

# The Research Progress and Preparation Method of White LED Phosphors with Alkaline Earth Silicate Matrix

Zhengwen Feng, Jiangting Sun\*, Jingju Wang, Wei Liu

School of Physics and Electronics Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Email: [417278977@qq.com](mailto:417278977@qq.com)

Received: Sep. 28<sup>th</sup>, 2015; accepted: Oct. 16<sup>th</sup>, 2015; published: Oct. 19<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Energy and materials has been a hot topic in the world, and the energy saving and environmental protection of energy material is one of the focuses. White LED with the advantages of energy conservation, environmental protection, low consumption, small size and long service life, is the development trend of the future lighting energy. This paper focuses on alkaline earth silicate as the matrix of white LED and the research progress of preparation methods of several key problems and the matters needing attention, suitable to guide beginners.

## Keywords

White LED, Alkaline Earth Silicate, The Research Progress, The Preparation of the Key Problem

---

# 白光LED用碱土硅酸盐基质荧光粉的研究进展及其制备方法

冯证文, 孙江亭\*, 王景聚, 刘 威

哈尔滨师范大学, 物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

Email: [417278977@qq.com](mailto:417278977@qq.com)

收稿日期: 2015年9月28日; 录用日期: 2015年10月16日; 发布日期: 2015年10月19日

\*通讯作者。

## 摘要

能源与材料一直是全球的一个热点话题，而节能与环保的能源材料更是其中的焦点。白光LED具有节能环保，耗能低，体积小，寿命长等优点，是未来照明能源的发展趋势。本文着重介绍以碱土硅酸盐为基质的白光LED的研究进展及制备方法的几个关键问题和注意事项，适合对初学者进行指引。

## 关键词

白光LED，碱土硅酸盐，研究进展，制备关键问题

## 1. 引言

LED (Light Emitting Diode)又叫发光二极管，它是半导体二极管的一种，是可以将电能转化成光能的装置。白光LED被称作第四代照明光源，具有节能环保，耗能低，体积小，寿命长，亮度高，稳定性高等优点，作为一种固态绿色照明光源在全球范围内受到青睐，广泛应用在广告、照相机手机光源、军事、航空等各个领域，有着广泛的应用前景。若干年后，家用照明与工业照明如果不用电源就可发光，那我们世界将是一片光明，又可节省能源。由此可见，白光LED作为新光源将冉冉升起。

目前获得白光LED的方式主要有三种：1) 利用红、绿、蓝三基色LED芯片，通过一定比例的组合获得白光，即多色LED组合法，但由于电路复杂而且受温度影响，不同LED的光输出不同，会造成白色光坐标的漂移。2) 利用多个活性层，使LED直接发白光，即多量子阱法。3) 荧光粉涂覆光转换法，可分为蓝光激发和近紫外光激发型，通过LED芯片发光激发荧光粉，荧光粉与芯片发出的组合光混合形成白光。三种方法中，工业化的白光LED大多采用荧光粉涂覆光转换法。其中以硅酸盐作为基质有其突出的优点，传统硫化物体系材料化学稳定性差、在空气中易潮解、亮度低，不能被广泛的应用，已经逐渐被淘汰[1]。而铝酸盐体系荧光粉抗湿性差，需要高温合成，此外在粉体表面还需进行修饰，提高稳定性。与传统硫化物、铝酸盐相比，硅酸盐基荧光粉具有良好的化学稳定性和热稳定性，应用领域广，合成温度稍低，激发光谱宽，可以更好的与LED芯片匹配，因此硅酸盐发光材料成为近年来研究的热点。

## 2. 硅酸盐荧光粉的研究现状

目前白光LED的主要研究途径是通过LED芯片发光激发荧光粉，而硅酸盐作为长余辉发光材料基质稳定性高，应用领域广，材料来源丰富，激发光谱宽，被广泛认为是未来可以替代铝酸盐长余辉发光材料的新型发光材料。

自从1997起，肖志国等人成功研发了稀土离子激活的新型硅酸盐发光材料，其余辉时间超过了20小时[2]，从此陆续发明了一系列稀土激活的硅酸盐材料，主要有以下几类：

### 1) 正硅酸盐体系

$x\text{MO}\cdot y\text{SiO}_2:\text{Eu, Re}$ ,  $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ , 如  $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  为正硅酸盐的典型，它的晶体结构类似于六方晶系的硅锌矿结构，而  $\text{SiO}_4$  拥有正四面体结构，是最早被用作荧光灯和CRT显示器的绿色荧光体。同时正硅酸盐体系也是硅酸盐中最常用作被蓝光LED芯片激发形成白光的硅酸盐基质。

