

文章编号: 1000-7032(2009)05-0617-07

高性能 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料的合成及发光

徐 晶, 夏 威, 邓 华, 边福强, 肖志国*

(大连路明发光科技股份有限公司, 辽宁 大连 116025)

摘要: 研究了 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料作为白光 LED 发光体的可行性和应用特性。采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料系列样品, 对样品的成分配比、阴离子掺杂、合成温度和时间进行了系统实验, 利用 XRD、SEM、光谱测试及封装测试等手段对样品的组成、结构、形貌特征及应用性能进行了表征。研究表明 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料具有激发范围宽 (300 ~ 500 nm)、发射范围宽 (500 ~ 600 nm) 的特点。通过控制碱土金属的比例可以精确控制材料的发射波长, 在 Ba 掺杂范围 $0 \leq x < 0.5$ 内可以获得 550 ~ 560 nm 的发射, 与 YAG 材料相比在光谱上增加了红色成分。通过引入恰当助熔成分进行阴离子掺杂, 精确控制烧结工艺等手段极大提高了 550 ~ 560 nm 发射的发光强度和光转换效率。封装应用和测试证明, 本研究优化制备的高性能 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料的光转换效率普遍可达到 YAG 材料的 95%, 在显色指数、色温和色纯度方面也优于或相当于 YAG 材料, 并且具有较好的芯片适应性和较多的红色成分, 是较为理想的应用于白光 LED 的荧光材料, 特别适合于暖白光 LED 的制备。

关键词: $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$; 荧光材料; LED

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

众所周知, 日本日亚化学公司在发明了氮化镓蓝光发光二极管之后, 又推出了以蓝光 LED 激发铈离子掺杂的钇铝石榴石 (YAG: Ce) 白光 LED, 即 YAG: Ce 被 LED 激发后产生黄光发射, 进而与 LED 发射的蓝光混合而形成白光, 从而开启了 LED 技术迈入照明市场的序幕^[1]。白光 LED 与传统光源相比, 不仅最接近日光, 能较好地反映照射物体的真实颜色, 而且具有节能与环保等优点, 符合全球绿色照明之发展趋势。从技术角度看, 白光 LED 无疑是 LED 最尖端的技术, 应用市场将非常广泛。相应地, 能够将包括 LED 在内的发光元件发出的从紫外光到蓝光有效转化为可见光, 而实现白光系及多色系发光的高效荧光材料的获得显得尤为重要, 成为 LED 技术, 特别是白光 LED 技术发展的关键之一。

目前来看, 在现有的技术领域, 实现白光所需的荧光粉为 YAG 材料。这种材料虽然开创了

白光 LED 技术的新纪元, 但是专利保护限制了这种材料在白光 LED 技术中的广泛应用, 而且 YAG 材料本身在白光 LED 的应用和性能方面也存在着很大的局限性: 材料的激发范围窄 (420 ~ 490 nm), 发射光谱最长波长只能到 540 nm 左右, 缺少红光成分, 致使白光 LED 显色指数较差等缺点^[2]。寻找更为理想的应用于白光 LED 的荧光材料、突破专利限制, 从而实现白光 LED 照明技术的广泛应用显然有着重要的意义。基于以上的背景, 探索新的白光 LED 用发光材料成了当前研究的热点。稀土离子掺杂的硅酸盐^[3~8]、氮化物^[9~11]和钼酸盐^[12,13]等体系是首选对象。

本文在硅酸盐体系的荧光材料作为 YAG 材料的替代性材料方面进行了系统的研究开发工作, 所研制出的 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 硅酸盐荧光粉在激发范围、发射范围、光转换效率等方面接近或好于 YAG 材料, 是较为理想的应用于白光 LED 的荧光材料。

