

学校编码: 10384

密级 \_\_\_\_\_

学号: 20720081150590

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

$\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M = Sr, Ca, Ba):  $\text{Eu}^{2+}$ , N (N =  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ )

硅酸盐荧光粉的制备和性能研究

Studies on Preparation and Properties of

$\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M = Sr, Ca, Ba):  $\text{Eu}^{2+}$ , N (N =  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ )

Silicate Phosphor

徐 丽 丽

指导教师姓名: 曾 人 杰 教授

专 业 名 称: 材 料 物 理 与 化 学

论 文 提 交 日 期: 2 0 1 1 年 8 月

论 文 答 辩 日 期: 2 0 1 1 年 8 月

2011 年 8 月



## 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( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )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



# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 发光材料.....	1
1.1.1 发光的定义和分类.....	1
1.1.2 发光材料的组成.....	3
1.1.3 影响发光材料性能的主要因素.....	3
1.1.4 发光材料的制备方法.....	5
1.2 发光二极管技术.....	8
1.2.1 白光 LED 照明的现状和未来.....	8
1.2.2 白光 LED 技术.....	9
1.3 白光 LED 用硅酸盐发光材料.....	15
1.3.1 硅酸盐荧光粉的发展历史.....	16
1.3.2 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M = Sr, Ca, Ba): $\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的晶体结构 .....	16
1.3.3 硅酸盐荧光粉的发光机理.....	19
1.3.4 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M = Sr, Ca, Ba): $\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉的制备方法 .....	20
1.4 本课题的研究意义和内容.....	20
参考文献.....	22
第二章 实验部分 .....	27
2.1 实验原料和仪器.....	27
2.1.1 实验原料.....	27
2.1.2 实验仪器与设备.....	28
2.2 样品的制备.....	28
2.2.1 高温固相法制备 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M = Sr, Ca, Ba): $\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉 .....	28
2.2.2 非均相沉淀法制备 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉 .....	30

2.2.3 高温固相法制备 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{N}$ ( $\text{N} = \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ) 荧光粉 .....	32
<b>2.3 表征方法 .....</b>	<b>32</b>
2.3.1 X 射线衍射分析 .....	32
2.3.2 粉体表面形貌分析 .....	33
2.3.3 荧光光谱分析 .....	33
<b>参考文献 .....</b>	<b>35</b>
<b>第三章 <math>\text{Li}_2\text{MSiO}_4</math> (<math>\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}</math>): <math>\text{Eu}^{2+}</math> 荧光粉的发光性能 .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}</math> 荧光粉的发光性能 .....</b>	<b>36</b>
3.1.1 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4: x\text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构 .....	36
3.1.2 名义组成 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱 .....	38
3.1.3 $\text{Eu}^{2+}$ 浓度对 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4: x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响 .....	38
<b>3.2 <math>\text{Li}_2\text{BaSiO}_4: \text{Eu}^{2+}</math> 荧光粉的发光性能 .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 $\text{Li}_2\text{Ba}_{1-y}\text{SiO}_4: y\text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构 .....	40
3.2.2 名义组成 $\text{Li}_2\text{Ba}_{0.990}\text{SiO}_4: 0.010\text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱 .....	41
3.2.3 $\text{Eu}^{2+}$ 浓度对 $\text{Li}_2\text{Ba}_{1-y}\text{SiO}_4: y\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响 .....	42
<b>3.3 <math>\text{Li}_2\text{CaSiO}_4: \text{Eu}^{2+}</math> 荧光粉的发光性能 .....</b>	<b>43</b>
3.3.1 $\text{Li}_2\text{Ca}_{1-z}\text{SiO}_4: z\text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构 .....	43
3.3.2 名义组成 $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的荧光光谱 .....	44
3.3.3 $\text{Eu}^{2+}$ 浓度对 $\text{Li}_2\text{Ca}_{1-z}\text{SiO}_4: z\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响 .....	45
<b>3.4 名义组成 <math>\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995-w}\text{M}_w\text{SiO}_4</math> (<math>\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}</math>): <math>0.005\text{Eu}^{2+}</math> 的发光性能 .....</b>	<b>45</b>
3.4.1 名义组成 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995-w}\text{Ca}_w\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的发光 .....	48
3.4.2 名义组成 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995-w}\text{Ba}_w\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的发光 .....	48
<b>3.5 <math>\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}</math> 的发光性能 .....</b>	<b>49</b>
3.5.1 $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 的晶体结构 .....	49
3.5.2 $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 的发光性能 .....	50
<b>3.6 本章小结 .....</b>	<b>52</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>54</b>
<b>第四章 非均相沉淀法制备 <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}</math> 荧光粉的发光特性 .....</b>	<b>55</b>
4.1 名义组成 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构 .....	55
4.2 名义组成 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的粉末颗粒形貌 .....	56



