

文章编号: 1674-2869(2019)03-0242-06

碱土氯硅酸盐荧光粉的研究进展

周佳, 张佳乐, 戴武斌*, 黄珂, 徐慢, 王树林
武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 开发性能优异的新型发光二极管(LED)用荧光粉一直是发光材料领域的重要挑战。介绍了近年来几种重要碱土氯硅酸盐荧光粉的研究进展, 发现该体系荧光粉材料具有特殊的晶体结构和丰富的阳离子格位, 当被不同的稀土离子激活时可呈现出多种发光性能, 非常适合作为白光LED用荧光粉。但是该体系荧光粉制备方法大多采用高温固相法合成, 并且主要集中在以 Eu^{2+} 等少数稀土离子作为激活剂的荧光粉上。因此, 寻找低成本、高功效的制备方法, 加强对其它碱土氯硅酸盐基质材料或稀土离子复合体系荧光粉的研究, 对于未来白光LED领域的发展和突破具有重要意义。

关键词: 碱土氯硅酸盐; 荧光粉; 白光发光二极管; 研究进展

中图分类号: O482.31 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.03.007

Progress in Alkaline Earth Silicate Chloride Phosphor

ZHOU Jia, ZHANG Jiale, DAI Wubin*, HUANG Ke, XU Man, WANG Shulin

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The development of novel phosphors for ultraviolet light-emitting diodes (LEDs) with excellent performance has always been a significant challenge in the field of luminescent materials. The research progress in several important alkaline earth chlorosilicate phosphors was introduced in detail. It is found that alkaline earth silicate chloride phosphors have special crystal structure and rich cationic sites, enabling them to exhibit different luminescent properties when activated by a variety of dopants. Thus they are suitable to be used in white LEDs. However, the preparation methods of this kind of phosphors are mainly based on the high temperature solid state reaction, and phosphors with only a few kinds of rare earth ions were used as activators, such as Eu^{2+} . Therefore low-cost, high-efficiency preparation methods and the further study on other alkaline earth chlorosilicate matrixes or rare earth ions co-doped phosphors are of great significance for the future development and breakthrough of white LEDs.

Keywords: alkaline earth silicate chloride; phosphor; white light-emitting diode; research progress

白光发光二极管(light-emitting diode, LED)作为一种新型固态照明器件, 因具有体积小、能耗低、效率高、响应快以及寿命长等诸多优点, 被誉为21世纪最有应用前景的第四代照明光源。随着科学技术的不断发展和创新, LED的应用范围在不断扩大, 正迅速成为许多通用照明的首选光

源^[1-4]。目前LED实现白光的技术途径以荧光转换法为主, 即采用蓝色LED芯片或紫外光LED芯片激发三基色荧光粉材料^[5-7]。该方法面临的主要挑战是如何使白光LED器件具有发光效率高、显色指数高及色彩稳定性强等特点, 而性能优异的荧光粉是决定白光LED器件性能的关键所在, 因

收稿日期: 2018-08-30

基金项目: 湖北省技术创新专项(2016ACA160); 武汉工程大学博士启动基金(16QD28); 武汉工程大学第九届研究生教育创新基金(CX2017013)

作者简介: 周佳, 硕士研究生。E-mail: jia.zhou@wit.edu.cn

*通讯作者: 戴武斌, 博士, 特聘教授。E-mail: wubin.dai@wit.edu.cn

引文格式: 周佳, 张佳乐, 戴武斌, 等. 碱土氯硅酸盐荧光粉的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(3): 242-247, 253.

此近年来越来越重视对成本低廉、发光效率高并且物理化学性质稳定荧光粉的研究和开发^[8-9]。

以硅酸盐为基质的荧光粉图大部分阴阳离子以强共价键结合而具有优异的化学稳定性、热稳定性及耐水性,并且制备成本低^[10-11]。碱土卤化物和碱土硅酸盐基质都是支持稀土离子发光的高效基质,由两者复合而成的碱土卤硅酸盐荧光粉仍具有许多优异的性质,例如合成温度低、热稳定性和化学稳定性好、发光效率高且能被紫外光或近紫外光有效激发等,因此对碱土卤硅酸盐荧光粉的研究具有重要的意义。而碱土氯硅酸盐荧光粉作为其中的代表之一,本文介绍了近年来几种重要碱土氯硅酸盐荧光粉的研究进展,指出了当前碱土氯硅酸盐荧光粉存在的问题并对其发展趋势做了分析。