收稿日期: 2008-12-10; 修订日期: 2009-01-14

基金项目: 国家“863”计划(2004AA001530, 2006AA03A137)资助项目

作者简介: 徐晶(1965-), 女, 辽宁大连人, 主要从事白光 LED 用荧光材料的研制开发工作。

E-mail: xutingshu@126.com, Tel: (0411)84791334-667

*: 通讯联系人; E-mail: xiaozhiguo@luminglight.com

2 实 验

2.1 原料

SrCO_3 (纯度 99.5%)、 BaCO_3 (纯度 99.5%)、 Eu_2O_3 (纯度 99.99%) 和 SiO_2 (高纯), 采用适量碱土金属氟化物和氯化物作为烧结助剂。

2.2 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) 的合成

按一定摩尔量称取原料, 将称量后的物料进行球磨混合, 其后将混合好的白料称量装入坩埚, 送入还原气氛炉中进行烧结。而后将烧结好的块料进行球磨处理并分级到所需的粒径。随后对获得的粉末状材料进行物相和形貌表征、光谱测试和封装检验。

2.3 性能表征

实验样品的 XRD 测试采用日本理学 D/max-Ultima + X 射线粉末衍射仪, 功率为 $40 \text{ kV} \cdot 40 \text{ mA}$, 采用铜靶和石墨单色器。样品的 SEM 形貌观察采用日本电子光学的 JSM-6360LV 扫描电镜。实验样品的光谱测试采用日立 F-4500 荧光分光光度计。试验样品的封装检验采用广稼 ITO 芯片 (IV 值 $50 \sim 60 \text{ mcd}$, 波段 $457.5 \sim 460 \text{ nm}$, 电压 $2.9 \sim 3.2 \text{ V}$), 每个样品封装 10 片芯片。封装采用的树脂为宜加应用科技股份有限公司的 A2015R + B2015R (1:1) 型树脂, 树脂与荧光粉的混合比例为 $(5 \sim 20):1$ 。采用 PMS-50 紫外-可见-近红外光谱分析系统对样品进行了封装测试, 将芯片稳流在 0.02 A , 电压 3.14 V , 温度 $21 \text{ }^\circ\text{C}$, 测试其色坐标、显色指数、流明效率和色温。样品的流明效率以色坐标 $x=0.3000$, $y=0.3000$ 、显色指数 70、色温 6500 K 作为标准条件进行比对。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与发光光谱

硅酸盐材料掺杂 Eu 发光的原因是由于化合物中 Eu^{2+} 的 5d 到 4f 电子跃迁的存在, 而 Eu^{2+} 离子的存在及相应的晶体场-能带效果与材料的特征及制备工艺有密切的关系。对 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 母体相进行了系列的 Ba 离子掺杂实验, 对于 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中 Ba^{2+} 取代 Sr^{2+} 的量为 $0 \leq x \leq 2.0$, 亦即 Sr_2SiO_4 和 Ba_2SiO_4 相构成一连续固溶系列。但随 Ba 含量的增加, 当达到 $x \geq 0.5$ 后, 材料的发射峰值有较明显的蓝移, 将不再适合于蓝光芯片结合黄色荧光粉的白光 LED 的应用, 因此本

文主要对 $x \leq 0.5$ 范围内的系列样品进行了细致的探讨。图 1 给出了不同 Ba^{2+} 取代量样品 ($x \leq 0.5$) 的典型 X 射线粉末衍射图谱。从图中可以看出, 在 Ba^{2+} 取代范围内均可获得与 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 晶体结构相近的单相。属于正交晶系 (JCPDS 卡片号为 39-1256)。从图中亦可看出虽然不同 Ba^{2+} 取代量样品具有相同的晶体结构, 但随较大 Ba^{2+} 离子的较多取代, 出现晶胞增大以及晶格畸变现象, 特定衍射峰的峰强比出现相对变化。图 2 给出了不同 Ba 取代量样品的激发光谱和发射光谱图。从图中可以看出 Eu^{2+} 掺杂 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ 具有 $300 \sim 500 \text{ nm}$ 范围内的较为宽平的激发谱带, $500 \sim 600 \text{ nm}$ 范围内的发射谱亦呈现出强度较高的带状, 是一种较为理想的紫外-可见光激发范围内的荧光材料, 具有较强的激发芯片适应性。图中明显看出, 随 Ba 量增加, 样品的最强发射谱峰位置向短波方向偏移, 出现蓝移的效果。从 $x =$

