

文章编号: 1000-7032(2008)06-0989-07

白光二极管用 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 基质发光材料的 溶胶雾化 微波烧成与光谱性质

李雪征¹, 王达健^{1, 2, 3*}, 顾铁成², 毛智勇³, 刘艳花³

(1. 天津理工大学 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津 300384

2. 天津光子材料与器件重点实验室, 天津 300384 3. 天津理工大学 材料物理研究所, 天津 300384)

摘要: 分别采用溶胶雾化 微波烧成工艺和高温固相法制备了用于白光发光二极管的 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu, Mn, Al}$ 发光粉。溶胶雾化 微波烧成两步法制备的样品物相纯度和结晶度都比较高, 具有中心位置 437, 500, 608 nm 的三色发射带。在 375 nm 紫外光激发下, 发光的色坐标为 $x=0.3253$, $y=0.2134$, 相关色温 7391 K, 可得到预期的白光发射。其中蓝、绿两个发射带分别来自于 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 和 Ba_2SiO_4 晶格中 Ba^{2+} 格位的替位原子 Eu^{2+} 的 5d-4f 跃迁, 红光发射带源于 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 中 Mn^{2+} 的 4T-6A 跃迁发射。红光的激发谱与蓝光的激发谱几乎重合, 可以确定在 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu, Mn, Al}$ 发光过程中存在着从蓝光发射中心到红光发射中心的能量传递。但是, 与通常的共振能量传递模型不同, 蓝光发射谱与红光激发谱之间并没有明显的光谱重叠。相比之下, 高温固相法样品没有观察到红光发射, 这一方面是由于生成的 Ba_2SiO_4 中杂相较多, 激发光很大一部分被 Ba_2SiO_4 晶格中的 Eu^{2+} 绿光发光中心吸收, 传递到 Mn^{2+} 红光发光中心的能量减少; 另一方面与固相法中 Mn^{2+} 在 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 晶格中掺杂困难有关。

关 键 词: $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu, Mn, Al}$ 发光粉; 微波烧成; 喷雾干燥; 能量传递; 白光二极管

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

为了获得性能优越的功能材料, 人们已经发展了一系列成分、结构、尺寸和形貌可控的陶瓷烧成技术。在这些方法中, 微波合成技术以其环保、节能等优点而得到快速应用, 其基本原理是微波与材料的相互作用在材料内部产生热量, 使材料各部分均匀加热而迅速升温, 并可骤冷以保持材料在高温下的晶体结构。原则上, 微波技术的快热快冷特点, 十分适合制备以点缺陷晶体结构为主的稀土发光材料。采用微波辐照或微波燃烧合成发光材料已有许多研究^[1-3], 直接采用微波高温烧成发光材料的研究目前还比较少^[4-5]。另一方面, 对含有微量掺杂离子的多组分稀土发光材料, 确保组分均匀是制备高性能产品的重要方面。作为解决成分均匀问题的可选方案, 溶胶 喷雾方法^[6-8]由于前驱物中多种粒子在纳米尺度上几乎

是均匀分布的, 对获得纯相产品极为有利, 近年来得到不断发展。作为一种备受关注的近紫外激发“单基质”白光二极管用荧光材料, $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu, Mn}$ 的相关研究报道一直很多^[9-13]。本文综合微波烧成技术和溶胶雾化技术的优点^[14], 通过与高温固相合成法对比, 重点研究溶胶雾化 热解两步法制备的白光二极管用发光材料 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu, Mn, Al}$ 典型样品, 分析其相组成、结晶度、光谱性能以及能量传递规律。

2 实 验

2.1 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.1}, \text{Al}_{0.1}$ 的复合溶胶雾化 微波合成

以分析纯的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、TEOS [$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$] 和稀硝酸为原料, 将 TEOS、无水乙醇、去离子水三者按 2: 2: 1 体积比

收稿日期: 2008-05-12 修订日期: 2008-07-11

基金项目: 天津市科委资助项目 (06YFJMJC0230Q, 06TJTJJC14602)