4.3 名义组成 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱 .....	57
4.4 沉淀条件对 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响 .....	58
4.4.1 沉淀反应温度对 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响 .....	58
4.4.2 沉淀剂用量对 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响 .....	59
4.4.3 $\text{Eu}^{2+}$ 浓度对 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响 .....	60
4.5 助熔剂对 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的影响 .....	61
4.6 本章小结 .....	62
参考文献 .....	64
<b>第五章 <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{N}</math> (<math>\text{N} = \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}</math>) 的发光特性和能量传递</b>	
<b>方式 .....</b>	<b>65</b>
<b>5.1 <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}</math> 的发光特性和能量传递 .....</b>	<b>65</b>
5.1.1 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 的晶体结构 .....	65
5.1.2 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 的荧光光谱和能量传递方式 .....	67
5.1.3 名义 $\text{Tb}^{3+}$ 掺杂量对 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ 发光强度的影响 .....	70
<b>5.2 <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}</math> 的发光特性和能量传递 .....</b>	<b>71</b>
5.2.1 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 的晶体结构 .....	71
5.2.2 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 的荧光光谱 .....	71
5.2.3 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ 的能量传递方式 .....	73
<b>5.3 本章小结 .....</b>	<b>74</b>
参考文献 .....	76
<b>第六章 结论 .....</b>	<b>78</b>
<b>硕士学位期间研究成果 .....</b>	<b>80</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>81</b>



## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Luminescence materials</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 The definition and classification of luminescence .....	1
1.1.2 The composition of luminescence materials .....	3
1.1.3 Main factors of influence on the properties of luminescence materials .....	3
1.1.4 Preparation methods of luminescence materials.....	5
<b>1.2 LED technology</b> .....	<b>8</b>
1.2.1 Introduction for white LED and its future .....	8
1.2.2 White LED technology .....	9
<b>1.3 White LED with silicate luminescent materials</b> .....	<b>15</b>
1.3.1 History and development of silicate luminescent materials .....	16
1.3.2 Crystal structure of $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M = Sr, Ca, Ba): $\text{Eu}^{2+}$ .....	16
1.3.3 Luminescence mechanism of silicate luminescent materials.....	19
1.3.4 Preparing methods of silicate luminescent materials.....	20
<b>1.4 Meaning and contents of this studies</b> .....	<b>20</b>
<b>Reference</b> .....	<b>22</b>
<b>Chapter 2 Experiment</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1 Raw materials and instruments</b> .....	<b>27</b>
2.1.1 Raw materials.....	27
2.1.2 Instruments and equipment .....	28
<b>2.2 Preparation</b> .....	<b>28</b>
2.2.1 Preparation of $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M = Sr, Ca, Ba): $\text{Eu}^{2+}$ phosphors by high temperature solid-state reaction .....	28

2.2.2 Preparation of $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ): $\text{Eu}^{2+}$ phosphors by heterogeneous precipitation .....	30
2.2.3 Preparation of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{N}$ ( $\text{N} = \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ) phosphors by high temperature solid-state reaction .....	32
<b>2.3 Characterization .....</b>	<b>32</b>
2.3.1 X-ray diffraction .....	32
2.3.2 Particle morphology and microstructure analysis .....	33
2.3.3 Photoluminescence spectroscopy .....	33
<b>Reference .....</b>	<b>35</b>

