳米晶氧化镍[J]. *化学研究与应用*, 2005, 17(1):81-82
- [231] 刘应亮, 冯德雄, 杨培慧等. $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$, RE (RE=稀土) 荧光体的燃烧法合成和发光性质[J]. *发光学报*, 2001, 22(1):16-19
- [232] 陈哲, 严有为. 溶液燃烧法与 Sol-Gel 法制备 BAM 荧光粉的光谱特性对比分析[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(11):2003-2006

作者简历及在学期间所取得的科研成果

(1) 作者简历

- 2002.7-至今 中国计量学院光学与电子科技学院 工作
2006.9-至今 浙江大学信息学院光电系 攻读博士学位
1999.9-2002.7 陕西师范大学 硕士
1995.9-1999.7 陕西师范大学 本科

(2) 攻读博士学位期间发表的学术论文和主持及参与的科研项目等

A. 攻读博士学位期间发表的学术论文

1. Shen Chang-yu, Feng Hua-jun, Xu Zhi-hai, Jin Shang-zhong. GaInN light-emitting diodes with omni directional reflector using nanoporous SnO₂ film. *Chinese Optics Letters*, 2008, 6(2): 152-153 (SCI, EI)
2. Changyu Shen, Yi Yang, Shongzhong Jin, Jiangzhou Ming, Hua jun Feng, Zhihai Xu. Ca (La_{1-x}Eu_x)₂Si₂O₇ red emitting phosphor for white light emitting diodes. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404: 1481-1484 (SCI)
3. C Shen, Y Yang, S Jin, H Feng. Synthesis and luminous characteristics of Ba₂MgSi_{2-x}Al_xO₇: 0.1Eu²⁺, 0.1Mn²⁺ phosphor for WLED, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, In Press, Available online, 2009, (SCI)
4. Changyu Shen, Yi Yang, Shangzhong Jin. Synthesis and Luminous Characteristics of Ba₂MgSiO₇: Eu²⁺ Phosphor. *Materials and Manufacturing Processes*, In Press, 2009 (SCI)
5. Changyu Shen, Yi Yang, Shangzhong Jin, Jiangzhou Ming. Luminous characteristics and thermal stability of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ phosphor for white light emitting diodes. *Physica B: Condensed Matter*, Revised Under Review, 2009
6. Changyu Shen, Yi Yang, Shangzhong Jin. M_{3-x}SiO₅: xEu³⁺ (M=Ba, Mg, Ca, Sr) red emitting phosphor for White Light Emitting Diodes. *Displays*, (Revised, under review)
7. Changyu Shen, Yi Yang, Shangzhong Jin, Jiangzhou Ming.

- Yellow-Orange-emitting Ba^{2+} co-doped $Sr_3SiO_5: Ce^{3+}, Li^+$ phosphor for white-light-emitting diodes. Optical Engineering, (Under review)
8. Chang-yu Shen, Hua-jun Feng, Zhi-hai Xu, and Shang-zhong Jin. Optical design in packaging and illuminating system of high power LED for projection system. *Proc. SPIE*, 2007, 6722: 672203 (EI)
 9. Changyu Shen, Yi Yang, Shangzhong Jin. Synthesis and Luminous Characteristics of $Ba_2SiO_3Cl_2: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ Phosphor for White LED. *Proc. SPIE*, 2007, 6828: 682815 (EI)
 10. Changyu Shen, Yi Yang, Shangzhong Jin, Jianzhou Ming. Synthesis and luminous characteristics of $Ba_3CaSi_{2-x}Al_xO_9: Eu, Mn$ Phosphor for White LED. *Proc. SPIE*, 2009, 7279: 727905 (EI)
 11. Changyu Shen, Shangzhong Jin. Illumination based on the Quantum dots OLED (QD-OLED). *第五届中国国际半导体照明论坛论文集(2008 深圳)*, 2008. 7
 12. 沈常宇. 量子点及其应用于 LED 研究进展. *2008 年全国 LED 显示技术应用及产业发展研讨会会议论文集(2008 杭州)*, 2008, 4
 13. 杨翼, 金尚忠, 沈常宇, 唐寅轩, 明江洲. 白光 LED 用碱土金属硅酸盐荧光粉的光谱性质, *发光学报*, 2008, 29 (5): 800-804,

B. 攻读博士学位期间主持和参与的项目

1. 单芯量子点白光 LED 研究开发, 浙江省科技厅项目, 2008-2010, 主持
2. 高显色白光 LED 用稀土掺杂荧光粉光谱研究, 浙江省优秀青年教师资助项目, 2008-2009, 主持
3. 光学系统像差的图像仿真, 中国计量学院开放基金, 2007-2008, 主持
4. 稀土掺杂高效, 高显色性 LED 用荧光粉的开发, 浙江省科技厅重大专项, 2005-2007, 参与 (排名第三)
5. 自由空间光通信研究, 浙江省科技厅项目, 2004-2006, 参与 (排名第三)

C. 攻读博士学位期间申请和获得的专利

1. 沈常宇, 金尚忠, 冯华君. 一种单芯量子点白光 LED 的发光装置, 公开号: CN101232070 (发明)

2. 沈常宇, 金尚忠, 彭德光, 林科, 周盛华, 古元华. 一种 InP-InAsP 纳米线 LED 及其制备方法, 公开号: CN101399306 (发明)
3. 沈常宇, 金尚忠, 彭德光, 董新永, 林科, 古元华. 一种量子点光纤超连续宽带白光光源, 公开号: CN101393299A (发明)
4. 沈常宇, 金尚忠. 一种模拟日光灯的 LED 照明装置, 授权号: ZL200820085192.0 (实用新型)
5. 沈常宇, 郭宝金, 金尚忠. 一种根据相位差比较的超声波测距装置, 授权号: ZL200820082885.4 (实用新型)
6. 沈常宇, 金尚忠, 冯华君. 单芯量子点白光 LED 的发光装置, 授权号: ZL200820082884.X (实用新型)
7. 金尚忠, 杨毅, 沈常宇. 一种用于 LED 的红光荧光粉及其制备方法, 公开号: 200810059535.0 (发明)
8. 金尚忠, 沈常宇. LED 平面发光板照明装置, 授权号: ZL200820085190.1 (实用新型)
9. 周俊、沈常宇等. 一种辅助阅读的 LED 照明装置, 公开号: 200820169450.3 (实用新型)
10. 彭德光, 沈常宇等. 一种大功率 LED 隧道灯照明装置, 申请号: 200910103056.9 (发明)
11. 彭德光, 沈常宇等. 一种大功率 LED 隧道灯, 申请号: 200920126099.4 (实用新型).
12. 金尚忠, 沈常宇. 大口径空气芯光子晶体光纤导光管照明装置, 公开号: CN101251239 (发明)

D. 攻读博士学位期间的获奖和荣誉

1. Photonics and OptoElectronics Meeting 2008, Best Student Paper Award, 2008

年

2. 中国计量学院首届教坛新秀奖, 2007 年

3. 中国计量学院教师教学优秀奖, 2006-2007 年度