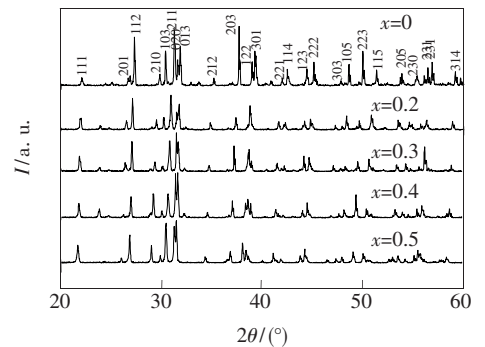


图 1 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 样品的 X 射线粉末衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of Eu^{2+} doped $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ samples with different Ba contents. x denotes the content of Ba. Nearly single phased samples can be obtained in the Ba substitution range of $x \leq 0.5$.

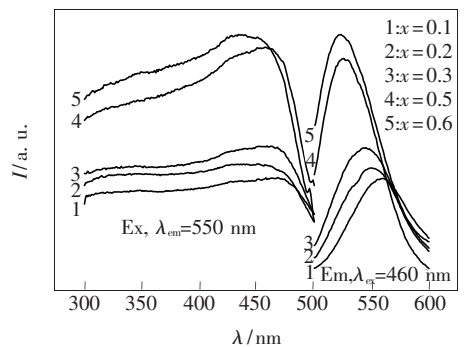


图 2 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 中不同 x 值时的激发光谱和发射光谱
Fig. 2 Dependence of excitation and emission spectra of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ on the content x of Ba

0~0.1 时的 560 nm 峰位到 $x = 0.2 \sim 0.3$ 时的 550 nm 峰位,当 $x = 0.5 \sim 0.6$ 时,最强谱峰仅位于 523 nm 附近,这是由于 Ba 含量增加,结构变形程度增加。此外,由于 Ba 的电负性($\chi = 0.89$)比 Sr($\chi = 0.95$)小,因此随着 Ba 含量的增加,相应地共价性和晶体场强度减弱,造成 Eu^{2+} 的 5d 能级下限提高,与其基态能量差变大,致使发射光谱蓝移^[7]。显然,通过调节荧光材料化学成分中碱土金属离子 Sr^{2+} 与 Ba^{2+} 的比例可以起到控制和调整样品发射光谱的谱峰位置的作用。正如前所述,YAG 材料的最大发射峰值仅在 540 nm 附近,缺少红色成分,因此尽管其发光效率及光转换能力优异,但仍然在应用上受到了限制。然而 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x < 0.5$) 材料的 550~560 nm 的发射峰值无疑拓宽了这种黄色发光材料在 LED 领域的应用范围。如图所见, $x \geq 0.5$ 的样品尽管发光强度很高,但其偏短的发射波长限制了在这个成分范围的材料在 LED 中的应用,这也是本文仅详细研究 $0 \leq x < 0.5$ 范围内 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料特性的原因。显然,X 射线粉末衍射、光谱测试结果表明: $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料中碱土金属的种类及含量不仅与材料的晶体结构密切相关,而且影响材料最终的发光性能。

