

文章编号: 1000-7032(2012)09-0966-07

非均相沉淀法制备的 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉及其发光性能

彭 杰¹, 曾人杰^{1,2*}, 李郎楷¹

(1. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 福建省特种先进材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用非均相沉淀法制备了 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉, 并与高温固相法制备的该荧光粉进行了对比。以 XRD、SEM 和荧光光谱分析来表征所制备的荧光粉。结果表明, 非均相沉淀法比高温固相反应法制备的荧光粉相纯度更高, 颗粒分布更窄, 晶面清晰, 团聚程度小, 相对发光强度也更高。荧光粉的激发光谱为 270 ~ 500 nm 的双峰宽带, 最强激发峰位于 417 nm 处。发射光谱为 450 ~ 700 nm 的单峰宽带, 峰值位于 525 nm 处。电荷补偿剂对荧光粉相对发光强度影响较大, 外加 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 作为电荷补偿剂比外加 Li^+ 置换 Sr^{2+} 的效果更好。

关键词: 白光 LED; 电荷补偿; 硅酸盐; 团聚

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123309.0966

Luminescent Properties of $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ Phosphors Prepared by Heterogeneous Precipitation Method

PENG Jie¹, ZENG Ren-jie^{1,2*}, LI Lang-kai¹

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

* Corresponding Author, E-mail: rjzeng@xmu.edu.cn

Abstract: Phosphors of nominal composition $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ were prepared by heterogeneous precipitation method and high temperature solid state reaction method, respectively. The phosphors were characterized by XRD, SEM and fluorescence spectrum analysis. The results show that phosphors synthesized by heterogeneous precipitation method have higher phase purity, narrower particle size distribution, clearer crystal surface and lighter aggregation, also yield higher relative luminous intensity, than those by high temperature solid state reaction method. The excitation spectra of the phosphors range from 270 nm to 500 nm with the bimodal broadband, while the strongest excitation peak at 417 nm. The emission spectra range from 450 nm to 700 nm with single-peak broadband, with peak at 525 nm. Charge compensation has a great influence on the relative luminous intensity of phosphors. It could be conclude that adding Al^{3+} to substitute Si^{4+} as charge compensation might be better than adding Li^+ to substitute Sr^{2+} .

Key words: white LED; charge compensation; silicate; agglomeration

收稿日期: 2012-06-17; 修订日期: 2012-07-12

基金项目: 福建省科技重大专项(2005HZ02-2); 福建省重大平台建设基金(2006L2003)资助项目

作者简介: 彭杰(1986-), 男, 湖北荆州人, 主要从事无机发光材料的研究。

E-mail: peng-jie100@163.com, Tel: (0592)2184419

1 引言

白光发光二极管(LED)用作新一代照明光源已成为一种趋势^[1]。目前,实现白光LED的主流技术是采用InGaN蓝光LED芯片配合 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:x\text{Ce}^{3+})$ 黄色荧光粉^[2],该技术已在1997年被日本日亚化学公司申请专利^[3],2017年才到期,并且还有延长期限的可能,另外,基于该技术的白光LED还存在显色指数偏低的缺点^[2]。为了突破专利以及提高显色指数,碱土金属硅酸盐、硫化物和氮(氧)化物等荧光粉成为研究与开发的热点^[4]。其中碱土金属硅酸盐是最有应用潜力的荧光粉,它比硫化物化学性能稳定,不会发生潮解;比氮(氧)化物制备条件缓和,一般不需要高温、高压的制备条件^[4-8]。 $\text{Sr}_{3-2x}\text{Li}_x\text{SiO}_5:x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉与InGaN蓝光LED芯片配合后的白光LED具有较高的显色指数,发光效率也高于用 $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的白光LED^[8]。目前,该荧光粉仅有高温固相反应法制备的报道^[8-9]。固相反应法的优点是工艺简单,但所需的热处理温度高、时间长,导致荧光粉颗粒易团聚,研磨后又破损了颗粒表面,影响荧光粉的发光性能。