1 研究进展

自 20 世纪以来便发现了多种不同基质结构的碱土氯硅酸盐荧光粉,根据基质所含元素种类的数量,最常见的是四元系和五元系,本文重点介绍以下几种: 1) $\text{Ca}_8\text{M}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$), 如 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ^[12], 该基质中存在六配位的 Ca^{2+} 格位、八配位的 Ca^{2+} 格位及四配位的 Mg^{2+} 格位的 3 种阳离子晶格; 2) $\text{M}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$), 如 $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ ^[13], 该基质中存在六配位的 $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$ 、 $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$ 格位及七配位的 $\text{Ca}^{2+}(\text{III})$ 格位的 3 种阳离子晶格; 3) $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ^[14], 该基质中存在六配位的 $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$ 格位和七配位的 $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$ 、 $\text{Ca}^{2+}(\text{III})$ 格位的 3 种阳离子晶格; 4) $\text{Sr}_8(\text{Si}_4\text{O}_{4+8x})\text{Cl}_8$, 如 $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ ^[15], 该基质中仅存在八配位的 Sr^{2+} 格位。图 1 为具有代表性的基质材料的晶体结构示意图。

由于存在不同的阳离子晶格,当激活剂离子掺杂到基质中,可占据不同的晶格,使荧光粉呈现出多种发光性能,其所处的晶格环境决定荧光粉的发光性能。据相关荧光粉研究报道以来,碱土氯硅酸盐荧光粉中常见的稀土掺杂离子是 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 等。以 Eu^{2+} 作为发光中心的发光材料表现为 $4\text{f}^65\text{d} \rightarrow 4\text{f}^7$ (即 $\text{d} \rightarrow \text{f}$) 能级跃迁,呈宽带发射,其中 5d 轨道裸露在外层,易受外部场环境的强烈影响,发射强度较高且发射光谱随基质的组成和结构的改变而发生明显变化,基本覆盖了从紫外光到可见光整个光谱范围。而 Ce^{3+} 具有强且宽的 $4\text{f}-5\text{d}$ 吸收带,该吸收带可以有效地吸收能量,使其不仅可以作为荧光粉的发光中心,还可以充当敏化剂,将能量传递给其它发光中心,从而提高荧光粉的发光