作者简介: 李雪征 (1979-), 女, 安徽人, 主要从事纳米发光材料及器件的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: dajian@tjut.edu.cn; Tel: (022) 60215386

混合,再用稀硝酸调节 pH 值为 2~4 在 60 ℃ 水浴中保温制得二氧化硅溶胶。按化学剂量比称取无机盐,先溶于适量去离子水中,再加入上述硅溶胶,得到固含量为 0.5 mol/L 的复合溶胶。在 SD-06 型喷雾干燥器(英国 LabPlant 公司,结构如图 1(a))中,设定载气温度 120 ℃,载气流量 300 L/min,溶胶流量 12 mL/min,经雾化干燥得到凝胶颗粒。然后装入石墨坩埚中,置于工业微波高温炉(SM-L0316V,长沙隆泰公司,结构如图 1(b))内,在还原气氛(N₂ 95% + H₂ 5%)中热处理 140 min,工作频率为 2.45 GHz,功率 300~3 000 W。得到的荧光颗粒样品,记为 SM(spray microwave)。

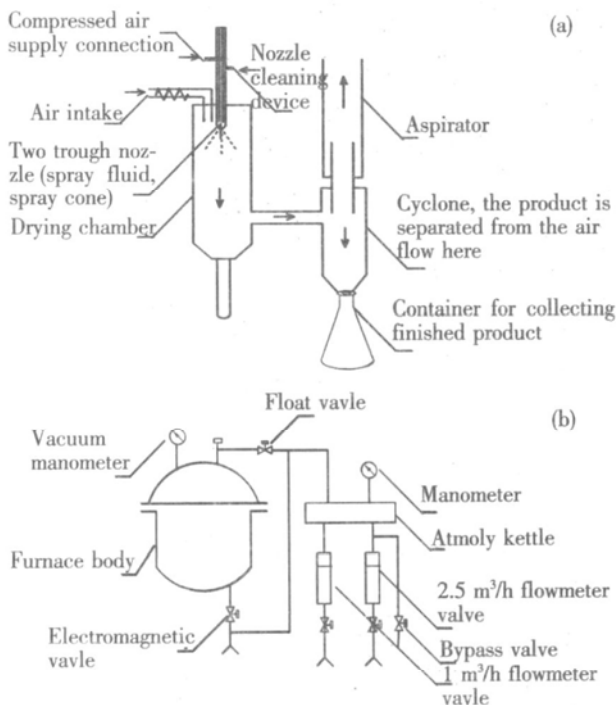


图 1 溶胶喷雾干燥器(a)和微波烧成实验炉(b)结构示意图

Fig 1 Schematic representations of sol spray dryer (a) and microwave experimental furnace (b).

在干凝胶的微波烧成过程中,并不是所有的组分在微波场中都会以同样的速率加热。在微波谐振腔中负载对微波能量的吸收取决于材料的介电损耗因子。微波烧成过程中的介电损耗 P 和加热速率 $(T - T_0)/t$ 可以用式(1)和(2)描述。

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} E^2 \cdot V \quad (1)$$

$$\frac{T - T_0}{t} = \frac{P}{MC_p} = \frac{0.566 \times 10^{-10} \epsilon''_{\text{eff}} f E^2}{\rho C_p} \quad (2)$$

式中 f 是微波场的频率,通常为 2.45 GHz。 ϵ_0 是真空介电常数; ϵ''_{eff} 是有效介电损耗,包括电偶极

损耗、界面损耗和交流电场中的电传导损耗,其值因材料而异; E 是谐振腔中的电场强度; V 是微波场中材料的体积; M 、 ρ 、 C_p 分别是材料的质量、密度和比热容。