## **Chapter 3 Luminescence properties of $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ):**

### **$\text{Eu}^{2+}$ phosphors .....**

<b>3.1 Luminescence properties of <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4</math>: <math>\text{Eu}^{2+}</math> phosphor .....</b>	<b>36</b>
3.1.1 Crystal structure of $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4$ : $x\text{Eu}^{2+}$ .....	36
3.1.2 Photoluminescence spectra of nominal composition of $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4$ : $0.005\text{Eu}^{2+}$ .....	38
3.1.3 Effects of $\text{Eu}^{2+}$ doping amount in $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4$ : $x\text{Eu}^{2+}$ phosphor .....	38
<b>3.2 Luminescence properties of <math>\text{Li}_2\text{BaSiO}_4</math>: <math>\text{Eu}^{2+}</math> phosphor .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 Crystal structure of $\text{Li}_2\text{Ba}_{1-y}\text{SiO}_4$ : $y\text{Eu}^{2+}$ .....	40
3.2.2 Photoluminescence spectra of nominal composition of $\text{Li}_2\text{Ba}_{0.990}\text{SiO}_4$ : $0.010\text{Eu}^{2+}$ .....	41
3.2.3 Effects of $\text{Eu}^{2+}$ doping amount in $\text{Li}_2\text{Ba}_{1-y}\text{SiO}_4$ : $y\text{Eu}^{2+}$ phosphor .....	42
<b>3.3 Luminescence properties of <math>\text{Li}_2\text{CaSiO}_4</math>: <math>\text{Eu}^{2+}</math> phosphor .....</b>	<b>43</b>
3.3.1 Crystal structure of $\text{Li}_2\text{Ca}_{1-z}\text{SiO}_4$ : $z\text{Eu}^{2+}$ .....	43
3.3.2 Photoluminescence spectra of nominal composition of $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.995}\text{SiO}_4$ : $0.005\text{Eu}^{2+}$ .....	44
3.3.3 Effects of $\text{Eu}^{2+}$ doping amount in $\text{Li}_2\text{Ca}_{1-z}\text{SiO}_4$ : $z\text{Eu}^{2+}$ phosphor .....	45
<b>3.4 Luminescence properties of nominal composition of <math>\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995-w}\text{M}_w\text{SiO}_4</math> (<math>\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}</math>): <math>0.005\text{Eu}^{2+}</math> .....</b>	<b>45</b>
3.4.1 Luminescence properties of nominal composition of $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995-w}\text{Ca}_w\text{SiO}_4$ : $0.005\text{Eu}^{2+}$ .....	48
3.4.2 Luminescence properties of nominal composition of $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995-w}\text{Ba}_w\text{SiO}_4$ : $0.005\text{Eu}^{2+}$ .....	48

<b>3.5 Luminescence properties of <math>\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}</math> .....</b>	<b>49</b>
3.5.1 Crystal structure of $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ .....	49
3.5.2 Luminescence properties of $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ .....	50
<b>3.6 Summary .....</b>	<b>52</b>
<b>Reference .....</b>	<b>54</b>

## **Chapter 4 Preparation of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ phosphor by**

### **heterogeneous precipitation and its properties .....**

<b>4.1 Crystal structure of nominal composition of <math>\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}</math> .....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Particle morphology of nominal composition of <math>\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}</math> .....</b>	<b>56</b>
<b>4.3 Emission spectra of nominal composition of <math>\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}</math> .....</b>	<b>57</b>
<b>4.4 The selection of precipitates in <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}</math> phosphor .....</b>	<b>58</b>
4.4.1 Effects of the reaction temperature in $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ phosphor .....	58
4.4.2 The amount of ammonium carbonate in $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ phosphor .....	59
4.4.3 Effects of $\text{Eu}^{2+}$ doping amounts in $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ phosphor .....	60
<b>4.5 Influences of flux in <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}</math> phosphor .....</b>	<b>61</b>
<b>4.6 Summary .....</b>	<b>62</b>
<b>Reference .....</b>	<b>64</b>

## **Chapter 5 Spectroscopic properties and energy transfer between**

### **$\text{Eu}^{2+}$ and N (N = $\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ )–codoping $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ .....**

<b>5.1 Spectroscopic properties and energy transfer of <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}</math> .....</b>	<b>65</b>
5.1.1 Crystal structure of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ .....	65
5.1.2 Photoluminescence spectra and energy transfer of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ .....	67
5.1.3 Effects of $\text{Tb}^{3+}$ doping amount in $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ .....	70
<b>5.2 Spectroscopic properties and energy transfer of <math>\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}</math> .....</b>	<b>71</b>
5.2.1 Crystal structure of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ .....	71
5.2.2 Photoluminescence spectra of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ .....	71
5.2.3 Energy transfer of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ .....	73
<b>5.3 Summary .....</b>	<b>74</b>
<b>Reference .....</b>	<b>76</b>

