

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720091150011

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

白光 LED 用硅酸盐红色荧光粉的
制备及其应用

Preparation and Application of Red-emission Silicate
Phosphors for White LED Lighting

林一森

指导教师姓名: 熊兆贤教授

专业名称: 材料加工工程

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ 熊兆贤教授 ）课题（组）的研究成果，获得（ 熊兆贤教授 ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ 熊兆贤教授 ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

本论文主要采用固相法制备紫外激发的 $\text{Ba}_{2-x-y-m-n}\text{Sr}_x(\text{Li}_2)_y\text{SiO}_4: \text{Ce}^{3+}_m, \text{Mn}^{2+}_n$ 红色荧光粉以及蓝光激发的 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_y(\text{A})_z(\text{SiO}_4)_{1-z}: \text{Pr}^{3+}_x$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}$; $\text{A}=\text{OS}, \text{OP3}$) 荧光粉, 系统讨论热处理工艺、稀土离子掺杂溶度、基质阳离子掺杂、基质阴离子掺杂等对荧光粉性能的影响; 采用水热合成法制备 LSS 荧光粉, 并系统地讨论水热合成条件、稀土离子掺杂溶度、第二步热处理工艺等对荧光粉性能的影响; 最后对荧光粉在远程荧光粉器件中的应用进行初步探索。

首先, 采用固相法制备 $\text{Ba}_{2-x-y-m-n}\text{Sr}_x(\text{Li}_2)_y\text{SiO}_4: \text{Ce}^{3+}_m, \text{Mn}^{2+}_n$ 荧光粉体系, 荧光粉在 284nm 和 340nm 左右各有一个宽的激发带, 在 340nm 激发下, 荧光粉在 410nm 和 620nm 左右各有一个宽带发射, 分别对应 Ce^{3+} 的 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 和 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 能级跃迁; 荧光粉在时, 经第一步热处理以及第二步热处理 Y 后获得最佳发光性能。随着基质中 Ba 离子被 Sr 离子所取代, 当 Ba/Sr 比例从减少到时, 荧光粉红光区域的发射峰从 600nm 红移至 630nm; 改变 Ce/Mn 的摩尔比例, 随着 Ce/Mn 比例的降低, 蓝光区域的发射峰强度降低, 红光区域的发射峰强度增高, 当 Ce/Mn 比例为时, 获得最佳红光发射性能。

同时, 采用固相法制备 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_y(\text{A})_z(\text{SiO}_4)_{1-z}: \text{Pr}^{3+}_x$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}$; $\text{A}=\text{OS}, \text{OP3}$) 荧光粉体系, 荧光粉在 450nm 和 480nm 左右各有一激发峰, 在 450nm 激发下, 荧光粉在 610nm 有一窄峰发射, 对应 Pr^{3+} 离子 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 的能级跃迁; 荧光粉的最佳热处理工艺为第一步、第二步 Y。在 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4: \text{Pr}^{3+}_x$ 中, 当 Pr^{3+} 离子的掺杂量为时, 获得最佳发光性能; 采用 Ba 或 Ca 离子取代 Sr 离子可以有效地提高荧光粉的发光强度, 当 Ba、Ca 离子的取代量为时, 获得最佳发光性能; 采用 OS 或 OP 阴离子取代 SiO_4^{4-} 同样可以大幅度地提高荧光粉的发光强度, 当 OS、OP 的取代量分别为时, 荧光粉获得最佳的发光性能。

然后, 采用水热合成法制备 LSS 荧光粉, 当体系反应, 水热反应条件为, Pr^{3+} 离子掺杂量为%, 第二步热处理工艺为时获得最佳的发光性能。水热合成法得到的前驱体活性较高, 可以在较低温度下制备得到发光强度相对固相法更高的 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4: \text{Pr}^{3+}_x$ 荧光粉, 且前驱体经热处理后得到的样品结晶度更高, 晶形更

为完整，可以有效地改善荧光粉的发光性能，发光强度提高 15%左右。

关键词： $\text{Ba}_{2-x-y}\text{Sr}_x(\text{Li}_2)_y\text{SiO}_4$ ； $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ ； 固相法； 水热合成法

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

In this thesis, UV excited $\text{Ba}_{2-x-y-m-n}\text{Sr}_x(\text{Li}_2)_y \text{SiO}_4: \text{Ce}^{3+}_m, \text{Mn}^{2+}_n$ and blue light excited $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_y(\text{A})_z(\text{SiO}_4)_{1-z}: \text{Pr}^{3+}_x$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}$; $\text{A}=\text{OS}, \text{OP3}$) phosphors were synthesized via solid state reaction. The effects of thermal treatment, concentration of rare-earth ions, cations doping of host, anions doping of host to the properties of phosphor were systematically investigated. The LSS phosphors were prepared by hydrothermal synthesis. The influences of hydrothermal synthesis conditions, concentration of rare-earth ions and second step thermal treatment parameter on the phosphor properties were discussed in detail. Finally, the phosphor was applied in the remote phosphor LED devices.

