

# 白光 LED 用红色荧光粉的研究进展

韩俊义<sup>1</sup>, 段庆文<sup>2</sup>

(1. 洛阳单晶硅有限责任公司, 河南 洛阳 471009)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)



段庆文

**摘要:** 白光 LED 具有工作电压低、功耗低、可靠性高、使用寿命长、环境友好和高能效等一系列优点, 是未来照明光源的发展方向。利用 LED 技术实现白光的方法主要有 3 种, 其中采用蓝光、紫光及近紫外 LED 芯片激发红、绿、蓝等三基色或多基色荧光粉得到白光 LED 的技术具有成本低、显色性好等优势, 是白光 LED 的主要发展方向。红色荧光粉在调制白光的色温及改善其显色性等方面起重要作用, 其制备技术是目前制约白光 LED 大规模应用的关键技术, 亟待解决。详细介绍了白光 LED 用红色荧光粉的十余个主要材料体系的发光性能、基本制备方法、取得的研发进展, 简单探讨了其未来发展趋势。

**关键词:** 白光 LED; 红色荧光粉; 稀土; 发光性能; 制备工艺

中图分类号: TQ383<sup>+</sup>.2 文献标识码: A 文章编号: 1674 - 3962 (2011) 03 - 0036 - 11

## Research Development of Red-Emitting Phosphor for White-Light LED

HAN Junyi<sup>1</sup>, DUAN Qingwen<sup>2</sup>

(1. Luoyang Single Crystal Silicon Co., Ltd., Luoyang 471009, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** White-light LED is a promising future lighting source, because it has many advantages including low-voltage, low power consumption, high reliability, long service life, environment-friendliness, and high energy efficiency, etc. Among the three major preparation methods, the one using blue, violet and near ultraviolet LED chip to excite the trichromatic phosphor or multichromatic phosphor based on red, green and blue phosphor is nowadays an acceptable solution, which possesses low cost and better chromogenic performance. However, red-emitting phosphor, the key component in adjusting the color temperature and chromogenic performance in order to get high purity white light, is actually the bottleneck obstructing large-scale application of white-light LED. More than ten red-emitting phosphor material systems for white-light LED usage, their performances, preparation processes, and recent developments are introduced in detail, and the technology trends are briefly discussed.

**Key words:** white-light LED; red-emitting phosphor; rare earth; chromogenic performance; preparation process

### 1 前言

用 LED 光源取代耗电的白炽灯, 然后逐步向整个照明市场进军, 将节约大量的电能。白光 LED 体积小, 易开发成轻薄小巧产品, 可进行平面封装, 制成的器件反应速度快、发热量低、耗电量小、寿命长、能效高、符合环保要求, 这些优点必将使其成为超越白炽灯、荧光灯和 HID 灯的“第 4 代照明光源”, 应用前景十分广阔。

目前, 白光 LED 已开始进入产业化应用阶段。表 1 列出了白光 LED 在照明领域的效能进展。可以看到, 通过十余年的快速发展, 白光 LED 的效能已经比最初提高了三十多倍。2006 年日本的公司开始向市场提供

表 1 单颗白光 LED 的效能进展

Table 1 The efficiency increasing of single white LED

Year	Efficiency/lm · w <sup>-1</sup>	Note
1998	5	Successful development of white LED
1999	15	Filament lamp equivalent
2001	25	Halogen tungsten lamp equivalent
2005	60	Drive current 350 mA
2008	140	Drive current 350 mA
2009	161	Drive current 350 mA

收稿日期: 2010 - 09 - 10

通信作者: 段庆文, 男, 1969 年生, 在读博士, 高级工程师

100 lm/W 的商品化白光 LED，目前世界前几名公司的 100 lm/W 以上的白光 LED 出货均在百万以上。作为长远发展目标，期望单颗白色 LED 在输入功率为 10 W 时达到发光效能 100 lm/W，输出光能 1 000 lm/W。

目前，照明消耗约占整个电力消耗的 20%，大幅降低照明用电是节能减排的最重要和最有效的途径之一。大功率 LED 因其固有的优越性被各国提升到战略

高度。表 2 给出了白光 LED 照明效益的初步预测。根据 DIGITIMES Research 最新统计，高亮度 LED 市场规模将由 2010 年 82.5 亿美元，增长至 2011 年的 126 亿美元，年成长率将高达 53%；其中，LED 照明使用颗数将由 2010 年的 48 亿颗增长至 2011 年的 124 亿颗，主要原因就是来自于 LED 灯泡大规模取代传统白炽灯而生产的节能减排效应。

表 2 白光 LED 照明效益的初步预测

Table 2 The economic benefits estimation of white LED lighting

Aera	Substituting condition	Economic benefits
United States	Replace 55% of the incandescent and fluorescent	Saving about 35 billion U. S. dollars Reduction of 755 million tons of carbon dioxide emissions/year
Japan	Replace of 100% incandescent	Reduction of generation capacity of 1 – 2 nuclear power plants Saving 10 billion liters above oil/year
China Taiwan	Replace of 25% incandescent lamp and 100% fluorescent	Saving 11 billion kW · h of electricity Formation of 50 billion U. S. dollars market
China	Replace the existing one-third of lighting equipment	Saving about 800 million kW · h of electricity Formation of 250 billion U. S. dollars market

利用 LED 技术实现白光的方法主要有 3 种<sup>[1-2]</sup>，详见表 3：① 将红、绿、蓝三基色 LED 芯片组装在一起实现白光。该方法的缺点是容易造成混合白光的色坐标的漂移。② 用蓝色 LED 芯片和可被蓝光有效激发的发黄光荧光粉 YAG:Ce 结合，组成白光 LED。一部分蓝光被荧光粉吸收，激发荧光粉发射黄光，发射的黄光和剩余的蓝光混合，调控它们的强度比，即可得到各种色温的白光。由于采用的是光转换材料，这种白光中实际上缺少红色光谱成分，所以光源的显色性较差。也可加入可被蓝光激发的发红光、绿光荧光粉得到白光。③ 利用近紫外 LED 芯片发出的近紫外光激发红、绿、

蓝三基色荧光粉得到白光<sup>[3-7]</sup>。此外，还可选用两基色，甚至四基色、五基色荧光粉。该方法制备的白光 LED 具有成本低、显色性好等优势。现阶段采用第②、第③种方法制备白光 LED 较为典型，其中所采用的红色荧光粉在调制白光的色温及改善其显色性等方面起重要作用。目前，所需要的蓝色和绿色荧光粉的技术较为成熟，基本上能够达到实际的使用要求，而红色稀土发光粉的研究和应用发展较慢，缺少能够被近紫外光和蓝光有效激发的荧光粉，尤其是高效、高稳定性红色荧光粉的匮乏，导致白光 LED 的显色性偏低，极大地制约了 LED 照明的普及应用。

表 3 白光 LED 的基本方法和原理

Table 2 The process and theory of white LED lighting

Chips	Excitation source	Fluorescence materials	Fluorescence theory
1	Blue LED	InGaN/YAG	Blue light excited YAG phosphor to give out yellow light, and then mixed into a white
1	Blue LED	Blue, green and red trichromatic phosphors	Blue excited red, green and blue trichromatic phosphors to give out white light
1	(Near) UV LED	Blue, green and red trichromatic phosphors	(Near) UV-excited red, green and blue trichromatic phosphors to give out white light
2	Blue + Yellow-Green LED	InGaN, GaP	Packaging two chips with a complementary color relationship to give out white light
3	Blue + Green + Red LED	InGaN, AlInGaP	Packaging three LED chips with three primary colors to give out white light
multi-	Various light colors LED	InGaN, AlInGaP, GaPN	Packaging chips with a variety of colors light in visible region to give out white light

目前使用的高效红色荧光粉大多是 20 世纪 60 年代以来开发的稀土离子激活材料，在组分、性能及制备技术上基本未有重大突破，而随着对能源、环保以及成本的要求提高，LED 照明开始呈现加速发展的趋势，迫使