溶液法被认为可有效避免高温固相法的弊端^[10]。其中沉淀法(包括共沉淀法和非均相沉淀法)的工艺最简单,不仅可以使原料细化和均匀混合,降低热处理温度、缩短时间,还能在一定程度上改善荧光粉颗粒形貌,提高荧光粉的发光性能^[10-11]。共沉淀法制备 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉已有报道^[12],但是,共沉淀法以正硅酸乙酯为硅源,其成本高,且水解过程需与金属离子的沉淀过程同时严格控制才能保证前驱体化学组分均匀;此外,还要解决前驱体干燥过程中纳米级粉末易团聚的难题^[13]。近年来,非均相沉淀法已用于制备 $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ 和硅酸盐荧光粉^[14-17]。对于碱土金属硅酸盐荧光粉,非均相沉淀法可以使金属离子以微米级 SiO_2 颗粒为核沉淀,比共沉淀法的原料成本低,工艺更简单;前驱体中含微米级粉末,与纳米粉相比,干燥时不易团聚;若实验中使用的微米级 SiO_2 颗粒为球形,则荧光粉也可能为球形^[15]。

Ce^{3+} 置换 Sr^{2+} 时,电荷不平衡,易在晶体中形成缺陷^[18]。对此,可以外加 Li^+ 置换 Sr^{2+} 作为电荷补偿剂^[8],也可以外加 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 作为电

荷补偿剂^[18-19]。本文采用非均相沉淀法制备了名义组成为 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5:x\text{Ce}^{3+}$ 的荧光粉,并与高温固相法制备的样品进行了对比,研究了电荷补偿剂对荧光粉发光强度的影响。

2 实验

2.1 样品制备

采用非均相沉淀法制备名义组成为 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5:x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.010, 0.020, 0.025, 0.030, 0.040$)的荧光粉。实验中所用的原料主要有 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4HCO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 、 SrCO_3 、 Al_2O_3 和 CeO_2 。 CeO_2 的纯度为99.99%,其余均为分析纯。其中 SiO_2 颗粒的中位直径为 $8.57 \mu\text{m}$ (自测)。

按化学计量比分别称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶于去离子水中,配制60 mL金属离子溶液。称取 NH_4HCO_3 理论用量的1.5倍溶于去离子水,配制20 mL沉淀剂溶液。按化学计量比称取 SiO_2 粉末,调成糊状后,加入沉淀剂溶液中,配制成悬浮液,并逐滴加入适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至 $\text{pH} = 9$,最后将悬浮液置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中搅拌。将金属离子溶液以 3 mL/min 的速度滴至悬浮液中,滴定完成后继续搅拌2 h,再经抽滤、洗涤、干燥和研磨,得前驱体。把装有前驱体的小坩埚置于装有碳粉的大坩埚,大坩埚加盖后放入马弗炉中,使前驱体在碳还原气氛下 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理2 h。研磨后,在 $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2) = 95:5$ 的还原气氛下,管式炉中 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理4 h。名义组成为 $\text{Sr}_{2.950}\text{Li}_{0.025}\text{SiO}_5:0.025\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{2.975}\text{SiO}_5:0.025\text{Ce}^{3+}$ 的荧光粉也按非均相沉淀法的工艺制备。因为 Li_2CO_3 的溶度积相对较大^[20],难以完全沉淀,所以将 Li_2CO_3 原料按化学计量比称取后,移到装有前驱体的玛瑙研钵中,混合研磨均匀后再进行热处理。

采用高温固相反应法制备名义组成为 $\text{Sr}_{2.980}\text{Si}_{0.980}\text{Al}_{0.020}\text{O}_5:0.020\text{Ce}^{3+}$ 的荧光粉。按化学计量比分别称取 SrCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 CeO_2 移到玛瑙研钵中,混合研磨均匀后,按上述非均相沉淀法的热处理工艺制备样品。

2.2 样品表征

采用Panalytical Xpert PRO型X射线衍射仪

(Philips, 荷兰)测量样品的 XRD 谱,以 Cu K α 射线为辐射源,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长为 0.0167,每步 10 s。荧光光谱分析采用 F-4500 型荧光分光光度计(Hitachi, 日本),激发源为氙灯,狭缝宽度为 2.5 nm,室温环境,所有样品在同等条件下同次测试。样品形貌分析用 XL30 型环境扫描电子显微镜(Philips, 荷兰)。SiO₂ 原料的颗粒分布采用 LS-603 型激光粒度仪测试(欧美克,中国)。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