The $\text{Ba}_{2-x-y-m-n}\text{Sr}_x(\text{Li}_2)_y \text{SiO}_4: \text{Ce}^{3+}_m, \text{Mn}^{2+}_n$ phosphors which synthesized via solid state reaction showed two wide excitation band around 284nm and 340nm. Under 340nm excitation, two broadband emissions at 420nm and 620nm, which corresponded to the energy level transition of $5d^1 \rightarrow 4f^1$ of Ce^{3+} and ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ of Mn^{2+} , was observed, respectively. The phosphors, which heated at in the first step and then at for in the second step, showed optimal luminescent performance by adding 20mol% Li. When the molar ratio of Ba/Sr in the host lattice increased from to, the red emission peak of the phosphors was red-shifted to 630nm from 600nm. The intensity of blue emission was reduced and red emission was enhanced with an increasement of Mn/Ce molar ratio. The best red-emission properties were obtained when the ratio of Ce/Mn was .

The $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_x\text{SiO}_4: \text{Pr}^{3+}_y$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}$; $\text{A}=\text{OS}, \text{OP3}$) phosphors which prepared by solid state reaction showed two excitation peak at 450nm and 480nm, respectively. Under 450nm excitation, a narrow mission peak at 610nm which corresponded to the energy level transition of ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ of Pr^{3+} was obtained. The best heat treatment was at in the first step and at for in the second step. For $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4: \text{Pr}^{3+}_x$, the optimum luminescent properties were attained when the doping amount of Pr^{3+} was. When the Sr^{2+} was substituted by Ba^{2+} or Ca^{2+} , the luminescent intensity effectually increased and the best properties were obtained at 7mol% doping quantity. The luminescent intensity of the phosphors extremely increased effectively by OS or OPsubstituted SiO_4^{4-} . And the optimal properties were achieved when the doping amount of OS and OPwere 7mol% and 6mol%, respectively.

The LSS phosphors which were prepared by hydrothermal reaction showed the best luminescent properties by optimizing the reaction condition. The optimal conditions were: system pH was 1~2, hydrothermal reaction condition was at hours, doping amount of Pr^{3+} was 0.4mol%, the second step treatment is at hours. The phosphors had a high and complete crystallinity due to the precursors which synthesized via hydrothermal reaction gave a high activity. Thus, the phosphors showed a high luminescent intensity at a lower temperature compared to solid state reaction.

Key Word: $\text{Ba}_{2-x-y}\text{Sr}_x(\text{Li}_2)_y\text{SiO}_4$; $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$; Solid-state Reaction; Hydrothermal Synthesis

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 照明器件的发展历程	1
1.2 新一代照明光源——白光 LED	2
1.2.1 LED 的发光原理.....	2
1.2.2 LED 照明的优点.....	3
1.2.3 白光 LED 的实现方案.....	4
1.3 白光 LED 用荧光粉的现状	7
1.3.1 白光 LED 用荧光粉的特点.....	7
1.3.2 白光 LED 用荧光粉的主要体系.....	8
1.3.3 白光 LED 用荧光粉存在的问题.....	11
1.4 白光 LED 用红色荧光粉的研究进展.....	12
1.5 本文研究思路与研究内容	17
第二章 制备工艺及表征方法	19
2.1 实验药品与仪器	19
2.1.1 实验药品.....	19
2.1.2 实验仪器.....	20
2.2 制备工艺	20
2.2.1 固相反应法制备硅酸盐红色荧光粉.....	21
2.2.2 水热合成法制备硅酸盐红色荧光粉.....	22
2.3 表征手段与测试方法	23
第三章 紫外激发 $Ba_{2-x-y-m-n}Sr_x(Li_2)_y SiO_4: Ce^{3+}_m, Mn^{2+}_n$ 红色荧光粉的制备结果及其性能讨论	25
3.1 紫外激发 $Ba_{2-x-y-m-n}Sr_x(Li_2)_y SiO_4: Ce^{3+}_m, Mn^{2+}_n$ 红色荧光粉的制备	25
3.2 热处理条件对 $Ba_{0.9}Sr_{0.8}(Li_2)_{0.2}SiO_4: Ce^{3+}_{0.05}, Mn^{2+}_{0.05}$ 性能的影响	27
3.2.1 荧光粉的晶体结构分析.....	27
3.2.2 荧光粉的微观形貌观察.....	27
3.2.3 荧光粉的激发与发射光谱测试.....	29
3.3 不同 Ce、Mn 掺杂量对 $Ba_{0.9-m-n}Sr_{0.9}(Li_2)_{0.2}SiO_4: Ce^{3+}_m, Mn^{2+}_n$ 性能的影响	30
3.3.1 荧光粉的晶体结构分析.....	31
3.3.2 不同 Ce、Mn 比例 $Ba_{0.9-m-n}Sr_{0.9}(Li_2)_{0.2}SiO_4: Ce^{3+}_m, Mn^{2+}_n$ 的发射光谱测试.....	31
3.4 不同 Ba、Sr 比例含量对 $Ba_{1.7-x}Sr_x(Li_2)_{0.2}SiO_4: Ce^{3+}_{0.05}, Mn^{2+}_{0.05}$ 性能的影响.....	33