人们加快寻找新的基质，开发新组分的红色荧光粉，同时对现有红色荧光粉合成方法等各方面进行改进，以满足大规模应用的要求。本文对目前用于白光 LED 的紫光、紫外光及蓝光激发的红色荧光粉的主要材料体系的

研究进展加以介绍,并对白光 LED 用红色荧光粉的发展提出几点建议和展望。

## 2 红色荧光粉材料体系研究进展

### 2.1 $Y_2O_2S:Eu$ 体系红色荧光粉

红色荧光粉  $Y_2O_2S:Eu$  是一种微红色晶体,属六方晶系,不溶于水,化学性质稳定。通过对其光致发光性能的研究,发现这种荧光粉在紫外辐照下能得到有效激发,其发射主峰在 626 nm 附近。监控波长为 626 nm 时,激发光谱最强峰位于 330 nm 附近,在 280 ~ 375 nm 范围内激发强度较高,该荧光粉可匹配发光光谱主峰在 375 nm 以下的紫光 LED 晶片。

王治龙等<sup>[8]</sup>利用硫熔法合成了系列  $Y_2O_2S:Eu_x^{3+}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.1$ ) 的多晶粉末样品。其方法是:采用初始原料为  $Y_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$  和 S,按化学计量比精确称量,把  $Y_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  放在一起充分研磨后加入熔融的  $Na_2CO_3$  和 S,在 1 250 °C 的氮气气氛下,灼烧 2h 得到  $Y_2O_2S:Eu_x^{3+}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.1$ ) 单相样品。样品形貌呈椭球型,晶粒尺寸在 2 ~ 4  $\mu m$  之间。研究表明,随着  $Eu^{3+}$  含量的逐渐增大,样品的发射光谱最大发射峰从 540 nm 右移至 626 nm。在  $Eu^{3+}$  含量为 0.09 时,其红色特征发射峰 626 nm 强度达到最大。此后随着  $Eu^{3+}$  含量继续增加,发射光谱不再有明显变化。

此外,李沅英等<sup>[9]</sup>利用微波辐射法合成了  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  荧光体并对其进行了定量分析;成建波等<sup>[10]</sup>利用射频溅射法合成了  $Y_2O_2S:Eu$  发光薄膜。目前  $Y_2O_2S:Eu$  在 LED 制造领域应用非常广泛,其缺点是色纯度和发光效率仍不十分理想,需要做深入研究来进一步提高其发光性能。

除上述方法以外,已开发的  $Y_2O_2S:Eu$  的其它合成方法还有以下几种:① 利用  $H_2$  或 CO 还原稀土硫酸盐;② 利用 CO 还原稀土亚硫酸盐;③ 用  $H_2S$  或  $CS_2$  与稀土氧化物发生硫化反应;④ 在  $N_2 + H_2O + H_2S$  的混和气氛中使稀土氧化物硫化;⑤ 在  $S + Na_2CO_3 + K_3PO_4$  混和熔盐体系中使稀土氧化物发生硫化。研究表明,第⑤种方法不仅具有较高的工业生产回收率,而且产物的粒度分布较前几种更容易控制,可实现大批量生产。

### 2.2 $YVO_4:Eu$ 体系红色荧光粉

$YVO_4:Eu^{3+}$  是另一种使用得较早的高效荧光粉之一,最初用于彩色电视显像管。钒酸钇( $YVO_4$ )的晶体结构属于正方晶系, $EuVO_4$  与  $YVO_4$  具有相同的晶体结构,所以 Eu 很容易取代  $YVO$  中的 Y,形成高效的  $YVO_4:Eu^{3+}$  发光材料。基质在紫外线激发下,能发出  $VO_4^{3-}$  的蓝色光。该蓝色宽发光带( $\sim 450$  nm)和  $Eu^{3+}$  的

吸收线相重叠,所以  $VO_4^{3-}$  吸收的激发能能有效地传递给  $Eu^{3+}$ ,使  $Eu^{3+}$  高效发光。 $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$  是用 P 取代部分 V 而合成的高效荧光粉, $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$  与  $YVO_4:Eu^{3+}$  具有类似的结构,性能也相近,但是成本下降很多<sup>[11-14]</sup>。

$YVO_4:Eu$  体系红色荧光粉的合成方法主要有 2 种:一种是干法,即高温固相法;另一种是共沉淀法。由于干法易于操作,因而被广泛采用,但是用该法合成的荧光粉后处理较为繁琐而且实验过程耗能高。张瑞西等<sup>[15]</sup>经过多次试验,对用共沉淀法合成  $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$  进行了深入的研究,发现该法具有工艺简单易控的优点,产品优于国内多家使用高温固相法生产的荧光粉,质量达到国内领先水平,而且工艺简单。

虽然对  $YVO_4:Eu^{3+}$  的研究已较为成熟,但王育华等<sup>[16]</sup>还对其进行了掺杂研究,合成了  $Y_{0.85}Bi_{0.1}Eu_{0.05}V_{1-y}M_yO_4$  ( $M = Nb, P$ )。通过对比发现掺杂少量 Nb, P 后, Bi-O 之间的电荷转移跃迁(330 ~ 400 nm)大大增强。用少量  $Nb^{5+}$  取代  $V^{5+}$  后, Bi-O 和 Eu-O 的电荷转移跃迁也都明显增强(240 ~ 320 nm)。由于  $Nb^{5+}$  与  $Eu^{3+}$  之间存在很强的结合作用,因而可以使从基质向激活剂的能量传递得到加强,结果明显地增强了  $Eu^{3+}$  的发射光谱强度。当  $Nb^{5+}$  的物质的量为 0.05 mol ( $Y_{0.85}Bi_{0.1}Eu_{0.05}V_{0.95}M_{0.05}O_4$ ) 时,效果达到最佳,其发射强度是  $Y_{0.85}Bi_{0.1}Eu_{0.05}VO_4$  的 2.1 倍,  $P^{5+}$  的最佳物质的量也为 0.05 mol ( $Y_{0.85}Bi_{0.1}Eu_{0.05}V_{0.95}P_{0.05}O_4$ ),其发射强度是  $Y_{0.85}Bi_{0.1}Eu_{0.05}VO_4$  的 2 倍,同时最佳产物的色坐标较好。

### 2.3 $Ca_{1-x}Sr_xS:Eu$ 体系红色荧光粉

碱土金属硫化物体系  $Ca_{1-x}Sr_xS:Eu^{2+}$  是一类用途广泛的发光基质材料。二价铕掺杂的 CaS 及 SrS 可以被蓝光有效激发而发射出红光,可用作蓝光 LED 晶片的白光 LED 的红色成分,可制造较低色温的白光 LED,显色性明显得到改善。

胡运生等<sup>[17]</sup>采用高温固相反应法在 CO 气氛下制备出  $(Ca_{1-x}Sr_x)S:Eu^{2+}$ ,该荧光粉在 430 ~ 490 nm 可见光激发时发射宽带红光。其合成的方法是:按一定的化学计量比称取 SrS, CaS,  $Eu_2O_3$  和  $w(NH_4Cl) = 1\% \sim 10\%$  后,将所有原料混合均匀,然后再置于箱式高温炉中在 900 °C 条件下烧结 3 h 制得样品。该系列荧光粉的缺点是化学性能不稳定,易潮解,添加辅助剂和表面处理(如包裹  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  等办法),可以有效地减缓荧光粉的潮解、氧化和硫的析出,使其稳定性得到很大提高。

目前使用的红粉硫化物体系主要是  $(Ca_{1-x}Sr_x)S:$

$\text{Eu}^{2+}$  体系, 在蓝区宽带激发, 红区宽带发射, 发射光谱属 600 nm 附近的宽带发射, 半波宽在 70 nm 左右, 发射效率较高。研究发现,  $\text{Sr}/\text{Ca}$  的值对发射光谱有着重要的影响, 随着  $\text{Sr}/\text{Ca}$  值的逐渐增大, 发射主峰也向长波方向移动, 主峰的相对强度也逐渐增大。当  $\text{Sr}^{2+}$  的物质的量浓度  $x$  从 1 降到 0 (mol/L) 时, 该荧光粉的发射主峰也从 609 nm 相应红移到 647 nm (激发波长 460 nm)。因此, 可根据白光 LED 的具体要求, 灵活调整  $\text{Sr}/\text{Ca}$  的比例, 调制其激发光谱及发射光谱, 实现与晶片的良好匹配。共掺杂  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  等可增强红光发射<sup>[18-23]</sup>。