3.2 氟离子及氟离子共掺杂及其浓度影响

图 3 给出了 550 nm 发射样品封装实验结果(流明效率)与氟离子及氟离子共掺杂浓度的关系。测试发现,当氯化物及氟化物掺杂的量非常少时,最强发射谱峰的位置位于波长较短范围内,随着氯化物及氟化物掺杂剂用量的增加,波长也逐渐向长波移动。加入适量氯化物及氟化物掺杂剂时,其作用主要是作为烧结过程中的助熔剂。助熔剂通过两种方式改变烧结过程:第一种方式是利用液相烧结机理促进晶体生长。第二种方式是吸收并且收集来自晶粒的杂质,从而起到改善烧结材料相纯度的作用。在本研究的基质材料 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ 中, Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 都是非常大的阳离子。也可能存在较小的阳离子杂质如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。通过少量氯化物及氟化物掺杂起到对主晶格的净化作用,形成更完好的对称晶格,并导致阳离子和阴离子之间距离加大,从而削弱晶体场的强度。这就是掺杂少量氯化物及氟化物会使发射峰向波长较短范围移动的原因。由于 F^- 、 Cl^- 形成的化合物声子能量低,少量氯化物及氟化物

的掺杂形成的质量较好、缺陷较少的晶体也有助于样品的发射强度和光转换效率的提高。当氯化物及氟化物的掺杂量逐渐进一步增加时,基质的晶体结构和 Eu^{2+} 的格位环境都会改变,光谱特性产生相应变化,一些 F^- 、 Cl^- 离子将会取代 O^{2-} 离子一起进入晶格。为了保持电荷平衡,将会产生阳离子空位。阳离子位置中的空缺将会起到减少阳离子和阴离子之间平均距离的作用,晶体场强度将会增加。因此,随着阳离子空位数量增加,发射曲线的峰值将会随着氯化物及氟化物含量增加而向波长较长的范围移动,当 F^- 、 Cl^- 含量达到 5% 时,光转换效率下降。显然, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ 荧光材料中引入少量氯化物及氟化物,可以显著提高样品的发射强度和相应的光转换效率,这证明了氯及氟进入硅酸盐晶格中,并显著地将 Eu^{2+} 的对称晶场结构改变成为了非对称结构。当氯化物及氟化物浓度增加至 5% 时发射强度降低。这可能由于伴随氯及氟进入晶格引入更多缺陷,将会产生更多非辐射中心来降低转移至 Eu^{2+} 有效发射中心的吸收能导致 Eu 出现发射抑制现象。

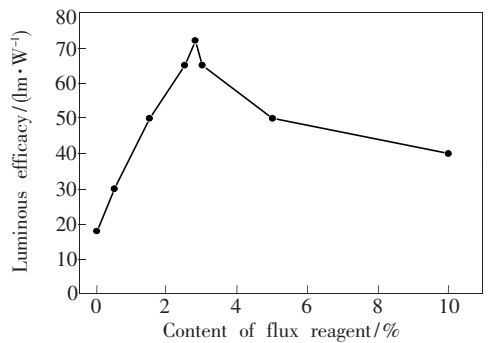


图 3 550 nm 发射样品封装实验结果(流明效率)与氟离子及氟离子共掺杂浓度的关系

Fig. 3 Dependence of luminous efficiency of 550 nm emission on co-doping concentration of F^- and Cl^- . The best result can be achieved with the content of flux reagent from 2% to 3%.

3.3 烧结温度

样品的烧制需要在还原气氛下进行,以保证荧光材料中 Eu^{2+} 的稳定性。使用的气氛为氮气和氢气混合气体(10% H_2)。图 4 和图 5 分别给出了不同热处理温度下 550 nm 发射荧光粉的 XRD 粉末衍射图谱和 SEM 形貌照片。从不同热处理温度下样品的衍射图谱可以看出,低于 1 250 °C 烧制的样品除了 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ 相外还出现较多的

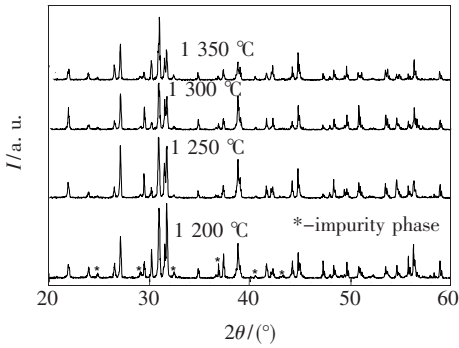


图 4 不同热处理温度下 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.2$) 样品的 X 射线粉末衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of Eu^{2+} doped $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ ($x=0.2$) samples heat-treated at different temperatures. Single phased sample can be achieved when heat-treated at 1 250 °C.