<b>Charpter 6 Conclusions</b> .....	<b>78</b>
<b>Publication and research achievement</b> .....	<b>80</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>81</b>

廈門大學博碩

## 摘 要

白光发光二极管 (light-emitting diode, LED) 作为一种很有潜力的固体照明光源, 其光效和色度参数以及价格是最为重要的指标, 而决定这些指标的则是芯片以及涂覆在芯片上的荧光转换材料。目前, 由蓝光氮化镓芯片和黄色 YAG 荧光粉  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  组成的白光 LED 占领主流市场, 其结构简单, 利于批量商业化生产。但它是日亚化学公司 (Nichia Corporation) 拥有的专利; 且其 YAG 荧光粉激发光谱范围 (420 ~ 490 nm) 较窄, 最大波长只达 540 nm 左右, 缺少红光成分; 存在局限性。

因此, 本研究致力于制备一些可被蓝光或近紫外光有效激发的新型荧光粉。选择  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ):  $\text{Eu}^{2+}$  硅酸盐荧光粉为研究对象, 且首次采用非均相沉淀法对  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉进行制备和表征, 并通过掺杂  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  稀土离子来提高该  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉的发光性能。

本研究分为以下三个部分, 各部分均研究了荧光粉的晶体组成和发光性能: 第一部分是用高温固相法制备  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ):  $\text{Eu}^{2+}$  硅酸盐荧光粉, 并研究其发光特性; 第二部分是用非均相沉淀法制备  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉, 研究此制备工艺参数对发光性能的影响; 第三部分是研究以  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  作为敏化剂, 对  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉发光性能和能量传递过程的影响。所获结论如下:

1、用高温固相法成功地制备出  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ):  $\text{Eu}^{2+}$  硅酸盐荧光粉, 并分别研究了  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度在各个  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ):  $\text{Eu}^{2+}$  硅酸盐荧光粉中的最佳掺杂量, 结果分别是名义组成  $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ba}_{0.990}\text{SiO}_4: 0.010\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉在  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的掺杂时, 均可提高发光强度。

2、用非均相沉淀法制备了  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉, 分析对比了非均相沉淀法和高温固相法制备的荧光粉性能, 研究了非均相沉淀法制备  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉时, 沉淀反应温度、沉淀剂添加比例和名义离子掺杂量等对荧光粉发光性能的影响。结果指出: 相对于高温固相法, 非均相沉淀法可在相对较低的温度下制备发光强度相对较高的  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉; 制备的荧光粉的颗粒可呈现出类球

状。在相同的保温反应时间 4 h 时，沉淀反应温度为 60 °C，沉淀剂过量 40 %，Eu<sup>2+</sup>名义掺杂量为 0.005 mol 时，制备的样品发光强度最佳。

3、用高温固相法制备了 Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, N (N = Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) 荧光粉，通过荧光光谱分析研究其发光特性以及激活剂 Eu<sup>2+</sup>与敏化剂 Tb<sup>3+</sup>或 Ce<sup>3+</sup>间的能量传递方式。研究表明：当 Eu<sup>2+</sup>和 Tb<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>共存于 Li<sub>2</sub>SrSiO<sub>4</sub> 基质中时，在 500 ~ 650 nm 范围内，Tb<sup>3+</sup>和 Ce<sup>3+</sup>对 Eu<sup>2+</sup>具有很强的敏化作用，并通过电多极相互作用将能量传递给 Eu<sup>2+</sup>，使得 Eu<sup>2+</sup>在主发射峰的发射强度显著增强。当名义组成 Li<sub>2</sub>Sr<sub>0.995</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.005Eu<sup>2+</sup>时，测得 Tb<sup>3+</sup>的名义掺杂量为 0.010 mol、Ce<sup>3+</sup>的掺杂量为 0.008 mol 时，发光强度最强。

**关键词：**白光 LED；发光强度；非均相沉淀；能量传递



## Abstract

White light-emitting diode (LED) has attracted more attention, as for general lighting applications, the luminous efficiency, colorimetric parameters and the price of LEDs are of great importance which depend on the used phosphors coated GaN: In chips. Currently, the blue GaN chip and yellow YAG phosphor  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  formed white LED occupy the mainstream market, and its simple structure is convenient for mass commercial production. But it is Japanese Nichia Corporation who owns the patent; it has limitations because the excitation spectra range (420 ~ 490 nm) of YAG phosphor is narrow, the maximum wavelength is only about 540 nm and the lack of red component.