### 2) 焦土硅酸盐体系

$2\text{MO}\cdot\text{Mg}(\text{Zn})0.2\text{SiO}_2:\text{Eu, Re}$ , 如  $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Sr, Ca}$ )，焦土硅酸盐体系以黄长石类为主，结构为双岛状。其中以镁黄长石和锌黄长石为主，如  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  通过4配位的镁和8配位的钙/锶连接成四方

晶系结构[3], 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  可得到性能优异的绿色硅酸盐长余辉发光材料。通用公司所生产的  $\text{A}_2\text{DSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{D} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) 荧光粉获得了专利, 此荧光粉在紫外和近紫外都有较强吸收, 绿光较强, 并掺有少量的红光和蓝光成分, 可用做绿光荧光粉, 通过适当比例的调整可用做单一基质白光荧光粉[4]。

### 3) 硅镁钙石型硅酸盐体系

$3\text{MO}\cdot\text{Mg}(\text{Zn})0.2\text{SiO}_2:\text{Eu}$ , Re, 以  $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 较为常见。当  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$  时, 晶系结构为正交, 当  $\text{M} = \text{Ca}$  时为斜方晶系, 结构为骨架状。J.S. Kim 等报  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  被近紫外光激发, 形成单一基质的白光荧光粉, 掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  时发蓝光和绿光, 而掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  时发红光[5]。Wang 等[6]研究了  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  掺杂  $\text{Al}^{3+}$  离子对发射光谱的影响, 发现微量的  $\text{Al}^{3+}$  离子可以使蓝光和绿光强度发生明显的变化, 而红光强度几乎不变, 而 Y.Y. Liu 等[7]则研究了  $\text{Dy}^{3+}$  的掺杂对基质  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的影响, 得到了同样的结果, 少量的  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂可以使蓝光和绿光的相对强度发生变化, 红光的强度没什么改变。因此荧光体的不同发光强度可以通过掺入不同浓度的  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  来调控,  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  基质表现出的红绿蓝三色发光特征, 使其成为一种重要的新型白光 LED 荧光粉。

### 4) 碱土卤硅酸盐体系

如  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ , 这类硅酸盐是由碱土卤化物和碱土硅酸盐复合而成。它的优点是在紫外合成温度不高, 化学性质稳定, 适合被紫外/近紫外 InGaN 管芯激发, 是一种单一基质高亮度蓝白色荧光粉。杨志平等首次用高温固相法合成了  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉,  $\text{Eu}^{2+}$  在  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$  中占据不同的两种的  $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$  和  $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$  格点, 形成两类发光中心点并分别产生两个峰值分别位于波长 420 nm 和 498 nm 的两个发射带[8]。此荧光粉制备简单、原料容易获得, 是一种可以被紫外/近紫外充分激发的单一基质白光荧光粉。

### 5) 辉石型基质

如  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  是  $\text{C}2/c$  晶系的辉石结构。Sung 等研究了辉石型基质的荧光粉  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , 它在 365 nm 的近紫外激发下的三个主峰位于 450 nm、580 nm 和 680 nm 处, 它的显色指数为 88, 被认为是有潜力的硅酸盐荧光粉[9]。

### 6) $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5$ 基质

孙晓园等[10]首次报道了单掺  $\text{Eu}^{2+}$  的  $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_5$  白光 LED 荧光粉, 其发射光谱由位于 470 nm 与 570 nm 处的两个谱带组成混合成白光, 并且可以和 400 nm 近紫外 InGaN 芯片制成白光 LED 其性能优于目前商用的蓝光管芯泵浦白光 LED。

### 7) 其他基质

如  $\text{Na}_3\text{LnSi}_3\text{O}_9$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Y}$ ) [11]。这种荧光粉发射的白光分别由  $\text{Eu}/\text{Tb}/\text{Tm}$  的红/绿/蓝三色光复合而成, 得到的荧光粉的色坐标为(0.324, 0.364), 白光性能较好。 $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{Lax})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  [12] 是一种可被近紫外光有效的激发新型红色荧光粉, 其红光性能优异, 可做白光 LED 的候选材料。