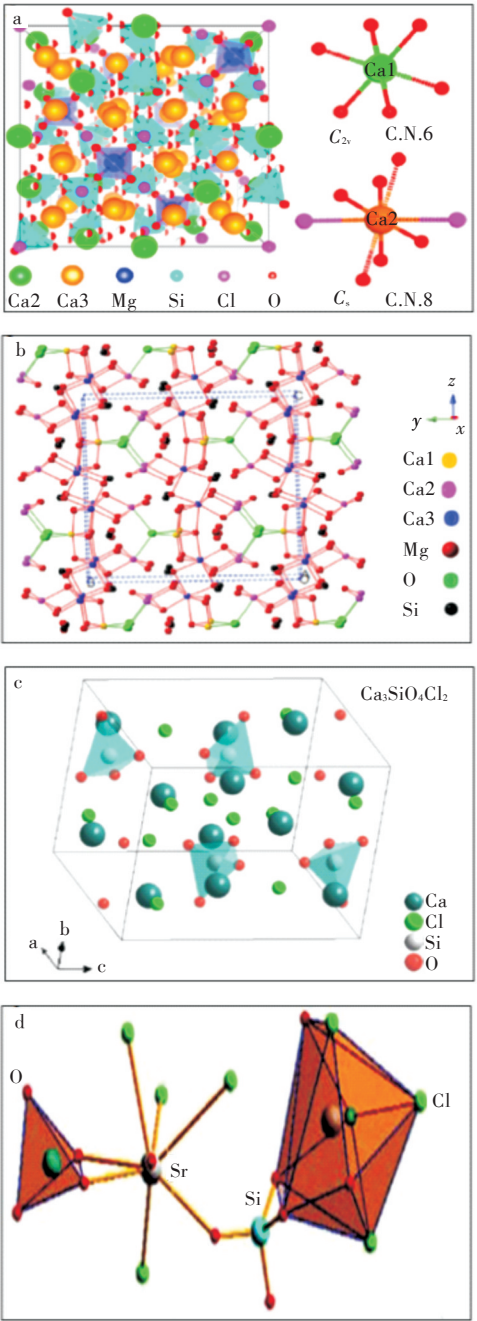


图 1 碱土氯硅酸盐荧光粉基质的晶体结构: (a) $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ^[12], (b) $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ ^[13], (c) $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ^[14], (d) $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ ^[15]

Fig. 1 The crystal structures of alkaline earth silicate chloride phosphors matrices: (a) $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, (b) $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$, (c) $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$, (d) $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$

强度。除了基质晶格对稀土离子有重要影响外,某些基质中负离子团也会吸收能量后传递给稀土离子而使其发光,即基质的敏化作用。除此之外,稀土离子也可以通过敏化剂的敏化作用而使其发光,碱土氯硅酸盐荧光粉常见的敏化剂和激活剂组合包括 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} , Ce^{3+} 和 Tb^{3+} , Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 等,由于它们之间存在高效的能量传递过程,相对于单

掺杂荧光粉,其发光中心的发射强度明显增加。

1.1 $\text{Ca}_8\text{M}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Mg},\text{Zn}$) 基质

$\text{Ca}_8\text{M}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Mg},\text{Zn}$) 基质因具有较强的化学稳定性、在水中不会发生分解且热分解温度高而被广泛关注。 $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ^[16] 和 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ^[17] 具有相同的晶体结构,主要由 $\text{Ca}(\text{I})\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}(\text{II})\text{O}_6\text{Cl}_2$ 、 MO_4 和 SiO_4 多面体互相连接形成复杂的三维框架结构,均为立方晶系,空间群为 $Fd3m$,其中阳离子 Ca^{2+} 格位研究最为广泛,即六配位的 $\text{Ca}(\text{I})\text{O}_6$ 和八配位的 $\text{Ca}(\text{II})\text{O}_6\text{Cl}_2$,分别为 C_{2v} 、 C_i 群对称,由于八配位的 $\text{Ca}^{2+}(\text{II})$ 格位所处的晶体场强高于六配位的 $\text{Ca}^{2+}(\text{I})$ 格位,因此当掺杂离子进入基质占据 Ca^{2+} 格位时,会呈现出多种发光性能。

Liu 等^[18] 系统研究了 $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉的发光性能,研究表明由于存在 2 种不同的 Ca^{2+} 格位 (四配位的 Zn^{2+} 不满足掺杂条件),因此该荧光粉的发射光谱中存在发射中心位于 425 nm 的蓝光发射以及位于 505 nm 的绿光发射,如图 2(a) 所示,由于绿光发射强度显著高于蓝光发射强度,因此该荧光粉表现为绿光发射。在此基础上,Liu 等^[19] 继续研究了 $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 共掺杂荧光

粉的光学性质,由于存在 $\text{Eu}^{2+}\rightarrow\text{Mn}^{2+}$ 能量转移过程,使得共掺杂荧光粉发射光谱出现发射中心位于 505 nm 的绿光发射和位于 550 nm 的黄光发射,如图 2(b) 所示,前者归因于 Eu^{2+} 占据了 Ca^{2+} 格位,而后者归因于 Mn^{2+} 占据了 Zn^{2+} 格位。

Li 等^[20] 和 Lei 等^[21] 均采用改进的固相反应法,首先制备出 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 前驱体,然后与 MgCl_2 反应生成目标荧光粉 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 。由于 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ 基质与 $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ 基质的晶体结构及晶格类型相同,当掺杂相同的稀土离子时,其表现出的光学性质也十分类似。结果表明该荧光粉的激发光谱覆盖紫外和蓝光区域,在紫外光激发下,其发射光谱也呈现出发射中心位于 425 nm 的蓝光发射以及位于 505 nm 的绿光发射。Li 等^[20] 主要研究了该荧光粉对温度的依赖性,如图 2(c) 所示,研究发现该荧光粉的淬火温度为 400 K,此时发射强度仅降低初始值的 50%,当温度超过 500 K,其发射强度完全淬灭,说明 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 是一种热稳定较强的荧光粉。而 Lei 等^[21] 主要研究了 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的长余辉发光特性,研究发现该荧光粉在去除激发源后,能保持长达 3 h 的发光,表明这是一种长余辉发光荧光粉。

