

白光 LED 用全色荧光粉  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  的光谱性质\*李郎楷<sup>1</sup>, 陈永杰<sup>1</sup>, 肖林久<sup>1</sup>, 曹发斌<sup>1,2</sup>, 耿秀娟<sup>1</sup>

(1 沈阳化工大学辽宁省稀土化学及应用重点实验室, 沈阳 110142; 2 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要** 采用高温固相法首次合成了由  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共激活的硅酸镁钡  $\text{BaMgSiO}_4$  全色荧光粉。 $\text{BaMgSiO}_4$  的晶格结构中含有丰富的阳离子格位, 有六配位的 Ba(I)、九配位的 Ba(II) 和 Ba(III) 以及四配位的 Mg, 为  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  提供了不同环境的占据格位。光谱测试显示  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  的发射光谱中有 3 个发射峰, 分别是 440nm、510nm、620nm, 是合成白光较理想的三基色波带; 激发光谱呈宽波带, 在 300~420nm 之间均有较强的吸收, 能与紫光 InGaN 芯片匹配, 适用于白光 LED。

**关键词** 白光荧光粉  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  白光 LED

**中图分类号**: TQ422; TQ630.6

**文献标识码**: A

Luminescence Properties of the Full-colour Light Emitting Phosphor  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  for w-LEDLI Langkai<sup>1</sup>, CHEN Yongjie<sup>1</sup>, XIAO Linjiu<sup>1</sup>, CAO Fabin<sup>1,2</sup>, GENG Xiujuan<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Application of Liaoning Province, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142; 2 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004)

**Abstract** The  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  co-doped barium magnesium silicate  $\text{BaMgSiO}_4$  phosphors, which can emit a full-colour light, are synthesized by high temperature solid state reaction. In crystal structure of  $\text{BaMgSiO}_4$ , there are several cation sites containing 6-coordinated Ba(I), 9-coordinated Ba(II) and Ba(III) and 4-coordinated Mg, which can provide different sites to  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  to replace. The spectra measurement show that the phosphors  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  emit three colours light peaked at 440nm, 510nm and 620nm, which are better suitable wavelength for composing white light. The excitation spectra with broad wave band, having higher absorption between 300nm and 420nm, match with the UV-LED chips for white light emitting diode(w-LED).

**Key words** white-emitting phosphor,  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ , w-LED

## 0 引言

白光发光二极管(w-LED)是一种新型的固体发光材料, 由于其具有绿色环保、节能、寿命长、体积小、抗震性强等优点而受到广泛研究, 被称为第四代固体照明光源。20 世纪 90 年代生产了第一支白光 LED, 其合成白光方案是用蓝光芯片 GaN 激发涂覆在芯片表面的黄色荧光粉而发黄光, 通过的蓝光再与黄光复合成白光, 但因其缺少红光部分, 造成白光 LED 的显色指数较低。随着芯片技术的不断发展, 已从蓝光芯片发展到短波的紫光芯片, 为 LED 用荧光粉提供了更宽的激发波长。目前, 实现白光 LED 的主要方法除了上述的方案外, 还有紫光芯片激发三基色荧光粉发白光和紫光芯片激发单一基质全色荧光粉发白光方案。三基色合成的白光方案在荧光粉混合后往往存在相互间颜色吸收和配比调控问题, 使流明效率和色彩还原性受到较大影响<sup>[1]</sup>。而单一基质发白光荧光粉能够克服这些问题, 是 LED 实现白

光的理想方案, 逐渐引起了研究人员的关注, 也是今后白光 LED 用荧光粉的研究焦点。杨志平等<sup>[2,3]</sup>合成了单一基质  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  白光荧光粉和  $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  白光荧光粉; Chang C. K. 等<sup>[4]</sup>合成了  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6 : \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  白光荧光粉。本实验采用高温固相法首次合成了由  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  共激活的单一基质白光荧光粉  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ , 并讨论了其光谱性质。

## 1 实验

## 1.1 材料合成

采用高温固相法合成了  $\text{BaMgSiO}_4 : 0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$  样品。所用的原料有  $\text{BaCO}_3$ (AR)、 $\text{MgO}$ (AR)、 $\text{SiO}_2$ (AR)、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (4N)、 $\text{MnCO}_3$ (AR), 其中  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20%~40%, 摩尔分数, 下同)作为助熔剂。按照一定的化学计量比称取原料后, 放入玛瑙研钵中充分研细混均,