根据式(2),介电损耗因子较小的干凝胶颗粒无法快速获得高温。实验中采用外套一层碳化硅高介电损耗材料的方法辅助加热,通过调节微波输入功率,达到指定烧成温度。

2.2 Ba₃MgSi₂O₈:Eu_{0.02}, Mn_{0.1}, Al₁ 的高温固相合成

按照化学剂量比称取分析纯的 BaCO₃、MgO、nm-SD₂、nm-Al₂O₃、Eu₂O₃ 和 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O,加入适量无水乙醇作为研磨助剂,在行星式球磨机中球磨 3 h。将研磨之后的物料干燥、搜集并送进管式炉中,在还原气氛(N₂ 95% + H₂ 5%)下烧灼 6 h(其中升温过程 3 h,保温过程 3 h)。样品研磨 1 h 后,标记为 SS(solid-state calcining)。

2.3 检测表征

在室温下,样品的 XRD 数据在日本 Rigaku D/max-PC/2500 型 X 射线衍射仪上获得,使用 Cu 靶 K α_1 射线($\lambda = 0.15406$ nm),150 kV,40 mA,步长(2θ)为 0.02°,扫描速度为 8°/min。荧光和磷光光谱在 Hitachi F-4500 型荧光分光光度计上测量。色坐标用 PR650 色度计测量。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

用上述两种方法得到的 Ba₃MgSi₂O₈:Eu_{0.02}, Mn_{0.1}, Al₁ 样品的 X 射线衍射分析如图 2 所示,其中图 2(a)和图 2(b)分别是 JCPDS 公布的 Ba₃MgSi₂O₈(10-0074)和 Ba₂SiO₄(26-0413)卡片的衍射谱线。

对照高温固相法得到的样品 SS(图 2(c))和溶胶雾化微波烧成样品 SM(图 2(d))可以发现,二者主相均为 Ba₃MgSi₂O₈,但同时混有 Ba₂SiO₄ 相。很明显,用溶胶雾化微波烧成法得到的样品中杂质相的含量比高温固相法样品要低。原料分布不均可能是引起高温固相样品 SS 中杂相比较多的主要原因:高温时固体原料颗粒之间的扩散和反应推动力受有效接触表面积的限制,这就需要提高反应温度和延长反应时间来完成。但是特定物相的晶体只会存在一个很小的温度范围内存在。

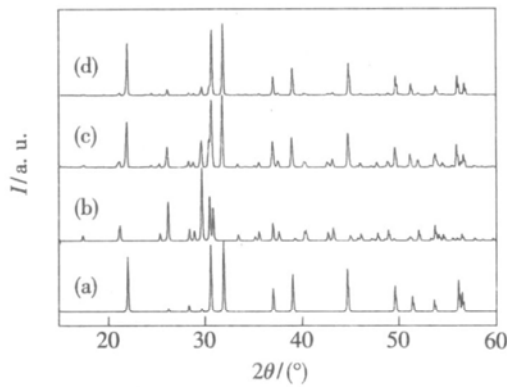


图 2 X射线衍射谱图 (a) $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (JCPDS100074); (b) Ba_2SD_4 (JCPDS 261403); (c) 高温固相样品 SS (d) 溶胶雾化-微波烧成样品 SM

Fig 2 XRD patterns of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (JCPDS100074) (a); Ba_2SD_4 (JCPDS 261403) (b); typical sample SS prepared by solid state sintering (c) and SM by sol spray-drying microwave sintering (d).

表 1 用微波合成法和高温固相法合成样品的晶粒大小计算结果

Table 1 Calculated crystalline size of samples synthesized by microwave sintering and solid state synthesis

10-0074		SS		SM	
2θ	hkl	FWHM	XS (nm)	FWHM	XS (nm)
21.928	111	0.164(0.003)	62.1(1.4)	0.120(0.002)	> 100
26.11		0.153(0.005)	70.1(2.2)	0.127(0.007)	> 100
28.217	102	0.136(0.010)	88.3(6.7)	0.106(0.013)	> 100
29.554	022	0.183(0.004)	53.5(1.3)	0.173(0.006)	58.4(2.2)
30.484		0.175(0.006)	57.4(2.1)	0.113(0.002)	> 100
31.819	130	0.138(0.002)	87.3(1.5)	0.104(0.001)	> 100
36.962	040	0.168(0.007)	61.8(2.5)	0.135(0.004)	91.9(2.8)
38.957	103	0.121(0.004)	> 100	0.108(0.002)	> 100
44.599	222	0.120(0.004)	> 100	0.107(0.002)	> 100
49.496	232	0.111(0.004)	> 100	0.108(0.002)	> 100
51.283	241	0.099(0.004)	> 100	0.108(0.003)	> 100
53.546	320	0.250(0.012)	38.8(2.0)	0.133(0.006)	> 100
56.027	034	0.117(0.011)	> 100	0.100(0.002)	> 100
56.402	312	0.105(0.004)	> 100	0.102(0.003)	> 100