总体说来, 用作白光 LED 中的碱土金属硫化物荧光体是一类高效红光材料, 但其物化性能很不稳定, 易潮解, 易产生腐蚀性强的  $\text{H}_2\text{S}$ 。使用不当时, 对 LED 中的金属引线, 反射碗, 甚至芯片产生慢性腐蚀作用和中毒现象, 致使 LED 器件性能严重受损和毁坏。

庄卫东等<sup>[23]</sup>合成了二价铈激活硫化物和三价铈激活碱土过渡金属复合氧化物 2 个系列的红色荧光粉。研究发现, 三价铈激活碱土过渡金属复合氧化物荧光粉在 350 nm, 360 nm, 380 nm, 460 nm 左右出现较强的激发峰, 因此该荧光粉能被紫外、紫光或蓝光 LED 有效激发。在 460 nm 波长的蓝光激发下, 在 600 nm 附近出现了  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  的跃迁峰。该红色荧光粉稳定性高、光衰减小、色纯度较高。

## 2.4 ZnO 基体系红色荧光粉

以 ZnO 作为基质合成的红色荧光材料稳定性好, 其最大激发峰范围都在 340 ~ 370 nm 范围内, 与 365 ~ 370 nm 紫光 LED 晶片的发射峰大部分相交, 适用于三基色白光 LED 制造。

康明等<sup>[24]</sup>采用溶胶-凝胶法合成了红色荧光粉  $\text{ZnO}:\text{Eu}, \text{Li}$ 。制备条件为: 掺杂元素铕和锂的物质的量比为 4:1, 乙酸锌与柠檬酸三铵的物质的量比为 1:2, 煅烧温度为 600 °C。制成的荧光粉晶体呈球形, 平均粒径约 70 nm, 且粒径分布相对集中。从样品的发射光谱中可以看到 592 nm 和 620 nm 的 2 个发射带, 发射峰值波长为 620 nm, 样品显示出很强的红色荧光。物相研究表明, 掺杂元素 Eu 和 Li 均已进入 ZnO 晶格中, 形成了以  $\text{Eu}^{3+}$  为发光中心的六方晶形结构。另外, 他们还以氧化锌为基质, 非稀土金属锂为掺杂元素, 采用溶胶-凝胶法制备了纳米级的红色光致发光材料  $\text{ZnO}:\text{Li}^+$ , 其平均粒径为 62 nm。合成产物在紫外激发下可发射出波长为 615 nm 左右的宽带光谱<sup>[25]</sup>。

贺香红等<sup>[26]</sup>采用高温固相法合成了  $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  红色荧光粉。以  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为起

始原料, 按照化学计量比分别称取、混匀, 在玛瑙研钵内充分研细, 经模压成型为小圆片, 直接装入刚玉坩埚, 在马弗炉内 1 000 °C 灼烧 4 h, 制得粉末样品。对比研究表明, 在  $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+}$  共掺锂离子之后激发强度显著增强: 在  $\text{Eu}^{3+}$  的灵敏激发线 (395 nm) 处, 其激发强度是单掺  $\text{Eu}^{3+}$  强度的 2.5 倍。特别值得注意的是, 共掺后电荷迁移带由 302 nm 红移到 305 nm, 共掺 Li<sup>+</sup> 后可能增大了 Eu-O 的键长, 导致电荷迁移带移向低能位置, 使材料的光吸收和转换效率得到明显提高。

贺香红<sup>[27]</sup>采用柠檬酸溶胶-凝胶法成功地合成了  $\text{Sm}^{3+}, \text{Li}^+$  掺杂的  $\text{SrZnO}_2$  系列荧光粉。研究发现,  $\text{SrZnO}_2:\text{Sm}^{3+}$  样品的主激发峰位于 413 nm 附近, 能有效地被近紫外光激发, 最大发射峰在 607 nm。在  $\text{SrZnO}_2:\text{Sm}^{3+}$  荧光体中共掺杂  $\text{Li}^+$  后, 样品的晶化程度增加, 晶格轻微膨胀; 在发光性能上, 降低了基质的激发效率, 也削弱了  $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}$  的电荷转移激发强度, 但是增强了样品的橙红光发射。研究显示,  $\text{SrZnO}_2:\text{Sm}^{3+}, \text{Li}^+$  荧光体可望成为一种与 InGaN 管芯匹配的 LED 用红色荧光粉。

## 2.5 石榴石体系红色荧光粉

具有石榴石晶体结构的发光材料通常称为石榴石荧光体, 它是一个庞大的家族, 其组成可用  $[\text{A}]_3[\text{B}]_2(\text{C})_3\text{O}_{12}$  通式表示。石榴石又分铝 (镓) 酸盐、锆酸盐和硅酸盐等盐类。稀土掺杂和过渡金属离子激活的这些盐类都具有优良的发光和激光特性, 其中尤以稀土石榴石特别重要。

Setlur 等合成了一种新型的石榴石结构红光材料  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{SGe})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ <sup>[28]</sup>。该荧光粉在 470 nm 蓝光激发下发射 605 nm 为中心的宽带红光, 半峰宽约 150 nm, 与蓝光芯片组合后得到的白光 LED, 其光效达 20.51 m/W, 显色指数为 76, 色温为 3 500 K, 对色温的改善十分显著 (470 nm 芯片 + YAG: $\text{Ce}^{3+}$ , CCT = 6 700 K)。

刘行仁等制备了  $\text{A}_3\text{M}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{A} = \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}; \text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ ) 锆酸盐石榴石体系<sup>[29]</sup>。研究了荧光粉在 45 nm 蓝光激发下的荧光光谱, 发现  $\text{Cr}^{3+}$  离子发射光谱在室温下具有近红外的宽发射带, 这类材料可有效地将 LED 蓝光转换为红光。

## 2.6 氮化物体系红色荧光粉

针对碱土金属硫化物体系红色荧光粉物化性能不稳定、易潮解等缺点, 近年开发出了稀土激活的, 特别是  $\text{Eu}^{2+}$  激活的氮化物和氮氧化物体系红色荧光粉<sup>[30-31]</sup>, 并得到迅猛发展, 形成新一类的稀土发光材料。

研究表明<sup>[32]</sup>,  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 荧光

体可以有效地被 NUV ~ 蓝绿光激发, 高效发射黄 - 橙 - 红光, 其宽的发射光谱覆盖 550 ~ 750 nm 范围。它们的发射光谱和发射峰值随  $\text{Eu}^{2+}$  浓度增加逐步向长波移动, 红移非常明显。 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ : Eu 氮化物在 465 nm 激发下的量子效率 hQ 按 Ca-Ba-Sr 顺序增加。 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ : Eu 的 hQ 可以达到 75% ~ 80%, 且温度猝灭特性良好, 在 150 °C 仅有百分之几。 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ : Eu 的物理化学性能和发光性能都优于  $\text{Eu}^{2+}$  激活的碱土硫化物及硫代镓酸盐。

作为新型的性能优良的红色荧光体,  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ : Eu 氮化物已在很短时间内就卓有成效地用于白光 LED 中, 使新光源具有了全光谱、高显色性、低色温的优良综合性能, 应用水平进入新阶段。