3.4.1 荧光粉晶体结构分析.....	34
3.4.2 荧光粉发射光谱测试.....	35
3.5 不同 Li 离子含量对 $\text{Ba}_{1.1-y}\text{Sr}_{0.8}(\text{Li}_2)_y\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}_{0.05},\text{Mn}^{2+}_{0.05}$ 性能的影响	37
3.5.1 荧光粉的晶体结构分析.....	37
3.5.2 荧光粉的微观形貌观察.....	38
3.5.3 荧光粉的激发与发射光谱.....	39
3.6 本章小节	40
第四章 固相法制备 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x-y}\text{M}_y(\text{A})_z(\text{SiO}_4)_{1-z}:\text{Pr}^{3+}_x$ (M=Ba、Ca; A=OS、OP3) 的结果及其性能讨论	41
4.1 硅酸盐 LSS 荧光粉的制备工艺	41
4.2 热处理条件对 LSP 性能的影响	43
4.2.1 荧光粉的晶体结构分析.....	43
4.2.2 荧光粉的微观形貌观察.....	44
4.2.3 荧光粉的激发与发射光谱测试.....	46
4.3 激活剂 Pr^{3+} 掺杂量对 LSS 性能的影响	49
4.3.1 荧光粉的晶体结构分析.....	49
4.3.2 荧光粉的激发与发射光谱测试.....	50
4.4 阳离子 M 取代对 LM1 性能的影响	51
4.4.1 Ba 离子取代对 LSB 性能的影响.....	51
4.4.1.1 荧光粉的晶体结构分析	52
4.4.1.2 荧光粉的激发与发射光谱测试	52
4.4.2 Ca 离子取代对 LSCP 性能的影响.....	54
4.4.2.1 荧光粉的晶体结构分析	54
4.4.2.2 荧光粉的激发与发射光谱测试	55
4.5 阴离子取代对 LS3B _{0.002} (A=OS、OP3) 性能的影响.....	57
4.5.1 阴离子 OS 取代对 LSS6 性能的影响.....	57
4.5.1.1 荧光粉的晶体结构分析	57
4.5.1.2 荧光粉的激发与发射光谱测试	58
4.5.2 阴离子 OP 取代对 LPS 性能的影响.....	58
4.5.2.1 荧光粉的晶体结构分析	59
4.5.2.2 荧光粉的激发与发射光谱测试	59
4.6 本章小结	60
第五章 水热合成法制备 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的结果及其性能讨论.....	61
5.1 水热法制备 LSSP8 荧光粉的实验步骤.....	61
5.2 水热反应条件对 LSSP8 荧光粉性能的影响.....	61
5.2.1 反应体系 pH 值对 LSSP8 荧光粉性能的影响.....	62
5.2.1.1 不同反应体系 pH 值下样品的 XRD 谱	62
5.2.1.2 不同反应体系 pH 值下样品的微观形貌观察	63
5.2.1.3 不同反应体系 pH 值对荧光粉发光性能的影响	66
5.3 水热反应温度与反应时间对样品性能的影响	66

5.3.1 不同水热反应温度与反应时间样品的 XRD 谱.....	66
5.3.2 不同水热反应温度与反应时间样品的微观形貌分析.....	68
5.3.4 不同水热反应温度与反应时间样品的激发与发射光谱测试.....	71
5.4 激活剂 Pr³⁺ 含量对 LSS 性能的影响	71
5.4.1 不同 Pr ³⁺ 含量 LSS 的 XRD 谱.....	71
5.4.2 不同 Pr ³⁺ 含量 LSS 的激发与发射光谱	72
5.5 第二步热处理条件对 Li₂Sr_{0.998}SiO₄:Pr³⁺_{0.004} 荧光粉性能的影响	72
5.5.1 不同热处理条件样品的 XRD 谱.....	73
5.5.2 不同热处理条件样品的微观形貌观察.....	74
5.5.3 不同热处理条件样品的激发与发射光谱.....	76
5.6 本章小结	76
第六章 荧光粉发光机理的初步探讨	77
6.1 引言.....	77
6.2 Pr ³⁺ 离子 f-f 跃迁的发光特征	78
6.3 浓度猝灭效应	79
6.4 Ce ³⁺ 、Mn ²⁺ 离子间的能量传递	81
6.5 基质对荧光粉发光性能的影响	83
6.5.1 晶体场对发射峰峰位的影响.....	84
6.5.2 电子云膨胀效应对发射峰峰位的影响.....	86
第七章 结论与展望	87
7.1 本论文结论	87
7.2 今后工作展望	88
参考文献.....	89
硕士期间发表的学术论文与研究成果	96
致 谢.....	97