我们采用平均值作为晶粒尺寸的量度, 以减少由于取向优势等因素对结论的影响。注意到表中根据谢乐公式计算的尺寸大多已经大于 100 nm, 超出了此公式的适用范围。然而, 以半峰全宽表示的衍射峰的细锐程度却仍然可以作为衡量结晶质量的参考量度。由高温固相法得到的样品 SS 的衍射峰平均半峰全宽为 $0.146^\circ \pm 0.011^\circ$, 由

当原料颗粒之间的反应所需的温度高于晶相形成所需的温度时, 这个矛盾就会使高温固相法难以制备纯相产品。而对于溶胶雾化-微波烧成工艺, 所有原料可以在纳米尺度上均匀混合, 用于克服颗粒表面能所需的能量很小, 烧结时原料在短时间之内就可以达到热力学平衡, 形成均一物相。

溶胶雾化法和高温固相合成两种方法获得的荧光颗粒在结晶度方面也存在差别。对 XRD 衍射图谱作全谱拟合 (样品 D 拟合精度 $R = 7.83\%$, 样品 C 拟合精度 $R = 8.65\%$) 之后, 利用谢乐公式 (3) 估算荧光材料的晶粒尺寸:

$$D = K \cdot \lambda / (\text{FWHM} \cdot \cos\theta) \quad (3)$$

其中 $K = 1$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, θ 是衍射峰所对应的衍射角 (单位: 弧度), FWHM 是衍射峰的半峰全宽, 计算结果 (XS) 列于表 1。

溶胶雾化-微波合成工艺制备的样品 SM 平均半峰全宽为 $0.117^\circ \pm 0.005^\circ$ 。可见由溶胶雾化-微波合成工艺制备的样品, 在结晶度方面要优于由高温固相法得到的样品。

3.2 光谱性能

尽管两个样品成分相同, 结晶度方面只是存在微小差别, 发光性质却有显著变化。图 3 所示

两种工艺制备的荧光粉在 375 nm 紫外光激发下的发射光谱中,溶胶雾化微波合成两步法制备的样品 (SM) 具有发射峰位在 437, 500, 608 nm 的蓝绿红三个发射带;高温固相法制备样品 (SS) 的发射谱中只观察到了蓝、绿两个发射带,峰位与 SM 样品的两峰相当。

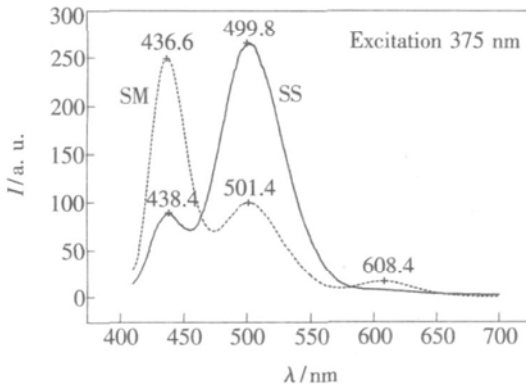


图 3 用溶胶雾化微波烧成法 (SM) 和固相法 (SS) 制备的 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.1}, \text{Al}_{0.1}$ 发光粉的发射谱

Fig 3 The photoluminescence spectra of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.1}, \text{Al}_{0.1}$ phosphors synthesized by sol spray microwave sintering (SM) and solid state synthesis (SS).