名义组成为 Sr_{2.980}Si_{0.980}Al_{0.020}O₅:0.020Ce³⁺ 的荧光粉分别采用非均相沉淀法和高温固相反应法制备,图 1 所示为样品的 XRD 谱。非均相沉淀法制备的样品的特征衍射峰与 Sr₃SiO₅ 的标准卡片(JCPDS No. 26-0984)基本符合,无明显杂相;高温固相法制备的样品的衍射峰也与标准卡片基本符合,但同时存在少量 Sr₂SiO₄ 相的衍射峰。在图 2 所示的 SrO 和 SiO₂ 的二元相图中,有 SrSiO₃、Sr₂SiO₄ 和 Sr₃SiO₅ 三种物相^[21]。固相反应的控制步骤是扩散^[23]。SiO₂ 的结构是由硅氧四面体形成的一种网络结构,Si-O 化学键强度很高,难以断裂,Si⁴⁺ 不可能自由迁移,硅氧四面体尺寸较大,也不可能自由地沿晶格点阵迁移扩散^[10]。在固相反应中,首先由 SrO 中的 Sr²⁺ 和 O²⁻ 向 SiO₂ 中扩散迁移,生成 Si/Sr 比为 1/2 的 Sr₂SiO₄ 中间

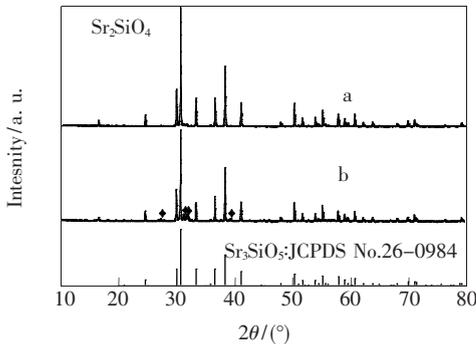


图 1 名义组成为 Sr_{2.980}Si_{0.980}Al_{0.020}O₅:0.020Ce³⁺ 荧光粉的 XRD 谱。(a) 非均相沉淀法制备;(b) 高温固相反应法制备。

Fig. 1 XRD patterns of nominal composition Sr_{2.980}Si_{0.980}Al_{0.020}O₅:0.020Ce³⁺ phosphors. (a) Heterogeneous precipitation method; (b) High temperature solid state reaction method.

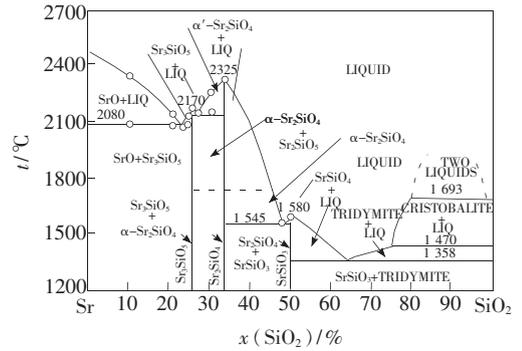


图 2 SrO-SiO₂ 相图^[21]

Fig. 2 The phase diagram of SrO-SiO₂ system^[21]

相,再由 Sr²⁺ 和 O²⁻ 向 Sr₂SiO₄ 中扩散迁移,生成 Si/Sr 比为 1/3 的 Sr₃SiO₅ 相^[21-22]。高温固相法的原料由微米级的反应物机械混合而成,均匀性差,反应物之间的扩散距离很长,因此,高温固相法还需要更高的热处理温度或者更长的热处理时间才能完成固相反应,并且由于均匀性差,仍可能难以完全消除 Sr₂SiO₄ 中间相^[7]。非均相沉淀法可在较低的温度下,获得相纯度更高的荧光粉。这可能是由于金属离子以纳米级尺寸沉积和包覆在 SiO₂ 颗粒表面的原因,使反应物间的接触面积更大、混合更均匀,扩散距离缩短,固相反应加快,也更容易消除 Sr₂SiO₄ 中间相。

3.2 颗粒形貌分析

图 3 所示为名义组成为 Sr_{2.980}Si_{0.980}Al_{0.020}O₅:0.020Ce³⁺ 的荧光粉的 SEM 图像。非均相沉淀法制备样品的颗粒分布窄、晶面清晰并且团聚程度较小,说明在 1500 °C 热处理 4 h 后,粉末已完成了烧结的附带过程“初次再结晶”和“晶粒长大”^[23]。高温固相法制备的样品,由于上述的固相反应可能还未进行完全和玻璃态物质的出现,以及随后研磨对晶粒的破坏,其颗粒多为形貌不规则的团聚体且晶面模糊,可见其烧结附带过程“晶粒长大”也未充分完成。