## 2.7 钼酸盐体系和钨酸盐体系红色荧光粉

W 和 Mo 为同族元素, 结构相似, 加之  $\text{MoO}_4^{2-}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  的特殊性质, 它们可以有效地吸收蓝紫光 LED 发射的光谱, 并传递给掺杂在钨酸盐、钼酸盐或钨/钼酸盐基体中的稀土离子。 $\text{Eu}^{3+}$  离子在红光、纯红光波段有较强的发射光谱, 成为当前红色稀土荧光粉中应用最广泛的稀土离子, 而且  $\text{Eu}^{3+}$  离子激发的钨/钼酸盐的激发光谱在 395 nm (紫光) 和 465 nm (蓝光) 附近有 2 个线性激发峰, 与现阶段 LED 芯片非常匹配。因此, 以钼酸盐和钨酸盐为基质的材料已成为当前 LED 用红色荧光粉研究的重点。已经报道的钨/钼酸盐基红色稀土荧光粉有  $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaMoO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{SrMoO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $M(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$ :  $\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) 等。该体系开发时间较短, 对其研究尚未成熟, 合成方法也较为单一, 在发光机理、研究手段以及合成方法等方面还有很多工作要做。

### 2.7.1 $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ : $\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉

张国有等<sup>[33]</sup>利用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为助熔剂, 采用高温固相反应方法制备了  $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ :  $\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉。研究表明, 这种荧光粉能够被电荷迁移带、紫外光 (280 nm)、近紫外光 (395 nm) 和蓝光 (465 nm) 有效激发, 发出波长主峰位于 613 nm 的红光。395 nm 的近紫外光和 465 nm 的蓝光与紫外和蓝光 LED 的发射波长相匹配, 而且此荧光粉在 280 nm, 395 nm 和 465 nm 光激发下得到的发射光谱形状相似。适量的助熔剂能够提高发光强度, 增强晶体结构的稳定性, 最佳的助熔剂量为 3% (质量分数)。与目前商用的白光 LED 红粉  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ : Eu 相比较, 在 395 nm 光激发下所制备的荧光粉的发光强度是商用荧光粉的 2 倍。赵晓霞等<sup>[34]</sup>进一步研究了采用同样方法合成的单斜晶系的  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉的性能, 得到了相同的结果。

### 2.7.2 $\text{SrMoO}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉

杨志平等<sup>[35]</sup>采用高温固相法合成了  $\text{SrMoO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉, 它的激发光谱为比较特殊的双峰结构, 两主峰分别位于 394 nm 的近紫外区和 464 nm 的蓝色可见光区。其发射谱为线谱, 主峰峰值为 624 nm, 能与紫外和蓝色芯片匹配发出很好的红光。韩勇<sup>[36]</sup>在  $\text{SrMoO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉中加入  $\text{Na}^{3+}$ , 以其作为补偿电荷, 由于基质晶格的原因, 激发光谱的宽带延伸到 350 nm, 能更好地吸收蓝色 LED 所发出的光谱, 使发光亮度提高了 25% 左右。

### 2.7.3 $\text{CaMoO}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉

胡运生等<sup>[3]</sup>采用固相法合成了  $\text{CaMoO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉。其激发光谱近紫外区的主峰位于 394 nm, 蓝色可见光区的主峰位于 464 nm。发射光谱为线谱, 主峰峰值为 616 nm。该红色荧光粉能与紫外光、蓝光 LED 芯片匹配, 发出色纯度很好的红光。分别在 394 nm 和 464 nm 光激发下, 将该红色荧光粉与硫化物荧光粉的发射光谱对比, 可以看出  $\text{CaMoO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射强度明显高于硫化物荧光粉的发射强度, 而且线状峰与宽带峰相比, 具有色纯度高、荧光寿命长等优点。

### 2.7.4 $\text{Li}(\text{MoO}_4)_2$ : $\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉

Wang<sup>[37-39]</sup>等人系统研究了以碱金属二钼酸盐体系为基体的系列荧光粉,  $\text{NaLn}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AEu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$  and  $\text{Y}$ ,  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$  and  $\text{K}$ ) 以及  $\text{A0.5A}'_{0.5}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{A}, \text{A}' = \text{Li}, \text{Na}$  and  $\text{K}$ ), 并且比较了  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Sr}^{3+}$  联合掺杂激活的  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  荧光粉的性能。碱金属离子应是起到电荷补偿的作用。通过比较得出,  $\text{Li}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}^{3+}$  荧光粉在 395 nm 光激发下的红光发射光谱最强, 色坐标为 (0.66, 0.34), 接近 NTSC 的标准值。 $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Sr}^{3+}$  拓宽了激发带宽, 而且提高了  $\text{Eu}^{3+}$  在 395/405 nm 的发射强度。

廖勇等<sup>[40-41]</sup>用高温固相反应法和溶胶 - 凝胶法制备出了性能稳定的  $\text{Li}_{2-x}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}_x$  和  $\text{Sr}_{0.75}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}_{0.25}$  系列钼酸盐红色荧光粉。研究了  $\text{Eu}^{3+}$  浓度、PH 值、柠檬酸用量、反应温度、反应时间等条件对荧光粉发光性能的影响。结果表明, 采用溶胶 - 凝胶法不仅可以降低系统的反应温度, 而且可以很好地控制样品的粒度及分布。研究制备的  $\text{Li}_{2-x}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}_x$  粉末平均粒径为 2 ~ 3  $\mu\text{m}$ , 发光性能较为优异。当式中  $x = 1.0$ , 即为  $\text{Li}(\text{MoO}_4)_2$ :  $\text{Eu}$  荧光粉时, 样品的发射强度最高, 其发射光谱尖峰位于 615 nm 处。

### 2.7.5 $\text{La}_2\text{Mo}_9\text{O}_{29}$ : $\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉

李旭等<sup>[42]</sup>用  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  及助熔剂为原料, 通过高温固相法制成了  $\text{La}_2\text{Mo}_9\text{O}_{29}$ :  $\text{Eu}^{3+}$  红色荧光

粉, 样品为单一相的立方结构  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_9\text{O}_{29}:\text{Eu}^{3+}$  晶体。研究发现, 室温下, 465 nm 激发的  $\text{La}_2\text{Mo}_9\text{O}_{29}:\text{Eu}^{3+}$  的发射光谱由一系列的锐发射峰组成, 其中 620 nm 处的发射峰最强。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  是一种很好的助熔剂, 当其添加质量分数为 3% 时, 可有效提高发光强度。这种荧光粉可以作为蓝 + 黄模式的白光 LED 的红色补光粉, 也可以作为 UV-LED 激发三基色荧光粉的白光 LED 中红粉的候选材料。

#### 2.7.6 $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ ( $M = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) 红色荧光粉

Neeraj 等<sup>[7]</sup>将  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Y}, \text{Gd}$ ),  $\text{WO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  混合后在 500 °C 灼烧 48 h, 研磨后再于 800 °C 灼烧 60 h, 制得了  $\text{NaM}(\text{WO})_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Y}, \text{Gd}$ ) 系列荧光粉; 采用同样方法还可制得  $\text{NaY}_{1-y}\text{Bi}_y(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  系列荧光粉。 $\text{NaY}(\text{WO})_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$  在 393 nm 和 463 nm 附近有 2 个线状激发峰, 将其分别在 400 nm 和 393 nm 光下激发得到的红光与  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  荧光粉进行比较, 发现当激发光谱在 400 nm 时, 前者的最高发光强度仅为后者的 24%, 而以 393 nm 激发时, 前者的最高发光强度可以达后者的 7.28 倍。当激发波长与荧光粉的激发光谱相差只有几纳米时, 荧光粉的发光强度却可能相差几倍甚至几十倍, 由此可见荧光粉的激发光谱与 LED 芯片发射光谱的匹配非常重要。用 Bi 取代  $\text{NaY}(\text{WO})_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$  中的部分 Y 制得的  $\text{NaY}_{1-y}\text{Bi}_y(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉可以得到同样的效果, 其激发光谱与 LED 的发射光谱非常匹配, 是理想的白光 LED 用红色荧光粉。