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Development of lighting devices	1
1.2 A new generation of lighting—White light LED (WLED)	2
1.2.1 Luminescence principle of LED	2
1.2.2 The advantages of LED Lighting.....	3
1.2.3 Routes to WLED	4
1.3 Current situation of phosphors for WLED	7
1.3.1 Specific characteristics of phosphors for WLED.....	7
1.3.2 Current investigation situation of phosphor for WLED.....	8
1.3.3 Problems existed in phosphors for WLED	11
1.4 Development of red-emission phosphors for white light LED	12
1.5 Purpose and content of the thesis	17
Chapter 2 Techniques for the preparation and characterization	19
2.1 Reagents and apparatuses.....	19
2.1.1 Chemical reagents.....	19
2.1.2 Experiment apparatuses	20
2.2 Preparation processes	20
2.2.1 Preparation of phosphor via solid state reaction.....	21
2.2.2 Preparation of phosphor via hydrothermal reaction.....	22
2.3 Characterization and measurement for the phosphors.....	23
Chapter 3 Results and discussion of $\text{Ba}_{2-x-y-m-n}\text{Sr}_x(\text{Li}_2)_y \text{SiO}_4$: $\text{Ce}^{3+}_m\text{Mn}^{2+}_n$ phosphor	25
3.1 Preparation of Sphosphor	25
3.2 Effects of heating temperature and holding time on the properties of S1phosphor	27
3.2.1 Crystal structure of phosphor.....	27
3.2.2 Microstructure of phosphor.....	27
3.2.3 Luminescent properties of phosphor.....	29
3.3 Effect of the amount of Ce^{3+} and Mn^{2+} on the Properties of $\text{Ba}_{0.9-m-n}\text{Sr}_{0.8}(\text{Li}_2)_{0.2}\text{SiO}_4$: $\text{Ce}^{3+}_m\text{Mn}^{2+}_n$.....	30

3.3.1 Crystal structure of phosphor.....	31
3.3.2 Luminescent properties of phosphor.....	31
3.4 Effect of the amount of Ba and Sr on the Properties of Ba_{1.7-x}Sr_x(Li₂)_{0.2}SiO₄: Ce³⁺_{0.05}, Mn²⁺_{0.05} phosphor.....	33
3.4.1 Crystal structure of phosphor.....	34
3.4.2 Luminescent properties of phosphor.....	35
3.5 Effect of the amount Li on the Properties of Ba_{1.1-y}Sr_{0.8}(Li₂)_ySiO₄: Ce³⁺_{0.05}, Mn²⁺_{0.05} phosphor.....	37
3.5.1 Crystal structure of phosphor.....	37
3.5.2 Microstructure of phosphor.....	38
3.5.3 Luminescent properties of phosphor.....	39
3.6 Summary.....	40
Chapter 4 Results and discussion of Li₂Sr_{1-x-y}M_y(A)_z(SiO₄)_{1-z}: Pr³⁺_x (M=Ba、Ca; A= OS、OP3) Via solid state reaction...41	41
4.1 Preparation and properties of LSS phosphor.....	41
4.2 Effects of heating temperature and holding time on the properties of LSP phosphor.....	43
4.2.1 Crystal structure of phosphor.....	43
4.2.2 Microstructure of phosphor.....	44
4.2.3 Luminescent properties of phosphor.....	46
4.3 Effect of the amount of Pr³⁺ on the Properties of LSS phosphor.....	49
4.3.1 Crystal structure of phosphor.....	49
4.3.2 Luminescent properties of phosphor.....	50
4.4 Effect of the substitution amount of Cation on the properties of LM1....	51
4.4.1 Effect of the substitution amount of Ba on the properties of LSBP.....	51
4.4.1.1 Crystal structure of phosphor.....	52
4.4.1.2 Luminescent properties of phosphor.....	52
4.4.2 Effect of the substitution amount of Anion on the properties of LS3B _{0.002} (A=OS、OP3).....	54
4.4.2.1 Crystal structure of phosphor.....	54
4.4.2.2 Luminescent properties of phosphor.....	55
4.5 Effect of the substitution amount of anion on the properties of LS3B_{0.002} (A=OS、OP3).....	57
4.5.1 Effect of the substitution amount of OS on the properties of LSS6.....	57

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库