## 3. 硅酸盐基质的制备方法

随着各国科学家们对硅酸盐基质荧光粉研究的不断深入, 其制备方法多种多样, 近年来发展了很多可以在实验室进行的研究其发光行为的新方法, 例如水热法、燃烧法[13]、共沉淀法、高分子网络凝胶法、表面扩散法, 微波援助法等, 但作为批量生产还需要很大程度的改进。一般来说, 制备不同的材料要采用不同的方法, 而同一种材料也可以采用不同的制备方法。硅酸盐发光材料与其他发光材料一样, 可以采用多种方法, 但一般采用溶胶-凝胶法[14]或高温固相合成法[15]-[17]。

### 1) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法的操作过程是在含高化学活性成分的化合物作为前驱物均匀的混合在溶液中, 金属无机盐发生水解反应形成活性单体, 活性单体进行缩合等化学反应, 形成溶胶, 将溶胶进行干燥处理后形成

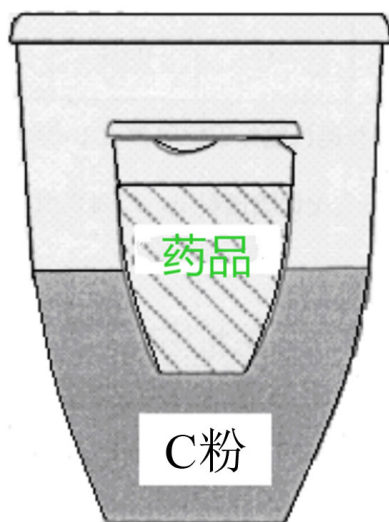


Figure 1. Carbon reduction method  
图 1. 碳还原法

凝胶，再经过热处理等过程后制备出分子乃至纳米结构的材料[18]。溶胶-凝胶法因为是在混合溶液中进行，分布更均匀，在短时间内就可以达到纳米级甚至是分子级，因而活性高，可以达到很好的发光效果，其烧结温度低但制备过程繁琐，还无法达到商业级，不能用于工业生产[19]。

#### 2) 高温固相法

这里主要介绍高温固相法，这也是硅酸盐荧光粉制备中最常用的方法，高温固相法制备出的硅酸盐长余辉发光材料的余辉性能是其他方法无法比拟的。高温固相法制备的发光材料具有产品优异、发光亮度高、发光颜色纯正等优点，并且方法简单，成本不高，适合工业化推广。高温固相反应中要控制好反应气氛，因为反应气氛不同，产物也会有所不同。为了使反应更加充分，可在反应物中适当添加助熔剂，可选熔点较低、而又不影响产物发光性能的物质，如碱金属卤化物，硼酸都可以做助溶剂[20]。

高温固相法的流程[21]-[23]：① 根据反映的化学方程式对各种原料按比例进行准确的称量。② 将初始原料进行混合，并在研钵充分研磨，根据实验效果判断研磨时间最好在一个小时以上，以便将药品混合均匀，接触更充分。③ 煅烧，煅烧的方法有碳还原法或者气体还原法。碳还原法是将药品放置在小高铝坩埚中，然后放入装有碳粉的较大的加盖高铝坩埚中(如图 1)，放入高温箱式炉中煅烧。气体还原法使用的是管式炉，并通入氢气和氮气的混合气体作为还原气体。条件允许的话，气氛还原法得到的产物更加纯净，反应更加完全，并且成功率高。煅烧的温度与时间根据实验经验，不同药品自行调控，温度通常在 1000℃ 以上。④ 当炉内温度冷却至室温后，再将药品取出，放入研钵内再次进行研磨，最后得到发光粉产物。

## 4. 结语

白光 LED 是一种新型的绿色环保能源，是当今光照能源的热点，而以硅酸盐基质的发光材料有着良好的化学稳定性和热稳定性，长期以来人们对其研究和开发都给予极大的重视。本文总结阐述了硅酸盐荧光粉主要的几种体系分类，制备方法及高温固相法的具体制备流程，希望可以引导刚接触发光粉的初学者并提供帮助。