在热处理过程中,反应物颗粒之间相互接触并形成固相反应界面,随着温度的升高,玻璃态物质的出现使颗粒间粘接而造成团聚。对于非均相沉淀法,荧光粉前驱体由金属离子沉淀物包覆 SiO₂ 颗粒的“集团”组成^[15],在干燥过程中微米级粉末不易团聚。在热处理过程中,沉淀物的分解和反应生成的气体,以及“集团”内的相界面上的固相反应,都有可能使“集团”收缩,导致“集

团”之间的距离增大,团聚程度降低。另外,由于 Si^{4+} 的分扩散系数较小^[10],“集团”内的其他离子向 SiO_2 内扩散进行固相反应,这种固相反应容易使最终产物的颗粒分布和颗粒形貌与 SiO_2 保持一致。如果采用球形 SiO_2 颗粒为原料,所获得的荧光粉颗粒也很有可能是球形。

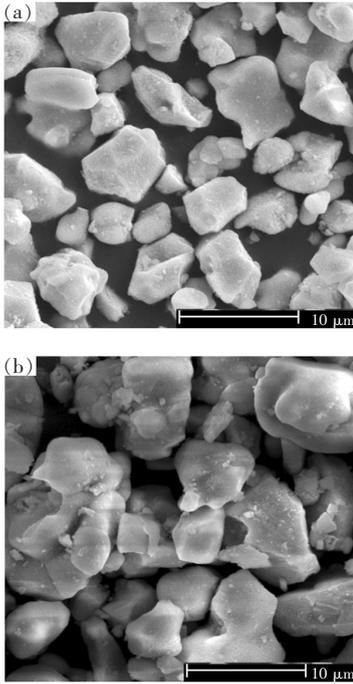


图3 名义组成为 $\text{Sr}_{2.980}\text{Si}_{0.980}\text{Al}_{0.020}\text{O}_5: 0.020\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的SEM图。(a)非均相沉淀法;(b)高温固相反应法。

Fig. 3 SEM images of nominal composition $\text{Sr}_{2.980}\text{Si}_{0.980}\text{Al}_{0.020}\text{O}_5: 0.020\text{Ce}^{3+}$ phosphors. (a) Heterogeneous precipitation method; (b) High temperature solid state reaction method.

粉末烧结过程一般应高于泰曼温度(固体质点发生显著扩散的温度,即固相反应温度)才能较快地完成^[24]。硅酸盐的泰曼温度为其熔点(T_m)的0.8~0.9倍^[24]。 Sr_3SiO_5 的 T_m 为2170℃^[21], Al_2O_3 的 T_m 为2055℃^[25]。根据相图原理, Ce^{3+} 和 Al^{3+} 掺杂 Sr_3SiO_5 后, T_m 会稍降低,设为2000℃,则泰曼温度为1600~1800℃。因此在1500℃以下,高温固相反应法难以完成粉末烧结的附带过程“初次再结晶”和“晶粒长大”。而非均相沉淀法制备的前驱体“集团”内颗粒间的接触面积较大,原子扩散距离缩短,使烧结及其附带过程有能在1500℃以下完成。

3.3 荧光光谱分析

图4为高温固相法和非均相沉淀法制备的

$\text{Sr}_{2.980}\text{Si}_{0.980}\text{Al}_{0.020}\text{O}_5: 0.020\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱。荧光粉的激发光谱为双峰宽带,在270~375 nm间为弱的宽峰,峰值在323 nm处;375~500 nm间为强宽峰,峰值在417 nm处。荧光粉的发射光谱为在450~700 nm的单峰宽带,峰值在525 nm处^[8]。由于自旋轨道耦合, Ce^{3+} 基态 $4f^1$ 的电子组态包括 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 2个能级,激发态的电子构型为 $5d^1$,受晶体场作用可被劈裂为2~5个分裂能级^[26]。在较高能量激发下,电子由基态跃迁到激发态,323 nm处激发峰对应 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ 跃迁,417 nm处激发峰对应 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ 跃迁^[8]。激发态上的电子先经过无辐射弛豫到5d能级最低处,然后跃迁回基态,形成发光^[26],525 nm处发射峰对应 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁^[8]。