#### 2.7.7 $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$ 红色荧光粉

Chiu 等<sup>[43]</sup>研究了 Mo/W 比值对  $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$  发光强度的影响, 得到如下结论: 当 Mo/W 为 2/0 时, 即  $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$  的发光强度最高。其原因在于  $\text{WO}_4$  和  $\text{MoO}_4$  基体不同, 导致二者中 2 个  $\text{Eu}^{3+}$  之间的距离有所差别 ( $\text{WO}_4$  中的平均距离为 0.39(1) nm,  $\text{MoO}_4$  中的平均距离为 0.38(6) nm, 这种差异影响了基体与激发离子之间的能量传递, 使得两者的发射强度不同。在对 Li, Na, K 对 Eu 激发的钨/钼酸盐的发光强度影响的研究中亦得出了相同的结论, 而且由于 Li 的半径最小, 钨/钼酸锂钨中 2 个  $\text{Eu}^{3+}$  之间的距离最小, 所以发光强度最高, 而 K 最低。对  $\text{Eu}^{3+}$  激发的 Ca, Sr, Ba 钨酸盐可以得出相同的结论<sup>[44]</sup>。

进一步研究表明, 在红色荧光粉  $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$  中掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  离子, 可使其将白光 LED 上的转换效率提高为红色荧光粉  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$  的 6 倍以上。其激发最高峰值在

390 nm 附近, 并有密集线谱, 与 400 nm 以下的紫光 LED 晶片的发射光谱有较好的交叠。它的发射主峰在 615 nm, 色纯度很高。

#### 2.7.8 $\text{LiEu}(\text{SiO}_2)_{1/6}\text{W}_2\text{O}_8$ 红色荧光粉

井艳军等<sup>[45]</sup>首次引入喷雾热解法制备了  $\text{LiEu}(\text{SiO}_2)_{1/6}\text{W}_2\text{O}_8$  红色荧光粉。将包含 Li, Eu, W 等元素的前驱体溶液雾化后, 流经智能升温炉 (900 °C) 可得到成品。该荧光粉颗粒呈实心近球形、结晶度很高、表面光滑、发光强度较高, 平均粒径 1.5  $\mu\text{m}$  左右且分布较窄。研究表明, 该类荧光粉激发主峰位于 396 nm, 发射主峰位于 615 nm。 $\text{LiEu}(\text{SiO}_2)_{1/6}\text{W}_2\text{O}_8$  发光的色坐标为:  $x=0.6679$ ,  $y=0.3310$ , 与 NTSC 的红色标准基本一致。该荧光粉色纯度非常高, 适用于制造紫光芯片激发的白光 LED。

#### 2.7.9 $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_{2-2x}(\text{SO}_4)_x$ 和 $\text{NaLn}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 等红色荧光粉

Wang 等<sup>[40,46,47]</sup>采用固相反应法制备了多种钼酸盐红色荧光粉, 如  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_{2-2x}(\text{SO}_4)_x$  和  $\text{NaLn}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  等, 并对其结构及性能都进行了详细分析。由于这些荧光粉在近紫外区都存在很强的  $\text{O} \rightarrow \text{M}$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) 电荷转移吸收 (CT), 所以在一个很宽的范围内 (365 ~ 550 nm) 均能被激发, 其中 395 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ) 和 465 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ) 是最强的 2 条激发峰, 与  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发峰位置 (254 nm) 相比, 它们的位置“红移”了很多。它们的发射光谱与  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  相似, 主峰位于 616 nm 左右, 属于  $\text{S}_4$  格位的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁, 较  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  的主发射峰也有所“红移”。

采用高温固相法制备的荧光粉产品粒径较大而且团聚现象严重, 影响发光强度<sup>[48]</sup>, 为解决这一问题, 张艳等<sup>[49]</sup>开发了水热合成法制备亚微米级  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  荧光粉。水热反应 12 h 并经 800 °C 煅烧工艺所得样品具有形状规则的球形及椭球形, 粒度为 0.25 ~ 0.3  $\mu\text{m}$ , 且分布均匀。该样品的 3 组最强激发谱线为 395 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ), 465 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ) 及 535 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ )。在近紫外 395 nm 激发下, 位于 615 nm 附近的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁红光发射强度最高, 达到了商用红粉的 2 倍左右。

#### 2.7.10 $(\text{Ca}, \text{Eu}, \text{M})(\text{WO}_4)_{1-z}(\text{MoO}_4)_z$ ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) 系列红色荧光粉

Shi 等<sup>[48]</sup>采用高温固相反应法合成了  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{M}_y(\text{WO}_4)_{1-z}(\text{MoO}_4)_z$  以及  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Eu}_x\text{M}_y(\text{WO}_4)_{1-z}(\text{MoO}_4)_z$  ( $x=0.24$ ,  $y=0.06$ ,  $z=0-1$ ,  $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) 系列红色荧光粉。研究表明, 2 个系列的红色荧光粉都会被近紫外光 395 nm 激发, 在 616 nm 的发射红光强度非常强; 随着 Mo 含量的增加, 成分为  $z=1$  时的荧光粉

的激发和发射强度达到最大。用 2 个  $\text{Eu}^{3+}$  离子替代 3 个  $\text{Ca}^{2+}$  离子的  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Eu}_x\text{M}_y(\text{WO}_4)_{1-z}(\text{MoO}_4)_z$  系列具有更高的红光发射强度。

## 2.8 $\text{CaCO}_3$ : $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{K}^+$ 红色荧光粉

考虑到原料简单易得、制备和应用成本等因素,潘月晓等<sup>[50]</sup>采用共沉淀-水热法合成了  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  新型红色荧光粉,研究表明其发射光谱峰主要位于 614 nm 和 597 nm 处,对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  和  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  发射。 $\text{CaCO}_3$  作为非常重要的常用无机材料,具有成本低、化学和物理性质稳定等优点,是一种有很大发展空间的红色发光基质材料。

在晶体结构上,由于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的电荷不匹配,造成发光强度下降,影响了荧光粉的性能。为此,可在  $\text{CaCO}_3$  基质中引入碱金属离子掺杂,固相合成时碱金属离子不仅具有助熔降低反应温度的作用,而且作为敏化剂有利于电荷补偿,提高荧光粉的发光强度<sup>[24,51,52]</sup>。

孙蓉等<sup>[53]</sup>采用高温固相法制备了以碱金属 K 作为敏化剂的  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  红色荧光粉。其结论是煅烧温度的提高可改善粉末的晶化程度,提高发光强度,最佳煅烧温度为 640  $^{\circ}\text{C}$ ; 200 ~ 300 nm 波长的激发下主要产生 610 nm 波长的红色荧光,对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁,说明  $\text{Eu}^{3+}$  离子取代  $\text{Ca}^{2+}$  的晶格位置后,占据非中心对称的位置;掺杂 K<sup>+</sup> 离子作为敏化剂,在不影响发射峰位置的同时提高了样品的发光强度。

## 2.9 碱土镁硅酸盐基红色荧光粉

在碱土镁硅酸盐基荧光材料中,阴、阳离子大部分以强共价性离子键结合,具有较高的化学稳定性和热稳定性,克服了硫化物基质的缺点,是一类性能优良的发光材料基质<sup>[54]</sup>。姚光庆等<sup>[55]</sup>验证了  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中存在能量传递,通过  $\text{Eu}^{2+}$  将能量传递给  $\text{Mn}^{2+}$ ,从而得到除了  $\text{Eu}^{2+}$  460 nm 发射外,还得到  $\text{Mn}^{2+}$  690 nm 红色光谱区的发射。

乔彬等<sup>[56]</sup>较为系统地研究了  $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{R} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) 红色荧光粉的发光特性及规律。作者认为,只有处于九配位的  $\text{Eu}^{2+}$  才能将能量传递给  $\text{Mn}^{2+}$  而发出红光。 $\text{Mn}^{2+}$  作为激活剂,因基质和被取代的格位不同,其光致发光的波长变化范围为 500 ~ 700 nm。对于配位离子都是氧的材料,有如下规律:在四面体配位中  $\text{Mn}^{2+}$  发绿光,在八面体配位中  $\text{Mn}^{2+}$  发红光。 $\text{R}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  基质中存在一个八面体六配位的 Mg 格位,及四面体四配位的 Si 格位。从离子半径来说,  $\text{Mn}^{2+}$  (0.083 nm) 与  $\text{Mg}^{2+}$  (0.072 nm) 具有很好的匹配性,而与 Si (0.026 nm) 匹配性很差,且 Si-O 为典型共价键, Mn-O 是典型离子键,因此  $\text{Mn}^{2+}$  更易进入基质