\* 沈阳市科技计划基金资助项目(10633070); 辽宁省科技厅基金资助项目(2006223004)

李郎楷: 男, 1985 年生, 硕士研究生, 研究方向为稀土发光材料; 陈永杰: 通讯作者, 女, 1963 年生, 博士, 教授, 主要从事稀土无机发光材料和功能性材料研究 E-mail: cyj200507@yahoo.com.cn

装入瓷舟,在 10% $H_2$ -90% $N_2$  还原气氛下于 1000~1100 $^{\circ}C$  煅烧 2~3h,自然冷却到室温取出,研细即得到样品。

### 1.2 晶体结构和光谱测试

采用 Bruker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪分析发光粉体晶体结构(Cu 靶,波长  $\lambda=0.15406nm$ ,管电压为 40kV,工作电流为 40mA)。采用日立公司的 F-4600 荧光分光光度计测试发光粉体的光谱(狭缝 2.5nm,工作电压 400V,扫描速度 1200nm/min)。采用杭州远方公司的 PMS-50(增强型)紫外-可见-近红外光谱分析系统测试光谱和色温、色坐标等参数(扫描步长 5nm,激发波长 365nm)。所有测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

图 2 为  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, 0.015Mn^{2+}$  的 XRD 图谱。通过与 XRD 数据库对比发现,本实验制备的  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, 0.015Mn^{2+}$  荧光粉除了有少量的  $BaCl_2$  晶相衍射峰外,其主要晶相与  $BaMgSiO_4$  (卡片号 PDF # 16-0573) 一致,即为六方晶系,空间点群为  $P6_3$ ,结构单元数  $Z=2$ 。

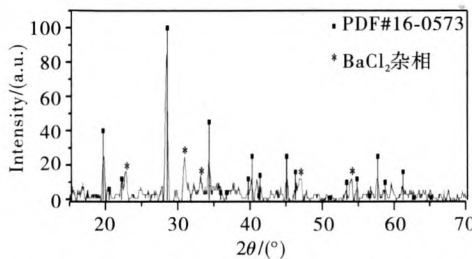


图 1  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, 0.015Mn^{2+}$  的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD pattern of  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, 0.015Mn^{2+}$

### 2.2 $BaMgSiO_4 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 的光谱性质

在  $BaMgSiO_4$  晶体结构中有丰富的阳离子格位, Ba 离子有 3 个配位环境,分别为六配位的 Ba(I)、九配位的 Ba(II) 和 Ba(III) 以及四配位的 Mg 离子<sup>[5]</sup>。为掺杂离子提供了多个占据格位,尤其是对周围环境敏感的  $Eu^{2+}$ ,不同格位的  $Eu^{2+}$  能够发射出不同波长的光,成为单一基质发白光的有利条件。 $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, 0.015Mn^{2+}$  的激发光谱(分别以 440nm、510nm、620nm 监测)如图 2 所示,其激发光谱呈带状,在 300~420nm 之间均有较强吸收,能够很好地与紫光芯片 InGaN(波长 340~420nm) 匹配。图 2 中用 440nm 和 620nm 监测时得到的激发光谱形状相似(图 2 中的曲线 1 和曲线 3),与 510nm 监测得到的光谱形状(曲线 2) 相比,存在明显的差别。曲线 1 和曲线 3 相似是由于  $Eu^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  之间存在能量传递引起的,而曲线 1 和曲线 2 的明显差别是由于  $Eu^{2+}$  在基质中存在不同发光中心引起的。

图 3 和图 4 分别为不同  $Mn^{2+}$  浓度的  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, xMn^{2+}$  荧光粉的激发和发射光谱。由图 3 和图 4 可以看出,  $Mn^{2+}$  掺杂对  $Eu^{2+}$  在  $BaMgSiO_4 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$  体系中的峰值位置影响较小,但是对  $Eu^{2+}$  的发光强度有明显的影响。其中,当  $x=0$  时,即单掺  $Eu^{2+}$  的  $BaMgSiO_4$  荧光粉,文献[6]