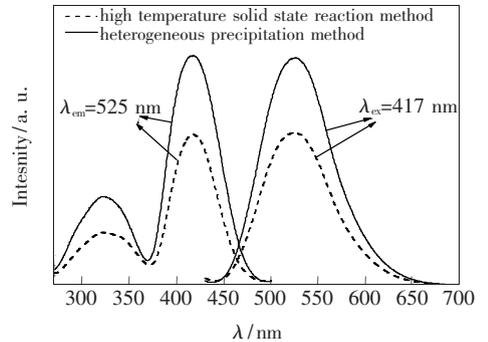


图4 名义组成为 $\text{Sr}_{2.98}\text{Si}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_5: 0.02\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱与发射光谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of nominal composition $\text{Sr}_{2.980}\text{Si}_{0.980}\text{Al}_{0.020}\text{O}_5: 0.020\text{Ce}^{3+}$ phosphors

图3还显示,非均相沉淀法制备的荧光粉的相对发光强度高于高温固相法制备的荧光粉。这可能是因为:

- (1)非均相沉淀法制备的荧光粉相纯度高,减少了杂质对荧光粉相对发光强度的影响^[10];
- (2) Sr^{2+} 和 Ce^{3+} 以分子级水平均匀混合,最终使 Ce^{3+} 在基质晶格中均匀分布^[15],可避免因局部浓度过高而造成的 Ce^{3+} 与 Ce^{3+} 或基质晶格之间的交互作用增强,以非辐射跃迁的形式损耗能量^[7];
- (3)荧光粉颗粒的团聚程度小,有效表面积大,表面发光中心也会更多,发射光被遮挡的可能性也更小;
- (4)颗粒的晶面清晰可见以及棱角的出现,说明颗粒的结晶度较高,这也更利于提高荧光粉的相对发光强度。

Ce^{3+} 掺杂浓度是影响荧光粉发光性能的重要因素。本文在 Al^{3+} 作为外加电荷补偿剂的情况下,采用非均相沉淀法制备了名义组成为 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.010, 0.020, 0.0250, 0.030, 0.040$) 荧光粉,发射光谱如图 5 所示(激发波长为 417 nm)。图中显示,荧光粉的发光强度先随 x 的增大而增大,当 x 达到 0.025 时发光强度最大,其后发光强度逐渐减小,出现浓度猝灭现象^[8]。

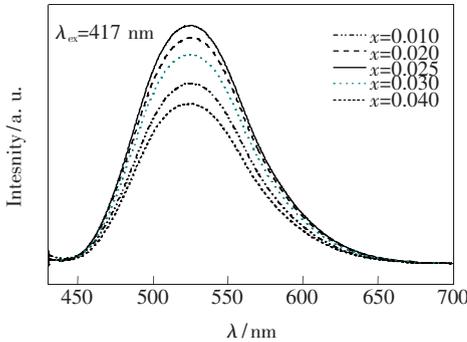


图 5 非均相沉淀法制备名义组成为 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of nominal composition $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ phosphors synthesized by heterogeneous precipitation method

3.4 电荷补偿剂对荧光粉发光强度的影响

带不同电荷补偿剂的荧光粉名义组成分别为 $\text{Sr}_{2.975}\text{Si}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_5 : 0.025\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sr}_{2.950}\text{Li}_{0.025}\text{SiO}_5 : 0.025\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{2.975}\text{SiO}_5 : 0.025\text{Ce}^{3+}$, 它们的发射光谱如图 6 所示(激发波长为 417 nm)。图中显示, $\text{Sr}_{2.975}\text{SiO}_5 : 0.025\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的发光强度最低, $\text{Sr}_{2.975}\text{Si}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_5 : 0.025\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的发光强度最高。

在 Ce^{3+} 置换 Sr^{2+} 时, Ce^{3+} 带入的 O^{2-} 的数量高于 Sr_3SiO_5 晶体 Sr^{2+} 与 O^{2-} 的比值, 导致 O^{2-} 过剩或阳离子不足, 易形成阳离子空位或 O^{2-} 进入间隙的缺陷^[18], 即以缺陷作为电荷补偿剂。缺陷还可能是荧光粉中的发光猝灭中心, 当能量传递至缺陷处时, 以非辐射跃迁的形式损耗, 使荧光粉的相对发光强度降低^[10]。补偿型异价等数置换可避免上述结构缺陷的产生^[18]。图 5 结果表明, 分别引入 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 或 Li^+ 置换 Sr^{2+} 作为电荷补偿剂后, 荧光粉的相对发光强度增大, 并且外加