In these present studies, attention has been paid to the synthesis of novel phosphors for white LED application via blue or near-UV LED. Therefore,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M = Sr, Ca, Ba):  $\text{Eu}^{2+}$  phosphors were selected as research objects. In this investigation, the heterogeneous precipitation method was employed for the first time, and then the luminescence properties of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  were enhanced by doping N (N =  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ).

There are three parts in this investigation. The influence to the crystal and the luminescence character are studied. Firstly,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M = Sr, Ca, Ba):  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor has been prepared by high-temperature solid reaction method and their luminescence properties have been studied. Secondly,  $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$  phosphor has been prepared by heterogeneous precipitation method. Thirdly,  $\text{Eu}^{2+}$  emission is possible to be sensitized by  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  hosts. The luminescence characteristics and the energy transfer between  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Ce}^{3+}$  were discussed by means of the spectrofluorometry.

1.  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  (M = Sr, Ca, Ba):  $\text{Eu}^{2+}$  silicate phosphors has been prepared by high-temperature solid reaction and the best value of  $\text{Eu}^{2+}$ -doping concentration in them, nominal composition of  $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4:0.005\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Li}_2\text{Ba}_{0.990}\text{SiO}_4:0.010\text{Eu}^{2+}$

and  $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ , respectively. Results also obtained in this investigation showed that codoping  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  into  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$  enhanced the fluorescence intensity of as-synthesized phosphors.

2.  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}$  as a yellow phosphor first time prepared by heterogeneous precipitation. Effects of doping  $\text{Eu}^{2+}$  concentration, precipitation reaction temperature and the amount of the mixture of precipitant on photoluminescent (PL) intensity of the phosphor were investigated. The results indicated that high purity phosphor was obtained at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 10 h, which was lower than that by solid-state reaction method. The phosphor particles without agglomeration had regular shapes. The PL intensity of the phosphor reached the most optimum when the precipitation reaction temperature was  $60\text{ }^\circ\text{C}$  together with the nominal concentration of  $\text{Eu}^{2+}$  doping was at 0.005 mol.

3. The  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{N}$  ( $\text{N} = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) phosphors is prepared by solid-state reaction method. The luminescence characteristics and the energy transfer between  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  or  $\text{Tb}^{3+}$  were discussed by means of spectrofluorometry. The results indicated that in  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  hosts the  $\text{Eu}^{2+}$  emission was mainly from  $4f^7-4f^65d^1$  transitions and possible to be sensitized by  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ . The observed strong enhancement of the  $\text{Eu}^{2+}$  emission for introducing  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  content is attributed to the energy transfer effects from  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  through the electric multipolar interaction. Compared with  $\text{Eu}^{2+}$  doping  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ , the luminescence intensity of  $\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$  co-doping phosphor was significantly improved. The maximum emission intensity of  $\text{Tb}^{3+}$  concentration is 0.010 mol, and then  $\text{Ce}^{3+}$  concentration is 0.008 mol in nominal composition of  $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.995}\text{SiO}_4: 0.005\text{Eu}^{2+}$ .

**Keywords:** white LED; emission intensity; heterogeneous precipitation; energy transfer

## 第一章 绪论

### 1.1 发光材料

#### 1.1.1 发光的定义和分类

当物质受到光的照射、外加电场或电子束轰击等外界的能量激发时，多余的能量会通过光或热的形式释放出来，发射过程有一定的持续时间<sup>[1]</sup>；发光是物体内部以某种方式吸收能量的转化为光辐射的过程。光辐射按照其能量的转化过程可分为平衡辐射和非平衡辐射。发光是指光辐射中非平衡辐射的部分<sup>[2]</sup>。非平衡辐射是在某种外界作用下，物体偏离原来的平衡状态，如果该物体在向平衡态回复的过程中，其多余的能量以光辐射方式进行发射，则称为发光。所以，发光是叠加在热辐射背景上的非平衡辐射中的一种<sup>[2]</sup>。

发光现象的两个主要特征是：一是任何物体在一定温度下都有热辐射，发光是物体吸收外来能量后所发出的总辐射中超出热辐射的部分；二是当外界激发源对物体的作用停止后，发光现象还会持续一定时间，此称为余辉<sup>[1, 3]</sup>。