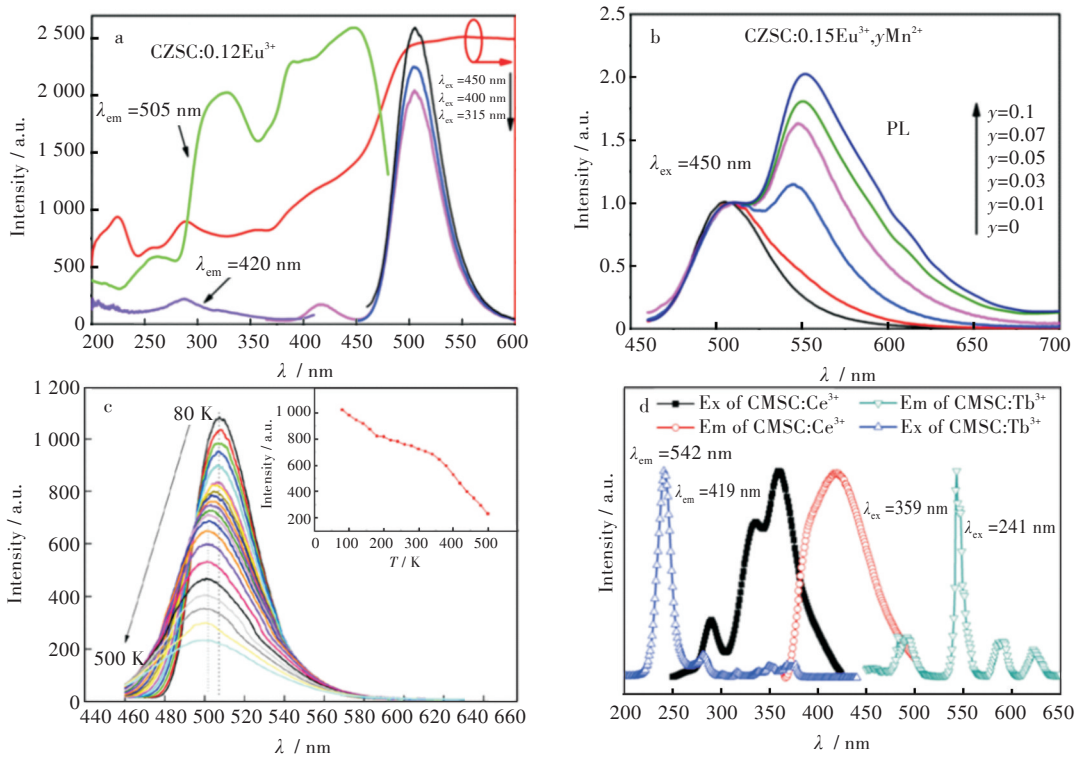


图 2 (a) $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱和发射光谱^[18], (b) $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱^[19], (c) $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 温度依赖性发射光谱^[20], (d) $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱^[23]

Fig. 2 (a)Excitation and emission spectra of $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, (b)emission spectra of $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, (c)temperature-dependent emission spectra of $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$, (d)excitation and emission spectra of $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Tb}^{3+}$

Guo等^[22]则采用改进的溶胶-凝胶法同样制备了该荧光粉,和固相反应法相比,由于该方法制备的荧光粉粒度均匀且分散性好,所以显示出更强的绿光发射,因此在荧光粉的制备过程中寻找合适的制备方法显得十分重要。Zhu等^[23]采用高温固相法合成了 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂荧光粉,如图2(d)所示,由于 Ce^{3+} 的发射光谱和 Tb^{3+} 的激发光谱存在明显的重叠部分,因此在该荧光粉中存在着 $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Tb}^{3+}$ 的能量转移过程,其能量转移机制主要是偶极-偶极相互作用。