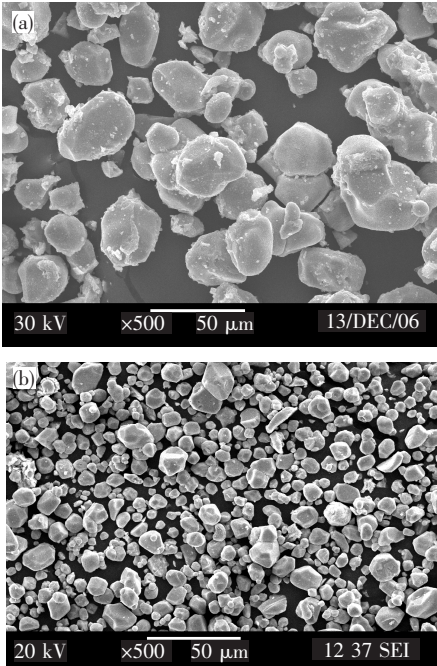


图 5 不同热处理温度下 550 nm 发射荧光粉的 SEM 形貌照片 (a) 高于 1 250 °C 烧结; (b) 1 250 °C 烧结

Fig. 5 SEM images of 550 nm emission phosphors heat-treated at different temperatures. (a) Heat-treated over 1 250 °C; (b) Heat-treated at 1 250 °C. Single phased sample with average crystal configuration and proper particle size can be achieved when heat-treated at 1 250 °C.

杂相衍射峰, 1 250 °C 烧结的样品基本上是 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ 的单相衍射峰, 而高于 1 250 °C 烧结的样品重新有一些杂相峰出现且衍射峰形宽化。样品的 SEM 形貌图也反映出如上情况, 烧结温度高于

1 250 °C 虽然可以形成较大颗粒, 但颗粒形态松散, 结晶状态较差。1 250 °C 烧结的粉末粒径均匀, 颗粒结晶较好, 相纯净度高。图 6 为 1 250 °C 烧结温度下 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 粉末的扫描电镜放大照片。可以看出样品的烧结较好, 颗粒的致密度较高, 表面干净, 结晶状况较好, 颗粒的平均粒度在 18 μm 左右, 较好地满足了封装实用性的要求。图 7 为典型样品的差热分析及热重分析结果。1 250 °C 的烧结可以获得较好性能的荧光粉, 这与差热分析测试所确定的粉末的成相温度基本上是一致的。图 8 给出了不同烧结温度下样品的发射光谱。图 9 给出了样品的烧结温度与最终封装后流明效率的关系。与物相分析一致, 1 250 °C 烧结的样品获得最好的发光强度和最佳的光转换效率。由此也看出这种硅酸盐荧光粉对于烧结温度是较为敏感的, 偏离反应温度易影响样品的相纯度以及颗粒的结晶形态因而影响最终的发光性能, 因此需要精确控制制备工艺来获得高性能的样品。图 10 给出了不同烧结时间下样品的发射光谱特征, 烧结时间为 2 h 的样品获得

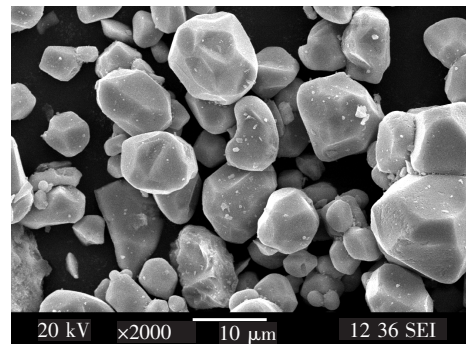


图 6 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉末的 SEM 形貌放大图
Fig. 6 Enlarged SEM image of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