对样品 SM 和 SS 的 500 nm 附近的绿峰发射,我们已经查明^[10],在 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 中 500 nm 附近的发射来源于在伴生相 Ba_2SiO_4 晶格上替位 Eu^{2+} 的 $4f^5d_1 \rightarrow 4f^7$ 能级跃迁,并且两个发光粉的绿峰相对强度比为 1:2.75 这与 XRD 反映出的伴生 Ba_2SiO_4 相数量增减规律一致。随着 Ba_2SiO_4 物相数量的减少,500 nm 的绿光发射强度逐渐减弱甚至完全消失。Al 离子加入可以使溶胶喷雾法合成的样品中绿光发射稳定存在,即 Al 离子加入后 Ba_2SiO_4 的数量受 Al 离子调控。利用溶胶喷雾微波烧成工艺消除合成方法本身引入的杂相,即可使产物的物相组成严格受原料组分调控。这样,调节 Al 离子的数量可以改变绿光的发射强度,同样调节 $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的比例可以改变蓝红光的发射强度^[12]。

对样品 SM,三个发射峰对应的激发谱如图 4 所示。 Eu^{2+} 的 437 nm 蓝光发射和 Mn^{2+} 的 608 nm 红光发射^[11]对应的激发谱谱线形状基本一致,一般认为这是由 Jahn-Teller 效应导致的一个发光中心的双带发射(即 t_g 能级在晶体场中的进一步分裂),或者是两个发光中心其中一个的发射完全依赖于另一个的激活(即能量传递)。一

般地, Jahn-Teller 效应导致的双发射带之间的能量差不会达到 6000 cm^{-1} 以上,所以这里激发谱一致的现象应归因于 Mn^{2+} 的红光发射依赖于 Eu^{2+} 的激活,即 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递。从发射磷光谱看,608 nm 发射的荧光强度远远大于 437 nm 的发光强度,与图 3 中的光发射强度恰恰相反,可以认为红光发射的衰减速度远小于蓝光发射的衰减速度。一方面, Eu^{2+} 的 $4f^5d^1 \rightarrow 4f^7$ 能级跃迁中, $4f^7$ 电子组态的基态是八重态,而晶体场中 $4f^5d^1$ 电子组态是六重态与八重态的混合态,两者之间的跃迁是被跃迁选律半禁戒的,其发光时间短于完全禁戒的跃迁而长于完全允许的跃迁; Mn^{2+} 的 $4T_1-6A_1$ 跃迁则是 $3d^5$ 电子组态内的跃迁,是被跃迁选律严格禁戒的,因而其发光时间要长于 Eu^{2+} 的 $4f^5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁。另一方面,若发光过程中存在蓝光发射中心到红光发射中心的能量传递,在激发停止蓝光开始衰减的同时,红光发射中心仍有一部分基态原子在继续吸收蓝光发射中心的能量而跃迁到激发态。Kin 认为^[15],经氧空位到 Mn^{2+} 持续的能量传递使红光的发光时间延长到 0.75 s。综合上述两点,我们认为, Eu^{2+} 一方面通过本身的 $5d-4f$ 跃迁给出 437 nm 蓝光发射,另一方面通过能量传递(图 5 过程 A)激活 Mn^{2+} ,从而给出 Mn^{2+} 的 $4T_1 \rightarrow 6A_1$ 特征红光发射。

我们注意到,608 nm 荧光发射对应的激发谱中并没有在 437 nm 附近观察到激发峰,即没有观察到 Eu^{2+} 发射谱与 Mn^{2+} 激发谱的重合,这一点与已有文献报道的发生共振能量传递的典型光谱