1.2 $\text{M}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Ca},\text{Sr}$) 基质

$\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ 是一种以硅酸盐(Si_2O_7)为基本骨架的硅酸盐矿物,经过长期研究确认其属于单斜晶系结构,晶胞参数分别为 $a=1.866\ 5\ \text{nm}$, $b=1.410\ 7\ \text{nm}$, $c=1.813\ 9\ \text{nm}$, $\beta=111.65^\circ$, $Z=8$, $V=4.439\ 2\ \text{nm}^3$ 。Ding等^[24]通过固相反应法制备了 $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉,该荧光粉的激发光谱覆盖280~420 nm波长范围,与近紫外光LED相匹配,并且拥有较高的淬灭温度(450 K),证明该荧光粉适合做为白光LED用绿色荧光粉。

$\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ 也属于该系列基质,该基质属于单斜晶系结构,经过长期研究确认其晶胞参数分别为 $a=1.868\ 5\ \text{nm}$, $b=1.426\ 7\ \text{nm}$, $c=1.847\ 2\ \text{nm}$, $\beta=111.30^\circ$, $V=4.577\ 5\ \text{nm}^3$ 。Li等^[25]和Sun^[26]等均采用传统的固相反应法制备了 $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,他们的研究结果均表明该荧光粉可以被紫外光有效激发,且在相应的紫外光激发下,发射光谱表现出发射中心位于515 nm左右的宽带发射,但是在长波段区域,该发射光谱呈现出不对称发射,因此可以判断该荧光粉中存在不同的发光中心。结果分析表明,由于 Eu^{2+} 与六配位的 Sr^{2+} (I)和七配位的 Sr^{2+} (II)半径十分接近,因此在掺杂过程中 Eu^{2+} 占据着2种 Sr^{2+} 格位,显示出2种不同的发光中心 Eu^{2+} (I)和 Eu^{2+} (II)。在此基础上Sun等^[27]证实了在该荧光粉中存在着 Eu^{2+} (I) $\rightarrow\text{Eu}^{2+}$ (II)能量转移过程,说明能量转移过程不仅可以发生在不同的稀土离子之间,也可以发生在处于不同晶格环境的同种离子之间。

1.3 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ 基质

$\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ 存在低温相和高温相两种相,其多晶型转变温度分别为 $(1\ 006\pm1)^\circ\text{C}$ 和 $(1\ 008\pm2)^\circ\text{C}$ 。该基质的晶体结构主要由比例为2:1的 CaCl_2 和 Ca_2SiO_4 多面体交替层组成,属于单斜晶系,空间群为 $P21/c$ 。其中基质中阳离子 Ca^{2+} 格位的配位情况分别为 $\text{Ca}(\text{I})\text{SiO}_4\text{Cl}_5$, $\text{Ca}(\text{II})\text{SiO}_4\text{Cl}_3$ 和

$\text{Ca}(\text{III})\text{SiO}_4\text{Cl}$,当激活剂离子掺杂到该基质中,可以形成多个发射带^[14,28-29]。

由于 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ 基质存在2种不同的相,当掺杂同种离子 Eu^{2+} ,2种荧光粉表现出不同的光学性质。如图3(a)所示,Baginskiy等^[14]所制备的低温相 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 是一种绿色荧光粉,而Zhao等^[30]所制备的高温相 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 是一种橙色荧光粉,其发射中心位于橙色区域,如图3(b)所示。除此之外,和低温相 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 相比,高温相 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱覆盖范围更广且具有更好的防潮性能,但是其发光颜色并不是理想的颜色。虽然 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 是一种可以被紫外光或蓝光有效激发的荧光粉,其量子效率高达60%,但是仍然需要改善其发光性能。提升该荧光粉发光强度的方法主要有:1)改善制备方法,如Baginskiy等^[14]改善了传统的固相反应法,将该方法分为两步来进行,首先制备出 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$,然后将其和 CaCl_2 再次烧结得到 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$,采用该方法制备的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 的绿光发射强度较原来的固相反应法提高了30%左右;2)通过敏化作用,如Shen等^[31]和Chen^[32]制备了共掺杂荧光粉 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$,由于存在 $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$ 能量转移过程,其绿光发射强度较单掺杂荧光粉均有一定程度的增强,如图3(c)和图3(d)所示。