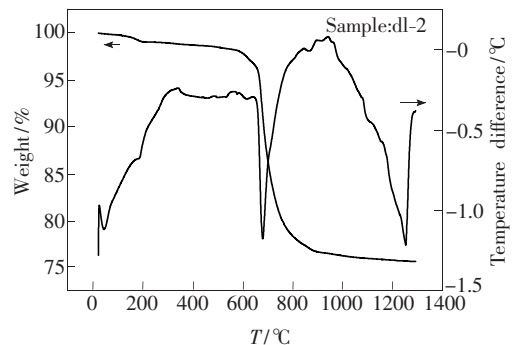


图 7 典型样品的差热分析及热重分析结果
Fig. 7 DTA and TG curves for a typical $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor sample

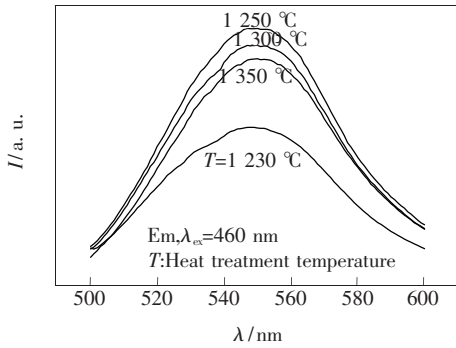


图 8 不同烧结温度下 550 nm 发射样品的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of 550 nm emission samples heat-treated at different temperatures.

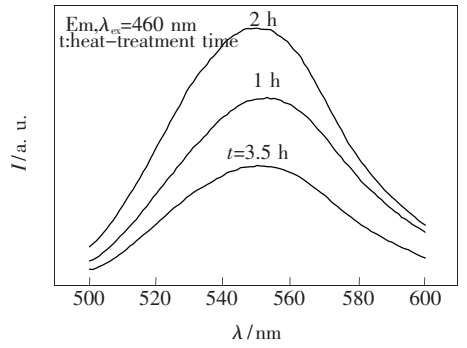


图 10 不同烧结时间下 550 nm 发射样品的发射光谱特征

Fig. 10 Emission spectrum of 550 nm emission samples heat-treated for different times

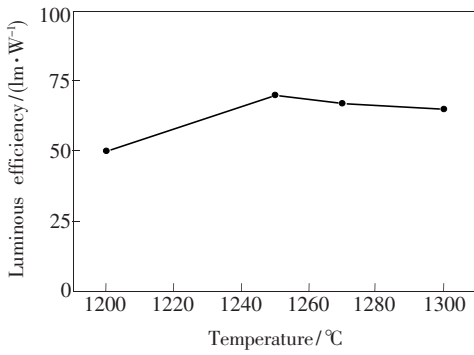


图 9 550 nm 发射样品的烧结温度与最终封装测试流明效率的关系

Fig. 9 Dependence of luminous efficiency of samples on heat-treatment temperature

表 1 白光硅酸盐 LED 和 YAG LED 的光学参数

Table 1 Optical parameters of white-light-emitting silicate LED and YAG LED. Compared with that of traditional YAG LED, the red component and CRI parameters of the silicate LED are improved with the litter loss of luminous efficiency.