中八面体的  $\text{Mg}^{2+}$  格位,从而发红光。

## 2.10 稀土磷酸盐基红色荧光粉

杨念华等<sup>[57]</sup>以 Gd, Y 和 Eu 的硝酸盐与  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  为原料,采用室温固相反应合成出前驱体,再经过 900  $^{\circ}\text{C}$  煅烧 2 h 首次得到 (Gd, Y, Eu)  $\text{PO}_4$  纳米荧光粉。研究表明:荧光粉属于单斜晶系,独居石结构的正磷酸盐,平均粒径为 60 nm,分散性好,有较高的热稳定性。在 396 nm 紫外光激发下,荧光粉发出  $\text{Eu}^{3+}$  的特征红光,发射主峰位于 613 nm,强度最大,单色性好。

20 世纪 70 年代初, Lagos<sup>[58]</sup> 首先合成出铈(III)、锰(II)激活的磷酸钡钙荧光粉,其发射主波长 650 nm,半峰宽度 82 nm。其后见诸报道的对其作为红色荧光粉材料的研究甚少。近年来,胡建国等<sup>[59]</sup>用高温固相反应法合成了  $(\text{BaCa})_3(\text{PO}_4)_2$ : Ce, Mn 红色荧光粉并进行了较为系统的研究。该粉末为白色晶体,其化学组分中  $\text{Ce}^{3+}$  为助激活剂,  $\text{Mn}^{2+}$  是激活剂,由  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  的能量传递使  $\text{Mn}^{2+}$  激发产生 650 nm 左右的发射,当  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的物质的量相等且都为 0.15 mol,  $\text{Ba}^{2+}$  的物质的量为 0.1 ~ 0.3 mol 时,荧光粉有最高的红光发射亮度。

## 2.11 碱土金属多铝酸盐基红色荧光粉

袁秋华等<sup>[60]</sup>通过溶胶-凝胶法制成了  $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_y\text{Al}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  红色荧光粉,其中  $0.1 \leq x \leq 0.8$ ,  $0.3 \leq y \leq 1.0$ 。将原料  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  和  $\text{MnCO}_3$  制成硝酸盐溶液,然后加入到  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液中,以柠檬酸螯合,通过蒸发、干燥得到淡黄色干凝胶,将干凝胶在 1250  $^{\circ}\text{C}$  条件下灼烧 3.5 ~ 5 h 得到样品。研究表明,在 365 nm 激发下,该荧光粉具有较高量子效率,发射光谱由一个 676 nm 的线峰和一个峰值为 690 nm 的副峰组成,具有很好的色纯度。该荧光粉与主峰在 365 nm 的紫光 LED 晶片具有很好的匹配性。

## 2.12 其它体系红色荧光粉

山田健一<sup>[61]</sup>研制了适用于三基色白光 LED 的  $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  红色荧光粉。它在 395 nm 的近紫外光的激发下能放射出峰值为 613 nm 的红色光。 $x = 0.5$  组分的荧光粉的转换效率能达到最大值 0.14。用外部量子效率为 0.40 的近紫外 LED 与  $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  红色荧光粉和绿色、蓝色荧光粉组配的三基色白光 LED,白光的光效和平均显色指数分别达到了 21.61 m/W 和 83.9。

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  是一种新型红色荧光粉,它的激发峰位于 460 ~ 470 nm 范围内,是与主峰为 465 nm 的蓝光 LED 晶片相匹配的红色荧光材料。刘阁等<sup>[62]</sup>利用水热沉淀

- 高温固相反应法制成了  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 。通过对其纯相粉末荧光性质的研究, 发现该荧光粉样品的最大激发峰位于 459 nm 波长处, 且在 415 nm 波长处有一小的激发峰。而样品的发射带落在 615 ~ 683 nm 的波长范围内, 其中最大发射峰的波长位于 655 nm 处, 表明在 459 nm 波长的光激发下, 样品能够发出红色光。

冷崇燕等<sup>[63]</sup>采用固相法合成了  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉, 其发射谱线较多, 主要发射 591.86, 613.39, 618.2, 698.11, 703 nm 的可见光, 是一种发光强度较高的红色荧光粉。其性能的提高还有待进一步研究。

此外, 传统的红色荧光粉还有  $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6:\text{Mn}$  和  $\text{Mg}_5\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}$ , 它们在 400 nm 以下均能有效激发, 其发射峰有 657.5, 650, 640, 630, 625 nm 等 5 个窄的峰, 具有较好的色纯度。但由于 Ge 价格昂贵, As 毒性大, 所以它们的应用受到很大的限制。

### 3 $\text{Eu}^{3+}$ 的红光激发机理

稀土离子作为荧光粉的激活剂得到了广泛的研究。稀土金属 Eu 的外层电子结构为  $5p^6 6s^2 4f^7 5d^2$ , 由于其特殊的结构,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的材料对蓝色 LED 的蓝光发射有很好的吸收, 而且在紫外激发下也有很高的量子效率, 有较弱的吸收, 能产生高强度的红色发射峰, 有着非常高的转换效率, 在 395 nm 的近紫外光照射时会激发出更多的红色光。尤其是  $\text{Eu}^{3+}$  离子在基质中占据非对称中心位置时, 它的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁在红光范围有很强的发射, 所以  $\text{Eu}^{3+}$  是一种很好的红色荧光粉激活剂, 已成为目前红色荧光粉中最常用的激活剂<sup>[64-67]</sup>, 以此为基础已开发出若干系列商用的红光荧光粉。

对于  $\text{Eu}^{3+}$  的激活机理, 目前基本一致的看法是:  $\text{Eu}^{3+}$  进入基质晶格以后, 部分取代了原来该位置的金属离子, 原来基质晶格吸收的能量被转移到  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  受到激发而发出不同波长的光。由于晶格振动及镧系元素所具有的较强自旋-轨道耦合, 使得光谱选律禁阻解除, 一些原来属于禁阻的跃迁(f-f 跃迁)也出现在光谱中, 而且拥有较好的红色显色性。 $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁的发射波长在 620 nm 左右, 属于电偶极跃迁。根据晶体场理论: 不同<sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> 谱项中属于晶体场同一不可约表示的 Stark 能级间的  $H_{CF}$  的矩阵元不为 0, 这表明晶体场可能混杂不同 J, 但属于晶体场同一不可约表示的状态(J 混杂), 这种混杂削弱了辐射跃迁的选择定则。在  $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$  的光谱中,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁是禁阻的, 但是在有些对称性下, J=2 的能级中又属于恒等表示的 Stark 能级, 在晶体场作用下与 J=0 的能级混杂, 使  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

的电偶极跃迁允许<sup>[15,64,68]</sup>。

$\text{Eu}^{3+}$  的磁偶极跃迁  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  是允许的, 其发射波长约为 594 nm,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  跃迁受  $\text{Eu}^{3+}$  周围环境的影响相对较弱, 因此其强度变化并不明显, 而  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁属于超灵敏跃迁, 受周围环境的影响比较大(一般较强), 因此在不同的环境中其强度的差别也很大, 石建新等<sup>[69]</sup>对  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$  中的 2 个跃迁进行详细研究得到二者强度的比率为:  $I_{(0-2)}/I_{(0-1)} = 1.85$ 。

## 4 发展趋势展望

尽管白光 LED 红色荧光粉的研究已经取得了较大的进展, 已开发出很多种类的红色荧光粉, 但总体而言, 还不能达到当今 LED 技术对它的总体要求目标。红色荧光材料应朝着高稳定性、高效率、高色纯度等方向发展, 应重点做好以下几方面的工作:

(1) 开发出新的高效激活剂, 稀土金属具有复杂的电子结构, 能级十分丰富, 近年来国内外在这方面的研究鲜有重大突破, 加强该领域的研究刻不容缓, 应作为重点方向突破。

(2) 加强荧光粉的吸收和发射基础理论研究。对于稀土离子的  $4f^{(n-1)}5d$  组态的实验和理论研究已经有了很好的开端, 还需进一步分清哪些是特定体系中的特殊行为和哪些是稀土离子  $4f^{(n-1)}5d$  组态的普遍规律。全面理解稀土离子  $4f^{(n-1)}5d$  组态, 并把这些认识应用到新材料的开发中。

(3) 改进现有荧光粉的配方, 通过稀土、碱土金属掺杂, 筛选新型助熔剂, 改变荧光粉的晶体性质, 提高白光 LED 的发光效率。

(4) 改进制备方法, 优化现有固相法、沉淀法、水热法、喷雾热分解法等工艺参数, 降低制备成本, 同时开发新型的制备技术, 如采用溶胶-凝胶法、气相化学法、微波法、超声波法等合成荧光粉, 提高其性能。加强粉体后续处理研究, 提高其物化性能。

(5) 改进研究方法, 将计算机模拟技术引进到材料设计中, 可以大大提高工作效率。Sohn 等<sup>[70]</sup>采用计算机追源模拟组合化学技术(GACC)合成了高效的红色荧光粉  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ga}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ 。在荧光粉这一技术领域, 日本、韩国等走在了世界的前列, 我国的研究水平整体比较落后, 亟需采用计算机模拟等高效手段开展研究。

## 参考文献 References

- [1] Wang Le(王 乐). Research on the LED for Lighting and Design (关于 LED 应用于照明的研究与设计) [D]. Hangzhou:



- Zhejiang University, 2005.
- [2] Georg Bogner, Alexandra Debray, Guenther Heidel, *et al.* White LED[C]//*Proc SPIE*. USA: SPIE, 1999, 3 621: 143 – 150.
  - [3] Hu Y, Zhuang W, Ye H, *et al.* A Novel Red Phosphor for White Light Emitting Diodes[J]. *J Alloy Compd.*, 2005, 390 (1 – 2): 226 – 229.
  - [4] Zhang Kai(张 凯), Liu Hezhou(刘河洲), Hu Wenbin(胡文彬). 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. *Mater Rev*(材料导报), 2005, 19(9): 50 – 53.
  - [5] Sun Xiaoyuan(孙小园), Zhang Jiahua(张家华), Zhang Xia(张 霞), *et al.* 新一代白光 LED 照明用一种适于近紫外光激发的单一白光荧光粉[J]. *Chin J Lumin*(发光学报), 2005, 26(3): 404 – 406.
  - [6] Wu Hao(吴 昊), Pan Yuexiao(潘跃晓), Guo Chongfeng(郭崇峰), *et al.* 白光 LED 用稀土荧光粉的制备和性质[J]. *Chin J Lumin*(发光学报), 2006, 27(2): 201 – 205.
  - [7] Neeraj J S, Kijima N, Cheetham A K. Novel Red Phosphors for Solid-State Lighting: the System  $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$ :  $\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ )[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 387(1 – 3): 2 – 6.
  - [8] Wang Zhilong(王治龙), Wang Yuhua(王育华). 红色蓄光材料  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  的硫熔法制备及其发光性能[J]. *J Fun Mater*(功能材料), 2005, 9(36): 1 328 – 1 330.
  - [9] Li Yuanying(李沅英), Qi Lian(戚 瀛), Cui Junfeng(崔俊锋), *et al.* 微波辐射法合成的  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  荧光体的定量相分析[J]. *Chin Rare Earths*. (稀土), 1998, 19(3): 18 – 21.
  - [10] Cheng Jianbo(成建波), Li Junjian(李军建), Qi Kangcheng(祁康成). 射频溅射法制作  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$  发光薄膜[J]. *J Vac Sci Technol*(真空科学与技术), 2002, 22(3): 202 – 204.
  - [11] Kazuyoshi Uematsu, Ayumi Ochiai, Kenji Toda, *et al.* Characterization of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  Phosphors Synthesized by Microwave Heating Method [J]. *J Alloys Comp*, 2006, 408 – 412(9): 860 – 863.
  - [12] Xie Rongjun, Naoto Hirotsaki. Silicon-Based Oxynitride and Nitride Phosphors for White LEDs-A Review [J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2007, 8(7 – 8): 588 – 600.
  - [13] Lai Huasheng, Chen Baojiu, Wu Xua, *et al.* Fine Particles  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  Phosphor for PDP Prepared by Coprecipitation Reaction [J]. *Mater Lett*, 2006, 60 (11): 1 341 – 1 343.
  - [14] Lai Huasheng(赖华生), Chen Baojiu(陈宝玖), Xu Wu(许武), *et al.* 稀土钒磷酸盐荧光粉的共沉淀法合成及光致发光[J]. *J Chin Soc Rare Earths*(中国稀土学报), 2005, 23(1): 31 – 35.
  - [15] Zhang Ruixi(张瑞西), Wang Tao(王 涛), Jing Yanjun(井艳军), *et al.*  $\text{Eu}^{3+}$  激活的红色荧光粉的研究进展 [J]. *Mater Rev*(材料导报), 2008, 22 (Special Edition XI): 286 – 289.
  - [16] Ci Zhipeng, Wang Yuhua, Zhang Jiachi, *et al.*  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mo}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ : A Novel Red Phosphor for White Light Emitting Diodes[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, 403(4): 670 – 674.
  - [17] Hu Yusheng, Zhuang Weidong, Ye Hongqi, *et al.* Preparation and Luminescent Properties of  $(\text{Ca}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  Red-emitting Phosphor for White LED [J]. *J Lumin*, 2005, 111(3): 139 – 145.
  - [18] Li Guangda(李光大). A Kind of Phosphor Powder(一种夜光粉): China, CN 88105093.8[P]. 1990 – 01 – 31.
  - [19] Mao Xianghui, Wu Zhenguo, Lian Shixun. The New Synthesis Method and Application of the Red  $\text{CaS}:\text{Eu}$  Phosphor[J]. *J Rare Earths*, 1995, 25(1 Special Issue): 250 – 253.
  - [20] Jia Dongdong(贾冬冬), Jiang Lianhe(姜联合), Liu Yulong(刘玉龙), *et al.*  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}:\text{Bi}, \text{Tm}, \text{Cu}$  和  $\text{CaS}:\text{Eu}$  荧光材料的研究[J]. *Chin J Lumin*. (发光学报), 1998, 19(4): 312 – 316.
  - [21] Hu Yunsheng(胡运生), Ye Hongqi(叶红齐), Zhuang Weidong(庄卫东), *et al.*  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比变化对红色荧光粉的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Eu}^{2+}$  [J]. *J Chin Soc Rare Earths*(中国稀土学报), 2004, 22(6): 854 – 858.
  - [22] Guo Chongfeng, Huang Dexiu, Su Qiang. Methods to Improve the Fluorescence Intensity of  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$  Red-Emitting Phosphor for White LED [J]. *Mater Sci Eng B*, 2006, 130(1 – 3): 189 – 193.
  - [23] Zhuang Weidong(庄卫东). Rare Earth Phosphor for Semiconductor Lighting [C]//*Proceedings of International Forum on LED and Semiconductor Lighting 2004*(2004 年中国(上海)国际半导体照明论坛), China Shanghai: This Conference, 2004, 99 – 103.
  - [24] Kang Ming(康 明), Xie Kenan(谢克难), Lu Zhongyuan(卢忠远), *et al.* 溶胶 – 凝胶法制备纳米级  $\text{ZnO}:\text{Eu}$ ,  $\text{Li}$  红色荧光材料[J]. *J Sichuan University (Engineering Science Edition)*(四川大学学报), 2005, 37(1): 65 – 68.
  - [25] Kang Ming(康 明), Xie Kenan(谢克难), Lu Zhongyuan(卢忠远), *et al.* 红色光致发光材料  $\text{ZnO}:\text{Li}^+$  的制备研究 [J]. *J Sichuan University (Engineering Science Edition)*(四川大学学报), 2004, 36(5): 65 – 68.
  - [26] He Xianghong(贺香红), Zhou Jiangli(周健李), Wei Hua(卫 华), *et al.* 稀土红色荧光粉  $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+}$  的发光性能[J]. *Chin J Inorganic Chem*(无机化学学报), 2006, 22(9): 1 706 – 1 710.
  - [27] He Xianghong(贺香红). LED 用红色荧光粉  $\text{SrZnO}_2:\text{Sm}^{3+}, \text{Li}^+$  的合成与发光性能[J]. *Rare Metal Mater Eng.* (稀有金属材料与工程), 2007, 36(9): 1 574 – 1 577.
  - [28] Anatn A Setlurm, William J Heward, Gao Yan, *et al.* Crystal Chemistry and Luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{S}, \text{i})$