1.4 $\text{Sr}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}_8$ 基质

$\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 晶体结构属于四方晶系,空间群为 $14/m$,晶胞参数分别 $a=1.117\ 9\ \text{nm}$, $c=0.951\ 3\ \text{nm}$, $Z=2$, $V=1.188\ 1\ \text{nm}^3$ 。该结构主要由 SiO_4 四面体和八配位的 Sr^{2+} 格位结合构成的三维框架组成,其中4个 SiO_4 四面体通过角共享连接形成环,环由不规则的 SrO_4Cl_4 多面体分开。由于该晶体结构只有1个八配位的 Sr^{2+} 位点,为 C_4 群对称,当掺杂离子掺杂到该晶体中,有助于提高荧光粉的发光强度。

Liu等^[33]通过高温固相法制备 $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,并研究了温度对其发光性能的影响。结果发现随着温度从77 K升高至450 K,其发射峰发生了蓝移现象,但是发射强度变化很小,这主要是温度的升高使 $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ 的主晶格增大造成的,但是并未破坏其晶体结构,这充分证明该荧光粉具有优良的热稳定性。 $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8:\text{Eu}^{2+}$ 不仅拥有优良的热稳定性,Liu等^[34]还发现了该荧光粉在真空紫外光和低电压下表现出高强度青光发射,色坐标位于(0.136,0.298)并且衰减时间为0.9 ms,该荧光粉具备以上优良的发光性质使其可以应用在等离子显示板和平板显示器上。除了掺杂 Eu^{2+} 外,Ci