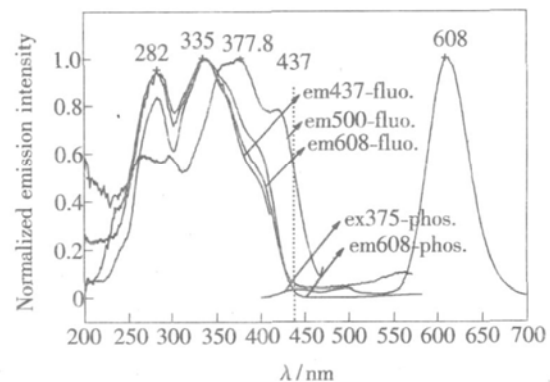


图 4 微波合成 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.1}, \text{Al}_{0.1}$ 样品 (SM) 的发光激发谱与磷光谱(时间延迟 0 s 扫描速度 240 nm/min)

Fig 4 Fluorescent excitation spectra and phosphorescent spectra of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.1}, \text{Al}_{0.1}$ (SM) (delay 0 s scan speed 240 nm/min).

特征^[11, 16, 17]不一致。共振能量传递模型中要求一个发光中心的发射谱与另一个发光中心的激发谱具有比较大的重叠积分, 但图 4 中 437 nm 的蓝光发射与红光激发谱之间的重叠部分几乎可以忽略。事实上, 在我们用 437 nm 蓝光激发荧光材料时, 也得不到可观测的红光发射。所以, 在这个能量传递过程中不涉及光子的产生与再吸收, 也不存在红光发射中心对蓝光发射的再吸收(图 5 中所示过程 B)。被激活的 Eu^{2+} 是通过另一种未知的途径(图 5 中所示过程 A)将能量传递给 Mn^{2+} 的, 传递过程或许与激子转移有关。

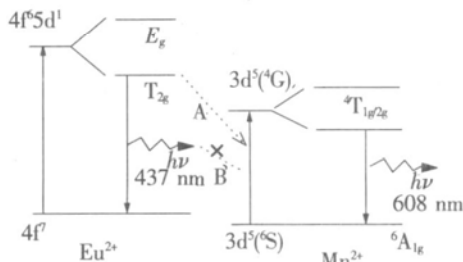


图 5 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 中的能级及其能量传递简图

Fig 5 Schematic energy levels and energy transfer in $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor

对固相烧成样品(SS), 红光发射的缺失可能与 Mn^{2+} 的掺杂不利有关。 Mn^{2+} 的半径为 0.080 nm, 比 Mg^{2+} (0.065 nm) 稍大而比 Ba^{2+} (0.137 nm) 小得多, 因此我们认为 Mn^{2+} 取代 Mg^{2+} 进入晶格, 而不是取代 Ba^{2+} ^[12]。这一点从 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 晶格的微结构也可以得出: Mg^{2+} 在晶体中占据的是 6 配位的格位, Mn^{2+} 在 6 配位八面体的晶体场中通常发射红光^[18], 而光谱中恰恰观察到了 608 nm 附近 Mn^{2+} 的特征发射。样品 SS 中 608 nm 红色发射带缺失而蓝色发射带仍然存在, 说明 Eu^{2+} 离子正常掺入了晶格, 而 Mn^{2+} 离子未能占据晶格中的相应位置。高温固相烧成工艺中原料的尺寸偏大, 形成新晶相所需克服的扩散和反应势垒较高, 导致 Mn^{2+} 离子难以均匀进入晶格, 尤其是在掺杂离子比晶格中被替代原子 Mg^{2+} 半径大的情况下, 这一过程就更为困难。

样品 SM 三个激发谱在 350 nm 附近激发效

率较高, 但考虑到 AlInGaN 芯片的电光量子转换效率在紫外区急剧下降的事实, 选取波长为 375 nm 的光源作为激发源, 可以均衡这两方面的考虑。在 375 nm 紫外光激发下, 溶胶雾化微波合成工艺制备样品的发射光的色坐标为 (0.325, 0.213, 4), 接近黑体轨迹线, 由 McCamy 公式^[19]计算的相关色温为 7391 K; 而由高温固相法制备样品由于 Mn^{2+} 离子未能掺入晶格导致红色光发射缺乏, 只呈现蓝绿色, 色坐标为 (0.221, 0.373, 0)。