发光现象可按其被激发的方式分为光致发光、电致发光、阴极射线发光、X射线和高能粒子发光、化学和生物发光等<sup>[1, 5]</sup>。这里主要介绍前两种发光。

##### 1、光致发光（photoluminescence）

光致发光是指用紫外、可见光及红外光激发发光材料而引起发光的现象。它大致经过吸收、能量传递及光发射三个阶段<sup>[4]</sup>。这三个阶段中，光的吸收与发射都经过激发态，发生在能级之间的跃迁。能量传递则是由于激发态的运动。这种能量有两种吸收方式<sup>[6]</sup>：一是被激活剂或杂质吸收；发光中心吸收能量后向较高的能级跃迁，然后再跃迁回到较低能级（图 1.1）或基态能级（图 1.2）；二是被发光材料的基质吸收（图 1.3）

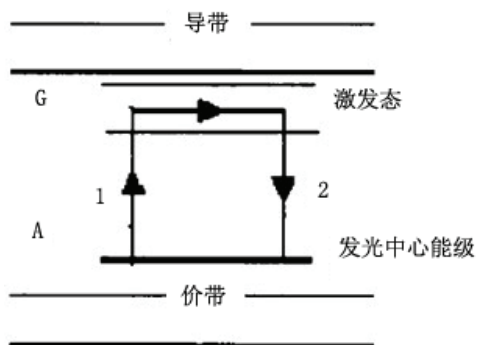


图 1.1 发光机理—自发发光<sup>[6]</sup>  
Fig. 1.1 Spontaneous luminescence<sup>[6]</sup>

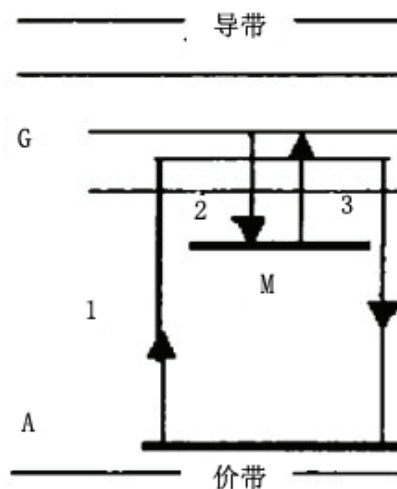


图 1.2 发光机理—受迫发光<sup>[6]</sup>  
Fig. 1.2 Forced luminescence<sup>[6]</sup>

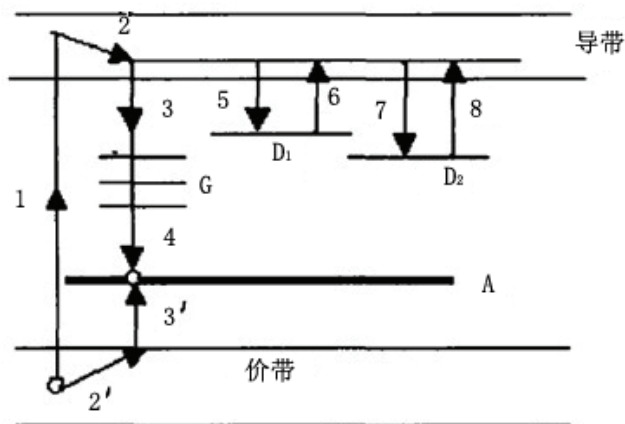


图 1.3 发光机理—基质吸收引起的激发发光过程<sup>[6]</sup>  
(以上 A: 基态, G: 激发态, M: 亚稳态, D<sub>1</sub>: 浅陷阱能级, D<sub>2</sub>: 深能级)  
Fig. 1.3 Excitation process caused by host absorption<sup>[6]</sup>

## 2、电致发光 (electroluminescence)

电致发光是由电场直接作用，将电能转换成光能的发光现象。电致发光分两类：本征型和注入型。现在广泛应用的发光二极管 (light-emitting diode, LED) 是注入型的电致发光。它是一种由载流子注入引起的复合发光。

其他几种发光现象，都有其各自不同的特点，如：X 射线和高能粒子发光是在 x 射线、 $\gamma$  射线、 $\alpha$  粒子或  $\beta$  粒子等高能粒子激发下，发光物质所产生的发光；生物发光是在生物体内，由于生命过程的变化，其相应的生化反应释放的能量激

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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

廈門大學博碩