## 基金项目

黑龙江省教育厅科研基金资助项目(11551148)。

## 参考文献 (References)

- [1] 罗昔贤, 段锦霞, 林广旭, 徐晶, 杨宇, 肖志国 (2003) 新型长余辉发光材料. *发光学报*, **24**, 165-170.
- [2] Xiao, Z. (2000) Long afterglow silicate luminescent material and its manufacturing method. *Google Patents*.
- [3] Yu, H., Lai, Y.W., Gao, G.M., Kong, L., Li, G.H., Gan, S.C. and Hong, G.Y. (2011) Photoluminescence and energy transfer studies on  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  codoped  $\text{SrCaSiO}_4$  for white light-emitting-diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 6635-6639. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.116>
- [4] Srivastava, A.M. and Duggal, A.R. (2001) Phosphors for light generation from light emitting semiconductors. *Google Patents*.
- [5] Kim, J.S., Jeon, P.E., Choi, J.C., et al. (2004) Warm white light emitting diode utilizing a single phase full-color  $\text{B}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  phosphor. *Applied Physics Letters*, **54**, 2931-2933. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1695441>
- [6] 王继磊, 王达健, 李岚 (2006) 硅酸盐单基质白光 LED 荧光体的制备和光谱性质. *发光学报*, **27**, 463-468.
- [7] Wang, D.-J., Wang, J.-L. and Li, L. (2006) Colour tuning of single host phosphors for white light by Al addition. *Chinese Physics Letters*, **23**, 2247. <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/23/8/078>
- [8] 杨志平, 刘玉峰, 李雪清 (2006) 用于白光 LED 的高亮度蓝白色荧光粉  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ : $\text{Eu}^{2+}$  的发光性质. *发光学报*, **27**, 629-631.
- [9] Lee, S.H., Park, J.H., Son, S.M., et al. (2006) White-light-emitting phosphor:  $\text{CaMgSiO}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and its related properties with blending. *Applied Physics Letters*, **89**, 221916. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2399338>
- [10] 孙晓园, 张家骥, 张霞, 等 (2005) 新一代白光 LED 照明用一种始于近紫外光激发的单一自光荧光粉. *发光学报*, **26**, 404-406.
- [11] Ananias, D., Carlos, L.D. and Rocha, J. (2006) Unusual full-colour phosphors:  $\text{Na}_3\text{Ln Si}_3\text{O}_9$ . *Optical Materials*, **28**, 582-586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.064>
- [12] 姜伟 (2005)  $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  红色荧光粉的研究及其在三基色白光 LED 上的应用. *中国照明电器*, **8**, 24-29.
- [13] Kingsley, J., Manickam, N. and Patil, K. (1990) Combustion synthesis and properties of fine particle fluorescent aluminous oxides. *Bulletin of Materials Science*, **13**, 179-189. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02744944>
- [14] Jiang, H.Y., Wan, H.F. and Chen, W. (2005) Sol gel synthesis of  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  Long afterglow luminescent material. *Journal of Wuhan University of Technology*, **27**, 17-19.
- [15] Yu, H., Zi, W.W., Lan, S., Zou, H.F., Gan, S.C., Xu, X.C. and Hong, G.Y. (2012) Photoluminescence characteristics of a novel red emitting phosphor  $\text{Li}_2\text{Sr SiO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  for white light-emitting-diodes. *Materials Research Innovations*, **16**, 298-302. <http://dx.doi.org/10.1179/1433075X12Y.0000000013>
- [16] 孙江亭, 徐玲玲, 苏春艳 (2010) 掺钕玻璃和掺钕/铕荧光粉的发光材料及其应用. 哈尔滨地图出版社, 哈尔滨.
- [17] 刘世红, 张莉莉 (2010) 发光材料的制备方法及应用的研究. *建材发展导向*, **9**, 27-28.
- [18] Lee, K.N., Moon, J.H., Oh, J.H., et al. (2009) Sol-gel synthesis of an efficient blue  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ :  $\text{Eu}^{2+}$  thin-film phosphor with two-dimensional triangular-lattice  $\text{SiN}_x$ -air-hole photonic crystal. *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, J283-J287.
- [19] 潘政薇 (2010) 白光 LED 用硅酸盐基稀土荧光粉的制备及发光性能研究. 硕士论文, 南京航空航天大学, 南京.
- [20] 徐叙琮, 苏勉曾 (2004) 发光学与发光材料. 化学工业出版社, 北京.
- [21] 章少华, 周明斌, 胡江峰, 谢冰 (2009) 近紫外光激发的白光 LED 用单基质硅酸盐荧光粉的研究进展. *材料导报*, **5**, 25-29.
- [22] 桑石云, 王细凤, 夏威, 温嘉琪, 林广旭, 朝克夫, 肖志国 (2009) 白光 LED 用硅酸盐基质发光粉的制备及其封装特性. *发光学报*, **4**, 503-508.
- [23] Kim, J.S., Kwon, A.K., Park, Y.H., et al. (2007) Luminescent and thermal properties of full-color emitting  $\text{X}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ : $\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{X}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) phosphors for white LED. *Journal of Luminescence*, **122-123**, 583-586.