根据上述分析, 高温固相法制备的荧光粉之所以缺乏红光发射, 一方面是由于生成的 Ba_2SiO_4 杂相较多, 吸收能较多的分布于该基质晶格的发光中心, 使 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 发光中心吸收能大为减少; 另一方面也要归因于制备方法本身存在的阳离子掺杂困难。

4 结 论

分别采用溶胶雾化微波烧成工艺与高温固相法制备了近紫外白光二极管用 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ 荧光粉, 研究了它的物相与结晶程度和光谱性能, 并探讨了发光过程中存在的能量传递机理。得到的主要结论有:

(1) 采用溶胶雾化微波烧成工艺能使组分分布更加均匀, 对于复杂化学计量比的 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$, 在获得 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 相的同时, 减少了 Ba_2SiO_4 生成相的数量; 微波烧成方法得到的荧光颗粒结晶度比高温固相法更高。

(2) 对 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$, 利用溶胶雾化微波烧成获得了发射峰位在 437, 500, 608 nm 的三带发光材料, 在 375 nm 近紫外激发下可得到预期的白光发射。

(3) 峰值为 437 nm 的蓝光来自于 Eu^{2+} 在 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 晶格 Ba 格位上的替位; 峰值在 500 nm 附近的绿光起源于 Eu^{2+} 在 Ba_2SiO_4 晶格中的替位; 峰值在 608 nm 的红光发射来自于 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 晶格中取代 Mg 格位 Mn^{2+} 的发射, 其发光中心的活化依赖于同一晶格内 Eu^{2+} 发光中心的能量传递。

参 考 文 献:

- [1] Du Haiyan, Li Gengshen, Sun Jiayue. Preparation of non-grinding long afterglow SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ material by microwave combustion method [J]. *J. Rare Earths*, 2007, **25**(1): 19-22
- [2] Fu Y. Preparation of Y₃Al₅O₁₂:Ce powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties [J]. *J. Alloys Comp.*, 2006, **414**(1-2): 181-185
- [3] Zhai Yongqing, Liu Yuanhong, Zhang Shaoyang. Synthesis of La₂O₂S:Eu phosphor by microwave radiation method and its luminescent properties [J]. *Chin. J. Lum. (发光学报)*, 2006, **27**(6): 905-909 (in Chinese).
- [4] Gomez I, Hernandez M, Aguilar J, et al. Comparative study of microwave and conventional processing of MgAl₂O₄-based materials [J]. *Ceram. Inter.*, 2004, **30**(6): 893-900
- [5] Tang Yongxin, Guo Hangping, Qin Qizong, et al. Photoluminescence of Sr₂CaO₄ phosphors prepared by microwave calcination and pulsed laser deposition [J]. *Solid State Commun.*, 2002, **121**(6-7): 351-356
- [6] Joffin N, Caillier B, Garcia A, et al. Phosphor powders elaborated by spray-pyrolysis. Characterizations and possible applications [J]. *Opt. Mater.*, 2006, **28**(6-7): 597-601
- [7] Shimamura Y, Kijima N. High-luminescence Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor synthesis by high temperature and alkalimetal ion-added spray pyrolysis [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(4): H86-H92
- [8] Jung K Y, Han K H, Kang Y C, et al. Preparation of CaMgSi₂O₆:Eu blue phosphor particles by spray pyrolysis and its VUV characteristics [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **98**(2-3): 330-336
- [9] Kim J S, Jeon P E, Park Y H, et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17): 3696-3698
- [10] Ma Liang, Wang Dajian, Zhang Hongmei, et al. The origin of 505 nm-peaked photoluminescence from Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor for white-light-emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2008, **11**(2): E1-E4
- [11] Kim J S, Lin K T, Jeong Y S, et al. Full-color Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Solid State Commun.*, 2005, **135**(1-2): 21-24
- [12] Wang Dajian, Wang Jilei, Li Lan, et al. Colour tuning of single host phosphors for white light by Al addition [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2006, **23**(8): 2247-2250
- [13] Kim J S, Mo S W, Park Y H, et al. White-light-emitting Eu²⁺ and Mn²⁺-codoped silicate phosphors synthesized through combustion process [J]. *Solid State Commun.*, 2005, **136**(9-10): 504-507
- [14] Wu Sulij, Zhang Shufen, Yang Jinzong, et al. Influence of microwave process on photoluminescence of europium-doped strontium aluminate phosphor prepared by a novel soft-microwave process [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **102**(1): 80-85
- [15] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15): 2931-2933
- [16] Yang W J, Luo L Y, Chen T M, et al. Luminescence and energy transfer of Eu²⁺ and Mn²⁺-coactivated CaAl₂Si₂O₈ as a potential phosphor for white-light UVLED [J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(15): 3883-3888
- [17] Sivakumar V, Varadaraju U V. Ce³⁺ → Eu²⁺ energy transfer studies on BaMgSiO₄—A green phosphor for three band white LEDs [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(5): J167-J171
- [18] Liu Yingliang, Feng Dexiong, Xu Shihai, et al. Preparation, structure and luminescence of BaMA₁₀O₁₇:Eu²⁺ (M = Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Co, Li) system [J]. *Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, 2000, **16**(1): 63-67 (in Chinese).
- [19] McCann C S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinate [J]. *Color Res. Appl.*, 1992, **17**(2): 142-144