已报道了其发光性质。本实验制备的  $BaMgSiO_4 : Eu^{2+}$ , 其发射光谱的峰位约为 440nm 和 510nm, 归属于  $Eu^{2+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  特征发射峰,与文献[6]报道的发射光谱相似。而在  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}$  中掺杂  $Mn^{2+}$  时出现了 620nm 的红光发射峰,说明红色发射光可归因于  $Mn^{2+}$  的  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  跃迁发射,并且随  $Mn^{2+}$  含量的增加,红光强度逐渐增强,而  $Eu^{2+}$  的蓝色和绿色发射光的强度呈逐渐降低趋势;当  $Mn^{2+}$  浓度约为 3% 时,红光强度达到最大值;继续增大  $Mn^{2+}$  浓度,将出现浓度猝灭现象,发光强度减弱,如图 5 所示。

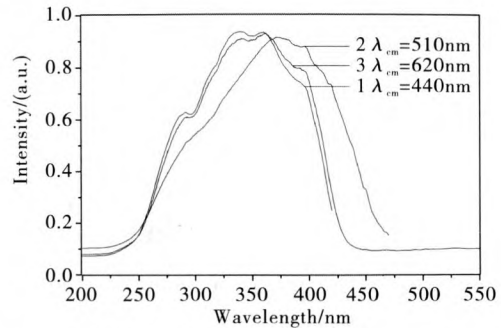


图 2  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, 0.015Mn^{2+}$  的激发光谱

Fig. 2 The excitation spectra of  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, 0.015Mn^{2+}$

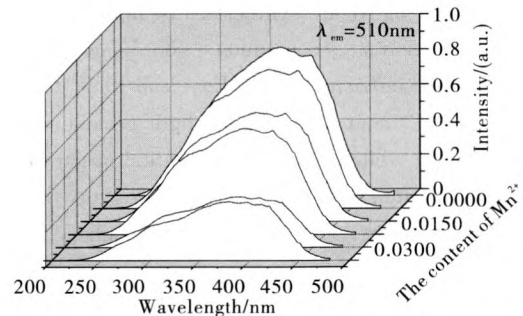


图 3  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, xMn^{2+}$  的激发光谱

Fig. 3 The excitation spectra of  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, xMn^{2+}$

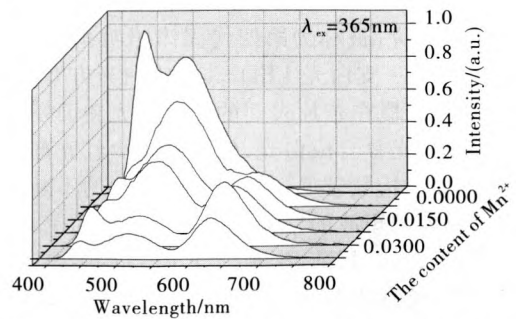


图 4  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, xMn^{2+}$  的发射光谱

Fig. 4 The emission spectra of  $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, xMn^{2+}$

在样品体系中,  $Mn^{2+}$  掺杂降低了  $Eu^{2+}$  的发光强度,主要原因是  $Eu^{2+}$  吸收的能量传递给了  $Mn^{2+}$ ,其能量传递的主要方式为共振传递,已有多篇文献报道了这种现象<sup>[2,3,7,8]</sup>。 $BaMgSiO_4 : 0.02Eu^{2+}, xMn^{2+}$  荧光粉的发射光包括了红绿蓝三色,波长分别为 440nm、510nm、620nm,可作为单一基质

白光 LED 用全色荧光粉。调节  $\text{Mn}^{2+}$  浓度可合成出不同色温的冷、暖白光色。本实验制备的样品固定  $\text{Eu}^{2+}$  浓度为 2%,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度为 1%~3.75%, 其对应色温可在 8001~2977K 之间调节, 对应色坐标为如图 6 所示的 1-5, 其中  $x=0.015, 0.0225, 0.03, 0.0375$  时的  $\text{BaMgSiO}_4 : 0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$  荧光粉的色坐标落在靠近白光区域。