样品	芯片波段 (nm)	x	y	红色比	R_a	色温 (K)	光效 (lm/W)
$\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	455 ~ 460	0.303 3	0.311 4	14.5	81.5	7 253	64.5
	460 ~ 465	0.301 5	0.309 4	14.7	82.8	7408	66.2
	465 ~ 470	0.301 4	0.302 8	13.6	80.2	7 628	63.2
YAG: Ce^{3+}	460 ~ 465	0.300 1	0.313 7	13.4	79.3	7 448	70.4

出 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料芯片适应范围广的特点。此外,也可看出 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料由于具更长的发射波长,光谱中红色成分更多,在显色指数、色温和色纯度方面也好于或相当于 YAG 材料的相应指标,是较为理想的应用于白光 LED 的荧光材料,特别适合暖白光 LED 的制备。

4 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

最佳的发光强度,低于或高于 2 h 烧结的样品都表现出发光强度下降的特点,此外,图中也反映出发射光谱峰位随烧结时间不同而略微红移或蓝移的特点。可见烧结时间对包括发射光谱位置、发光强度乃至光转换效率在内的样品的发光性能也有着显著的影响。

3.4 封装特性对比

表 1 给出了封装后 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ LED 和 YAG: Ce^{3+} LED 在不同激发波长芯片下的光学性能对比。可以看出在几个激发波段下 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料的光转换效率均接近 YAG 材料的光转换效率,可达到 YAG 材料的 95%,也体现

($0 \leq x \leq 2.0$) 材料系列样品。对样品的成分配比、阴离子掺杂、合成温度和时间等条件进行了系统实验,利用 XRD、SEM、光谱测试及封装测试等手段对样品的成分、结构、形貌特征及应用性能进行了表征。研究表明 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料具有激发范围宽 (300 ~ 500 nm)、发射范围宽 (500 ~ 600 nm) 的特点。通过控制材料中碱土金属的比例可以精确控制材料的发射波长,在 Ba 掺杂量 $0 \leq x < 0.5$ 范围内可以获得 550 ~ 560 nm 的发射波长,与 YAG 材料相比在光谱上增加了红

色成分。通过引入恰当助熔成分氟离子及氯离子以及精确控制烧结工艺等手段极大提高了 550 ~ 560 nm 范围发射的 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 材料的发光强度和光转换效率。封装应用和测试证明,所优化制备的高性能 550 ~ 560 nm 发射 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料的光转换效率普遍可达到

YAG 材料的 95%,在显色指数、色温和色纯度方面也好于或相当于 YAG 材料的相应指标,并且具有较好的芯片适应性和较多的光谱红色成分,是较为理想地应用于白光 LED 的荧光材料,特别适合暖白光 LED 的制备。

参 考 文 献:

- [1] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997, 216.
- [2] Xu Xurong, Su Mianzeng. *Luminescence and Luminescent Materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 322 (in Chinese).
- [3] Park J K, Lim M A, Kim C H, *et al.* White light-emitting diodes of GaN-based $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ and the luminescent properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(5):683-685.
- [4] Park J K, Kim C H, Park S H, *et al.* Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(10):1647-1649.
- [5] Poort S H M, Janssen W, Blasse G. Optical properties of Eu^{2+} -activated orthosilicates and orthophosphates [J]. *J. Alloys and Compounds*, 1997, **260**(1-2):93-97.
- [6] Park J K, Choi K J, Kim C H, *et al.* Optical properties of Eu^{2+} -activated Sr_2SiO_4 phosphor for light emitting diodes [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, **7**(5):H15-H17.
- [7] Yang Yi, Jin Shaogzhong, Shen Changyu, *et al.* Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphor for white-LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):800-804 (in Chinese).
- [8] Li Xuezheng, Wang Dajian, Gu Tiecheng, *et al.* Sol spray-microwave sintering and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ hosted phosphors for white light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):989-995 (in Chinese).
- [9] Li Y Q, Van Steen J E J, Van Kreveld J W H, *et al.* Luminescence properties of red-emitting $M_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2006, **417**(1-2):273-279.
- [10] Li Y Q, de With G, Hintzen H T. Luminescence properties of Ce^{3+} -activated alkaline earth silicon nitride $M_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) materials [J]. *J. Lumin.*, 2006, **116**(1-2):107-116.
- [11] Li Y Q, de With G, Hintzen H T. Synthesis, structure and luminescence properties of Eu^{2+} and Ce^{3+} activated BaYSi_4N_7 [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2004, **385**(1-2):1-11.
- [12] Zhao Xiaoxia, Wang Xiaojun, Chen Baojiu, *et al.* Luminescent properties of Eu^{3+} doped $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphor for white light emitting diodes [J]. *Optical Materials*, 2007, **29**(12):1680-1684.
- [13] Li Xu, Yang Yong, Yang Zhiping, *et al.* Fabrication and properties of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ red phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):93-96 (in Chinese).