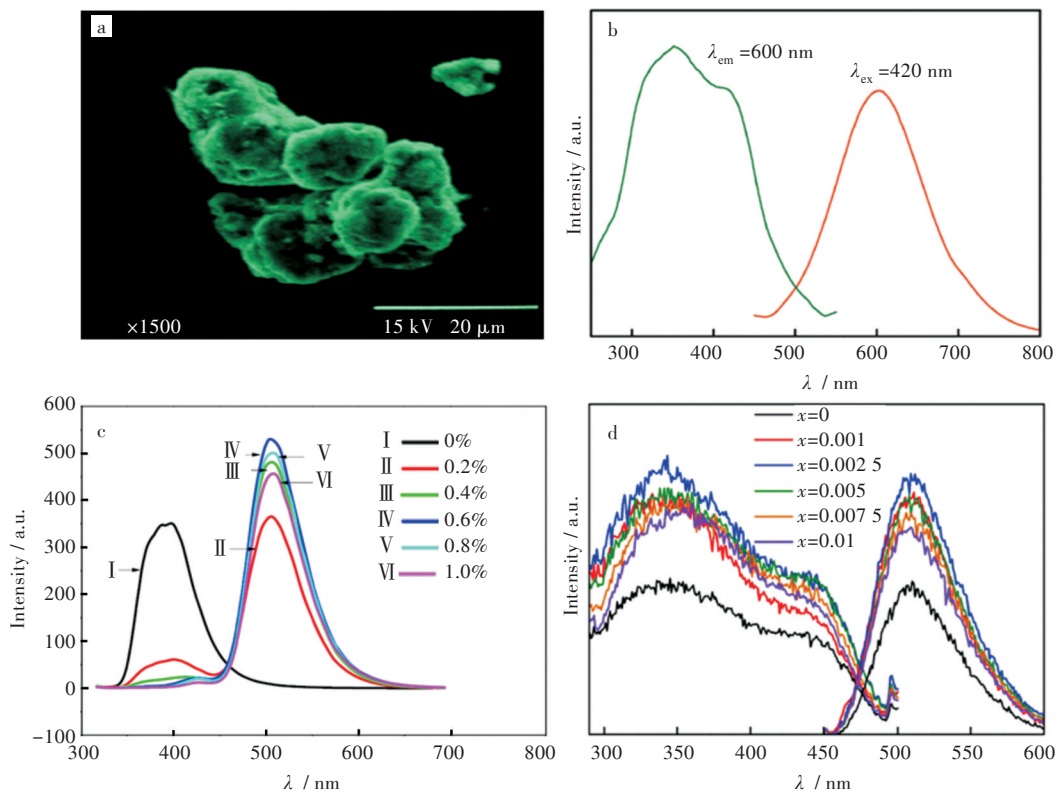


图 3 (a)Ca₃SiO₄Cl₂:Eu²⁺的 SEM 图^[14], (b)Ca₃SiO₄Cl₂:Eu²⁺的激发光谱和发射光谱^[30], (c)Ca₃SiO₄Cl₂:0.0045Ce³⁺,3yEu²⁺的发射光谱^[31], (d)Ca₃SiO₄Cl₂:xCe³⁺,0.02Eu²⁺的激发光谱和发射光谱^[32]

Fig. 3 (a)SEM image of Ca₃SiO₄Cl₂:Eu²⁺, (b)excitation and emission spectra of Ca₃SiO₄Cl₂:Eu²⁺, (c)emission spectra of Ca₃SiO₄Cl₂:0.0045Ce³⁺,3yEu²⁺, (d)excitation and emission spectra of Ca₃SiO₄Cl₂:xCe³⁺,0.02Eu²⁺

等^[15]研究了 Sr₈Si₄O₁₂Cl₈:Ce³⁺,Tb³⁺共掺杂荧光粉,实验发现随着 Ce³⁺/Tb³⁺掺杂率的变化,其荧光粉的色坐标也会不同,也就是说,调节掺杂离子的比例,该荧光粉可以实现从紫蓝光到黄绿光的发射。

2 展 望

通过对近年来几种重要碱土氯硅酸盐荧光粉的研究分析,该体系荧光粉基于其优点可以应用于 LED 中,但是这类荧光粉也存在一些问题,主要包括以下 2 点:1)荧光粉的制备方法较为单一,大部分荧光粉普遍采用高温固相法合成;2)主要集中在以 Eu²⁺等少数稀土离子做为激活剂的荧光粉上,对其它稀土离子研究较少。

当前,白光 LED 是未来固态照明发展的趋势,对各体系荧光粉的研究将会成为研究领域的热点。针对以上碱土氯硅酸盐荧光粉存在的问题,该体系荧光粉存在着很大的改善空间,在未来的研究过程中需要从以下几个方面进行探索:1)寻找低成本、高功效的制备方法,或通过对生产过程的控制以获得性能优异的荧光粉;2)加强对其它碱土氯硅酸盐基质的深入研究,尤其是基质对发光中心的影响;3)从单一基质向复合体系方向转

变,研究多种稀土离子做为激活剂的荧光粉材料;4)以实现该系列荧光粉的生产应用为主。随着碱土氯硅酸盐荧光粉的进一步探究和发现,将会制备出性能更加优良的白光 LED 用荧光粉材料。

参考文献

[1] GEORGE N C, DENAULT K A, SESHADRI R. Phosphors for solid-state white lighting [J]. Annual Review of Materials Research, 2013, 43(1): 481–501.

[2] KWAG D S, SO S H, BAEK S M. Study on thermal and structural stability of high power light-emitting diode lighting system [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(5): 3564–3568.

[3] SMET P F, PARMENTIR A B, POELMAN D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes [J]. Journal of the Electro Chemical Society, 2011, 158(6): 37–54.

[4] KRAMES M R, SHCHEKIN O B, MUELLER-MACH R, et al. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting [J]. Journal of Display Technology, 2007, 3(2): 160–175.

[5] DEVAKUMAR B, GUO H, ZENG Y J, et al. A single-phased warm-white-emitting K₃Y(PO₄)₂:Dy³⁺, Sm³⁺

phosphor with tuneable photoluminescence for near-UV-excited white LEDs [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 157:72–79.

[6] DAI W B, LEI Y F, ZHOU J, et al. 2D photonic crystal layer assisted thiosilicate ceramic plate with red-emitting film for high quality w-LEDs [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100 (11) : 5174–5185.

[7] WEI Z R, ZHENG K, HOU T X, et al. Synthesis and luminescent properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4:x\text{Eu}^{3+}$ red phosphor by hydrothermal method [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, 15(1) : 118–124.