Sol Spray-microwave Calcining and Luminescence Properties of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ Hosted Phosphors for White Light Emitting Diodes

LIXue-zheng¹, WANG Da-jian^{1,2,3}, GU Tie-cheng²,

MAO Zhi-yong³, LIU Yan-hua³

(1 Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices of Ministry of Education, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384 China;

2 Tianjin Key Laboratory for Photoelectric Materials and Devices, Tianjin 300384 China;

3 Institute of Materials Physics, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384 China)

Abstract Phosphors $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Mn}, \text{Al}$ in application of white light emitting diodes (WLEDs) have been synthesized by sol spray-microwave calcining process, as well as solid state reaction, respectively. Samples prepared by sol spray-microwave calcining method with higher purity and better crystallinity according to XRD results show three emission bands locating at 437, 500 and 608 nm, which give the expected white light with color coordinates $x = 0.3253$, $y = 0.2134$, correlated color temperature (CCT) 7391 K under excitation of 375 nm ultraviolet. Samples from solid state reaction, however, show only the former two peaks under the same excitation, and take on bluish green with color coordinates $x = 0.2210$, $y = 0.3730$.

Mechanisms of white light emission in $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Mn}, \text{Al}$ samples have been studied. The blue and green emissions are ascribed to $4f^65d^1-4f^7$ transition of Eu^{2+} in substitution of Ba^{2+} in $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ and Ba_2SiO_4 lattice, respectively. The red one, originated from $4T-6A$ transition of Mn^{2+} in place of Mg^{2+} in $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, shows an excitation spectrum similar to that of the blue emission. Energy transfer from Eu^{2+} to Mn^{2+} is confirmed based on the similarity of excitation spectra and longer decay time of red emission than that of blue one. However, the fluorescent spectra do not agree with the theoretical model of resonant energy transfer for the little overlapping and between blue excitation and red emission spectra. This phenomenon may relate to energy transfer of excitons.

Nevertheless, visible red emission doesn't occur in samples from solid state reaction, in which more impurity phase Ba_2SiO_4 exists. It can be attributed to the absorption of a large part of excitation energy by Eu^{2+} in Ba_2SiO_4 lattice. And the difficulty in doping Mn^{2+} into $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ lattice involving in the process itself may account for it to some content at least.

In summary, remarkable advantages of sol spray-microwave calcining method over solid state reaction can be concluded as time-saving, low energy consuming, and above all the priority in decreasing impurity phase introduced in preparation method itself. This makes controllable synthesis of luminescent materials with expected emissions based on stoichiometric raw materials practical and easier.

Key words $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Mn}, \text{Al}$ phosphor, microwave calcining synthesis, spray drying, energy transfer, white light emitting diodes