Preparation and Luminescent Properties of High Quality $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors

XU Jing, XIA Wei, DENG Hua, BIAN Fu-qiang, XIAO Zhi-guo
(Dalian Luminglight Science & Technology Co., Ltd., Dalian 116025, China)

Abstract: In the last few years white light-emitting diodes (LEDs) have been the subject of increasing interest due to their advantages of low energy consumption, long lifetime, lack of pollutants and their potential applica-

tions in indicators, backlights, automobile headlights and general illumination. White light can be generated from LEDs through phosphor conversion method. The most commonly used LED conversion phosphor is YAG: Ce^{3+} . Although the phosphor is just the material opening the new stage of white light-emitting diodes, but the patent protection limits the broad application of this material. Furthermore, the characteristic of YAG itself also has limitation on the application aspect of LEDs. The excitation range of the material is too small and the maximum emission wavelength of the material can only reach to 540 nm. Lack of red component in the emission spectrum of the material may cause a relatively low color-rendering index when used in LEDs. Therefore, it is important to find some new LED phosphor, to accelerate the broad application of white-light LED in the field of illumination technology. In this paper feasibility and application performance of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 2.0$) silicate material as a phosphor used for white-light LED was studied and discussed. A series of samples were prepared using solid-state reaction method under the reducing atmosphere. Systematic experiments in sample composition, anion doping, heating temperature and heating time as well as atmospheric condition were performed. The characteristics of the samples were measured using XRD, SEM, spectroscopic analysis and encapsulation test. Nearly single phased samples can be prepared in the barium substituting range of 0 ~ 2.0% and the crystal structure of the phase may slightly deformed as the content of barium increases. A series of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ samples show a very broad excitation spectrum from 300 to 500 nm and a broad emission spectrum from 500 to 600 nm, which makes $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ rather suitable to be a conversion phosphor for white-light LEDs with different excitation wavelengths. It was also found that the maximum emission peak position of the samples shifts towards the short wavelength region as the content of barium increases and this can be explained from the aspect of co-valence and crystal field changes after substitution of barium. Maximum emission peak positions of 550 ~ 560 nm rather suitable for white-light LEDs can only be obtained in the barium substitution range of $0 \leq x < 0.5$, and therefore detailed study on the material was performed in the barium substitution range of $0 \leq x < 0.5$. Anion doping experiment indicated that light conversion efficiency of the $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x < 0.5$) samples can be obviously improved after co-doping of little amount (3%) of F^- and Cl^- ions. Dependence of luminescent characteristics on heat treatment temperature and heat treatment time for $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x < 0.5$) were also carefully studied. Heat treatment at 1 250 °C for 2 h is the best synthetic conditions in order to achieve the ideal characteristics of phase purity, grain morphology and grain size and to obtain the best luminescent characteristics. With the help of above systematic optimizing experiments the light conversion efficiency of the $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ silicate phosphors can achieve 95% of that of YAG phosphor. Other optical parameters of the silicate phosphors LED, such as color rendering index, color temperature and color purity are also comparable with that of YAG LED. The $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ silicate phosphors also have broader adaptive range for different chips and have more red component in the emission spectrum than that of YAG phosphor. The above research indicated that $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ is a potential candidate used as a conversion phosphor for white-light LEDs, especially suitable for manufacture of warm white-light LEDs.

Key words: $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$; phosphor materials; LED

CLC number: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A