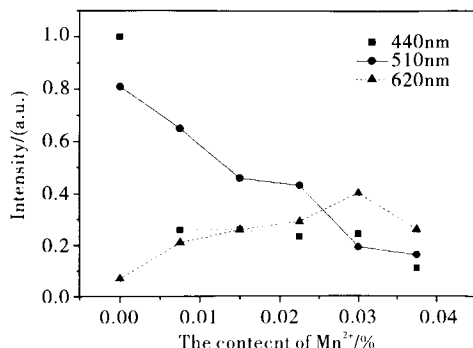


图 5 不同发射峰强度与  $\text{Mn}^{2+}$  浓度的关系

Fig. 5 The dependence of the emitting intensity on the  $\text{Mn}^{2+}$  content

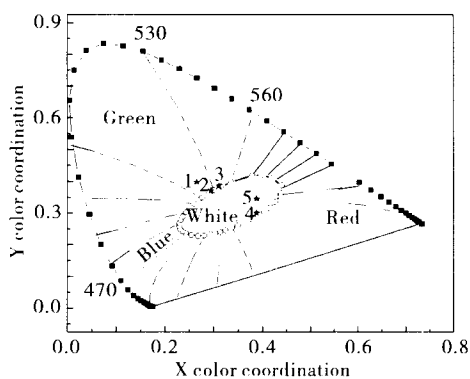


图 6  $\text{BaMgSiO}_4 : 0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$  中不同  $x$  的色坐标

Fig. 6 The colour coordinate of  $\text{BaMgSiO}_4 : 0.02\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$

### 3 结论

本实验首次合成了由  $\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$  共激活的  $\text{BaMgSiO}_4$  荧光粉, 其发射光包括红绿蓝三色, 波长分别为 440nm、510nm、620nm, 是合成白光较理想的波段, 其中 440nm 和 510nm 归属于  $\text{Eu}^{2+}$  占据不同 Ba 格位的特征发射, 620nm 为  $\text{Mn}^{2+}$  占据 Mg 格位的特征发射。样品的激发光谱呈宽谱带, 在 300~420nm 之间均有较强吸收, 与紫光芯片 InGaN 匹配。通过调节  $\text{Mn}^{2+}$  浓度可合成出不同色温和色坐标的白光。不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度对粉体光谱特性的影响以及提高粉体发

光效率需要今后进一步研究。

### 参考文献

- 1 Sun Xiaoyuan(孙晓园), Zhang Jiahua(张家骅), Zhang Xia(张霞), et al. A single white phosphor suitable for ultraviolet excitation applied to new generation white LED lighting (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]. Chinese J Lumin(发光学报), 2005, 26(3): 404
- 2 Yang Zhiping(杨志平), Liu Yufeng(刘玉峰), Wang Liwei(王利伟), et al. Luminescence properties of the single white emitting phosphor  $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  co-doped  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$  (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]. Acta Phys Sinica(物理学报), 2007, 56(1): 546
- 3 Yang Zhiping(杨志平), Liu Yufeng(刘玉峰), Xiong Zhijun(熊志军), et al. Luminescent properties of the single white emitting phosphor  $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_6 : (\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$  ( $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_6 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  单一基质白光荧光粉的发光性质). [J] J Chinese Ceram Soc(硅酸盐学报), 2006, 34(10): 1195
- 4 Chang C K, Chen T M.  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6 : \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ : A potential single-phased white-emitting borate phosphor for ultraviolet light-emitting diodes [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(8): 081902
- 5 Liu B, Barbier J. Structures of the stuffed tridymite derivatives,  $\text{BaMSiO}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$ ) [J]. J Solid State Chem, 1993, 102(1): 115
- 6 Poort S H M, Rdiñhoudt H M, Van der Kuip H O T, et al. Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row [J]. J Alloys Compd, 1996, 241(1-2): 75
- 7 Yao Guangqing(姚光庆), Zhang Liang(张亮), Su Mianzeng(苏勉曾). Photoluminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中的光致发光研究) [J]. Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 19(1): 1
- 8 Mao Zhiyong(毛智勇), Wang Dajian(王达健), Ma Liang(马亮), et al. Luminescence properties of  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  full-color phosphor excited by near-UV light(近紫外光激发的  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  全色荧光材料的发光性质研究) [J]. J Tianjin University(天津理工大学学报), 2008, 24(6): 9

(责任编辑 汪雁南)