Al^{3+} 置换 Si^{4+} 作为电荷补偿剂的荧光粉的相对发光强度更高。在 Sr_3SiO_5 晶体中, Sr^{2+} 为 6 配位, Si^{4+} 为 4 配位^[27]。4 配位下, Si^{4+} 的半径为 0.026 nm, Al^{3+} 的半径为 0.039 nm^[28]; 6 配位下, Sr^{2+} 的半径为 0.118 nm, Ce^{3+} 的半径为 0.101 nm, Li^+ 的半径为 0.076 nm。 Al^{3+} 的半径比 Si^{4+} 大 33%, Li^+ 的半径比 Sr^{2+} 小 35%, 两者都大于连续固溶的 15% 规则^[18], 只能有限固溶。但是 Ce^{3+} 的半径比 Sr^{2+} 小 14%, Ce^{3+} 置换 Sr^{2+} 时, 有利于提高 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 的固溶度^[19], 而不利于提高 Li^+ 置换 Sr^{2+} 的固溶度, 可能导致少部分 Li^+ 未进入晶格, 造成电荷补偿剂不足^[29], 使外加 Li^+ 作为电荷补偿剂的效果不如外加 Al^{3+} 。

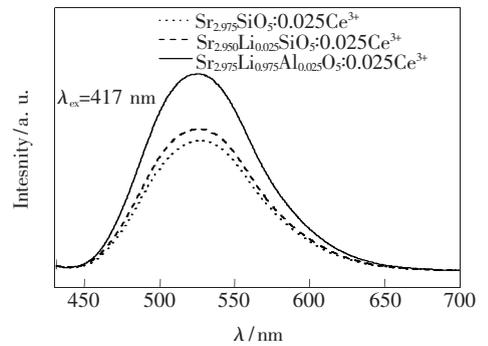


图 6 非均相沉淀法制备不同电荷补偿剂荧光粉的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of phosphors under different charge compensation synthesized by heterogeneous precipitation method

4 结 论

采用非均相沉淀法制备了 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉。与高温固相反应法相比, 非均相沉淀法制备的荧光粉相纯度更高, 颗粒分布更窄, 晶面清晰且团聚程度小, 相对发光强度也更高, 更有利于该荧光粉在白光 LED 领域中的应用。 $\text{Sr}_{3-x}\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_5 : x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱为 270 ~ 500 nm 的双峰宽带, 峰值在 417 nm 处; 发射光谱为 450 ~ 700 nm 的单峰宽带, 峰值在 525 nm 处。外加电荷补偿剂可提高荧光粉的发光强度, 并且外加 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 比外加 Li^+ 置换 Sr^{2+} 作为电荷补偿剂的效果更好。

参 考 文 献:

- [1] Liu X R. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, 28(3):291-301 (in Chinese).
- [2] Lin C C, Liu R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2(11):1268-1277.
- [3] Shimizu Y, Sakano K, Noguchi Y, *et al.* Light emitting device having a nitride compound semiconductor and a phosphor containing a garnet fluorescent material: US, 5998925 [P]. 1999-12-07.
- [4] Setlur A. Phosphors for LED-based solid-state lighting [J]. *Electrochem. Soc. Interface*, 2009, 18(4):32-36.
- [5] Xu J, Xia W, Xiao Z G, *et al.* Preparation and luminescent properties of high quality $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, 30(5):617-396 (in Chinese).
- [6] 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.
- [7] Kang E H, Choi S W, Chung S E, *et al.* Photoluminescence characteristics of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ yellow phosphors synthesized by solid-state method and pechini process [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(11):J330-J333.
- [8] Jang H S, Jeon D Y. Yellow-emitting $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, Li^+ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(4):041906-1-3.
- [9] Yang Y, Jin S Z, Shen C Y, *et al.* Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, 29(5):800-804 (in Chinese).
- [10] Xu X R, Su M Z. *Luminescence and Luminescent Materials* [M]. 1th Edition, Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 55, 599, 611 (in Chinese).
- [11] Zhao A P, Deng H, Liu F. Characterization of YAG: Ce^{3+} phosphor synthesized via ultrasonic co-precipitation by different techniques [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1104-1108 (in Chinese).
- [12] Chen W C. Eu^{2+} activated $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_4$ and $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_5$ phosphors [D]. Taiwan: National Cheng Kung University, 2008.
- [13] Gao S X, Chen Y B, Zeng R J. Preparation and characterization of agglomerate free YAG: Ce^{3+} phosphor by co precipitating and spray drying [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):806-811 (in Chinese).
- [14] Matsubara I, Paranthaman M, Allison S W, *et al.* Preparation of Cr-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors by heterogeneous precipitation methods and their luminescent properties [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2000, 35(2):217-224.
- [15] Yuan F, Ryu H. Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, 107(1):14-18.
- [16] Zeng R J, Chen Y B. Rare earth ions doped yttrium aluminum garnet phosphors synthesized by oxalic acid heterogeneous precipitation method: China, 200710009678.6 [P]. 2009-09-23.
- [17] Liu X L, Chen Y B, Zeng R J. Preparation of Eu^{2+} and Mn^{2+} co doped $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphor through heterogeneous precipitation [J]. *J. Ceram.* (陶瓷学报), 2011, 32(4):534-539 (in Chinese).
- [18] Zeng R J. *The Chemistry of Inorganic Materials* [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2001:200 (in Chinese).
- [19] Im W B, Fellows N N, Seshadri R, *et al.* $\text{La}_{1-x-0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sr}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_5$ solid solutions as tunable yellow phosphors for solid state white lighting [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(9):1325-1330.
- [20] Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry* [M]. 13th Edition, New York: McGraw Hill Book Company, 1985:384.
- [21] Fields J M, Dear P S, Brown J J. Phase equilibria in the system BaO-SrO-SiO_2 [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, 55(12):585-588.
- [22] Nakamura Y, Watari T, Torikai T, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Eu^{2+} activated Sr_3SiO_5 phosphors [J]. *IOP Conf. Series. : Mater. Sci. Eng.*, 2011, 18:1-4.
- [23] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1976:422, 451.
- [24] Ye R L, Fan Y H, Lu P W. *Physical Chemistry of Inorganic Materials* [M]. Beijing: China Building Industry Press, 1986:328,355 (in Chinese).