[8] DEVI L L, BASAVAPOORNIMA C, VENKATRAMU V, et al. Synthesis of Ca_2SiO_4 : Dy^{3+} phosphors from agricultural waste for solid state lighting applications [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18):16622–16627.

[9] YE S, XIAO F, PAN Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties [J]. *Materials Science and Engineering R-Reports*, 2011, 71 (1) : 1–34.

[10] WANG F, WANG W, JIN Y. Photoluminescence properties of $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ doped calcium zirconium silicate phosphors with energy transfer for white LEDs [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15) : 16626–16632.

[11] DEWANGAN P, BISEN D P, BRAHME N, et al. Studies on thermoluminescence properties of alkaline earth silicate phosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1383–1388.

[12] ZHOU W J, OU Y Y, LI X H, et al. Luminescence and cationic-size-driven site selection of Eu^{3+} and Ce^{3+} ions in $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57 (23) : 14872–14881.

[13] SHARMA K, TALWAR G, MOHARIL S V, et al. Luminescence of Ce^{3+} in some compounds in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 188: 168–171.

[14] BAGINSKIY I, LIU R S. Significant improved luminescence intensity of Eu^{2+} -doped $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ green phosphor for white LEDs synthesized through two-stage method [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(5) : G29–G32.

[15] CI Z P, SUN M X, JIANG X J, et al. Photoluminescence, thermal properties and energy transfer mechanism of Ce^{3+} , Tb^{3+} co-activated $\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ phosphor [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 60: 279–284.

[16] SUN J F, ZHANG Y D. Ce^{3+} -activated $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: a novel near-ultraviolet converting blue-emitting chlorosilicate phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Materials Letters*, 2016, 181: 4–7.

[17] ZHOU J J, TENG Y, LIU X F, et al. Intense infrared emission of Er^{3+} in $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ phosphor from energy transfer of Eu^{2+} by broadband down-conversion [J]. *Optics Express*, 2010, 18(21) : 21663–21668.

[18] LIU W, HAO Z D, ZHANG X, et al. Near UV and blue-based LED fabricated with $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} as green-emitting phosphor [J]. *Optical Materials*, 2011, 34(1) : 261–264.

[19] LIU W, HAO Z D, ZHANG X, et al. Intense green/yellow emission in $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} , Mn^{2+} through energy transfer for blue-LED lighting [J]. *Journal of Luminescence*, 2011, 131(11) : 2387–2390.

[20] LI J F, ZHANG H R, LEI B F, et al. Luminescent properties of green long-lasting $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} , from Ca_2SO_4 : Eu^{3+} and MgCl_2 at low temperature [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2013, 430(12) : 31–35.

[21] LEI B F, SHA L, ZHANG H R, et al. Preparation and luminescence properties of green-light-emitting afterglow phosphor $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} [J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(12) : 2177–2181.

[22] GUO C F, LI M, XU Y, et al. A potential green-emitting phosphor $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} for white light emitting diodes prepared by sol-gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(21) : 8836–8839.

[23] ZHU G, WANG Y H, CI Z P, et al. $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Ce^{3+} , Tb^{3+} : a potential single-phased phosphor for white-light-emitting diodes [J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132(2) : 531–536.

[24] DING W J, WANG J, ZHANG M, et al. Luminescence properties of new $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$: Eu^{2+} phosphor [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 435(4) : 301–305.

[25] LI Z M, GAO S K, CHEN X X, et al. Synthesis and luminescence properties of green phosphors $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$: Eu^{2+} for white light emitting diodes [J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132 (6) : 1497–1500.

[26] SUN J F, SHI Y M, ZHANG W L, et al. Luminescent and thermal properties of a new green emitting $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$: Eu^{2+} phosphor for near-UV light-emitting diodes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(2) : 400–404.

[27] SUN J F, ZHANG W L, SHI Y M, et al. Green-emitting $\text{Ca}_6\text{Sr}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$: Eu^{2+} phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(1) : J5–J12.

[28] XIE X Z, ZHONG M Z, LI X Q, et al. Red, green and blue-violet emission coexistence in white-light-emitting $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$: Bi^{3+} , Li^+ , Eu^{2+} , Eu^{3+} phosphor [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(2) : 1937–1942.