- [25] Mah T I, Petry M D. Eutectic composition in the pseudo binary of $Y_4Al_2O_9$ and Y_2O_3 [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75(7):2006-2009.
- [26] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994:45.
- [27] Glasser L S D, Glasser F P. Silicates M_3SiO_5 . I. Sr_3SiO_5 [J]. *Acta Cryst.*, 1965, 18(3):453-454.
- [28] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Cryst. A*, 1976, 32(5):751-767.
- [29] Pu Y, Zhu D C, Han T. Preparation and characterization of $Ca_{1-x-y}WO_4: xPr^{3+}, yLi^+$ deep red phosphors for white LEDs excited by blue light [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):12-16 (in Chinese).

欢迎订阅 欢迎投稿

《光学 精密工程》(月刊)

《光学 精密工程》是中国仪器仪表学会一级学术期刊,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。由国内外著名科学家任顾问,陈星旦院士任编委会主任,青年科学家曹健林博士担任主编。

《光学 精密工程》坚持学术品位,集中报道国内外现代应用光学、光学工程技术、光电工程和精密机械、光学材料、微纳科学与技术、医用光学、先进加工制造技术、信息与控制、计算机应用以及有关交叉学科等方面的最新理论研究、科研成果和新技术。本刊自 2007 年起只刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省、部委基金项目资助的论文。《光学 精密工程》竭诚欢迎广大作者踊跃投稿。

本刊获奖:

中国精品科技期刊
中国权威学术期刊(RCCSE)
中国科学技术协会择优支持期刊
中国百种杰出学术期刊
第一届北方优秀期刊
吉林省精品期刊

国际检索源:

《美国工程索引》(EI Compendex)
《美国化学文摘》(CA)
《英国 INSPEC》(SA)
《俄罗斯文摘杂志》(PKJ)
《美国剑桥科学文摘》(CSA)

国内检索源:

中国科技论文统计源期刊
中国学术期刊(光盘版)
万方数据系统数字化期刊
台湾华艺中文电子期刊网
中国科学引文数据库
中国物理文献数据库
中国期刊网
中文核心期刊要目总览(北大)
中国学术期刊综合评价数据库
中国科学期刊全文数据库
中国光学文献数据库
中国学术期刊文摘
中国物理文摘

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《光学 精密工程》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176855

传 真:(0431)84613409

E-mail: gxjmgc@ciomp.ac.cn

gxjmgc@vip.sina.com

http://www.oepe.net

国内邮发代号:12-166

国外发行代号:4803BM

定 价:50.00 元/期

帐 户:中国科学院长春光学
精密机械与物理研究所

银 行:中行吉林省分行营业部

帐 号:220801471908091001