- Ge)<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and its Use in LED Based Lighting[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(14): 3 314–3 312.
- [29] Liu Xingren (刘行仁), Zhang Xiao (张 晓), Huang Lihui (黄立辉), *et al.* A<sub>3</sub>M<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>石榴石体系中 Cr<sup>3+</sup> 离子的宽带发射光谱[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1999, 19(4): 550–552.
- [30] Piao Xianqing, Horikawa, Takashi Hanzawa, *et al.* Characterization and Luminescence Properties of Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu<sup>3+</sup> Phosphor for White Light-Emitting-Diode Illumination[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(16): 1 619–1 623.
- [31] Li Y Q, Steen J E, Krevel J W, *et al.* Luminescence Properties of Red-Emitting M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: Eu (M = Ca, Sr, Ba) LED Conversion Phosphors[J]. *J Alloys Compd.*, 2006, 417(1–2): 273–279.
- [32] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-Class High-Brightness InGaN/AlGaIn Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(13): 1 687–1 689.
- [33] Zhang Guoyou (张国有), Zhao Xiaoxia (赵晓霞), Meng Qingyu (孟庆裕), *et al.* 白光 LED 用红色荧光粉 Gd<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: Eu<sup>3+</sup> 的制备及表征[J]. *Chin J Lumin* (发光学报), 2007, 28(1): 57–61.
- [34] Zhao Xiaoxia (赵晓霞), Wang Xiaojun (王晓君), Chen Baojiu (陈宝玖), *et al.* 白光 LED 用红色荧光粉 α-2Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Eu 的制备及其发光性能研究[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 629–633.
- [35] Yang Zhiping (杨志平), Han Yong (韩 勇), Li Xu (李 旭). 一种新型的白光 LED 用红色荧光粉 SrMoO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> [J]. *J Adult Education School of Hebei University of Technology* (河北工业大学成人教育学院学报), 2006, 21(2): 13–15.
- [36] Han Yong (韩 勇). *The Fabrication and Properties of Red Phosphors Used for White LED* (白光 LED 用红色荧光粉的性能和制备) [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2006.
- [37] Wang Zhengliang, Liang Hongbin, Gong Menglian, *et al.* Novel Red Phosphor of Bi<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> Co-activated NaEu (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [J]. *Optical Mater*, 2007, 29(7): 896–900.
- [38] Wang Zhengliang, Liang Hongbin, Zhou Liya, *et al.* Luminescence of (Li<sub>0.333</sub>Na<sub>0.334</sub>K<sub>0.333</sub>)Eu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Its Application in Near UV InGaIn-Based Light-Emitting Diode[J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 412(4–6): 313–316.
- [39] Wang Zhengliang, Liang Hongbin, Gong Menglian, *et al.* Luminescence Investigation of Eu<sup>3+</sup> Activated Double Molybdates Red Phosphors with Scheelite Structure [J]. *J Alloys Compd*, 2007, 432(1–2): 308–312.
- [40] Liao Yong (廖 勇), Zhu Wei (朱 伟), Li Xuenming (黎学明), *et al.* 溶胶-凝胶法制备 Li(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu 及表征[J]. *Mater Rev* (材料导报), 2007, 21(F05): 321–324.
- [41] Liao Yong (廖 勇), *Preparation and Study on Red Phosphors Based on White Light LED* (白光 LED 用红色荧光粉的制备与性能研究) [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.
- [42] Chiu Chuanghung, Wang Mingfang, Lee Chishen, *et al.* Structural, Spectroscopic and Photoluminescence Studies of LiEu (WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> as a Near-UV Convertible Phosphor[J]. *J Solid State Chem*, 2007, 180(2): 619–627.
- [43] Yang Shuijin (杨水金). 各类钨酸盐材料的合成、表征及性质研究[J]. *Huanghuai J* (Natural Science Edition) (黄淮学刊), 1997, 13(4): 40–42.
- [44] Jing Yanjun (井艳军), Wang Haibo (王海波), Huang Ruxi (黄如喜), *et al.* 喷雾热解法制备红色发光粉 LiEu (SiO<sub>2</sub>)<sub>1/6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的研究[J]. *Chin J Lumin* (发光学报), 2007, 28(5): 404–406.
- [45] Wang Zhengliang, Liang Hongbin, Wang Jing, *et al.* A Novel Red Phosphor for Near UV InGaIn Light-Emitting Diode and Its Luminescent Properties[J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43(4): 907–911.
- [46] Wang Xiaoxiao, Xian Yulun, Shi Jianxai, *et al.* The Potential Red Emitting Gd<sub>2-y</sub>Eu<sub>y</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> Phosphors for UV InGaIn-based Light Emitting Diode [J]. *Mater Sci Eng B*, 2007, 140(1–2): 69–72.
- [47] Shi Shikao, Gao Jing, Zhou Ji. Promising Red Phosphors (Ca, Eu, M) (WO<sub>4</sub>)<sub>1-z</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>z</sub> (M = Mg, Zn) for Solid-State Lighting [J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(7): H525–H528.
- [48] Zhang Yan (张 艳), Gong Huili (宫慧丽), Shi Shikao (石士考), *et al.* 亚微米级红色荧光粉 NaEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 的水热合成及光谱特性研究[J]. *Chin J Inorganic Chem* (无机化学学报), 2009, 25(3): 563–566.
- [49] Pan Yuexiao, Wu Mingmei, Su Qiang. Synthesis of Eu<sup>3+</sup>-doped Calcium and Strontium Carbonate Phosphors at Room Temperature[J]. *Mater Res Bull*, 2003, 38(9–10): 1 537–1 544.
- [50] Yu Xibin, Xu Xiaolin, Zhou Chunlei, *et al.* Synthesis and Luminescent Properties of SrZnO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup> (M = Li, Na, K) Phosphor[J]. *Mater Res Bull*, 2006, 41(8): 1 578–1 583.
- [51] Liu Jie, Lian Hongzhou, Shi Chunshan. Improved Optical Photoluminescence by Charge Compensation in the Phosphor System CaMoO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> [J]. *Opt Mater*, 2007, 29(12): 1 591–1 594.
- [52] Sun Rong (孙 蓉), Liu Jun (刘 军), Kang Ming (康明), *et al.* 高温固相法制备 CaCO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup> 红色荧光粉的研究[J]. *J Southwest University of Science and Technology* (西南科技大学学报), 2008, 23(3): 8–13.
- [53] Xiao Zhiguo (肖志国), Luo Xixian (罗昔贤), Xia Wei (夏威), *et al.* 长余辉发光材料在陶瓷行业的应用研究[J]. *J Chin Soc Rare Earths* (中国稀土学报), 2001, 19(6): 561–565.
- [54] Yao Guangqing (姚光庆), Zhang Liang (张 亮), Su Mi-

- anzeng(苏勉曾).  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  中的光致发光研究[J]. *Chem J Chin Universities* (高等学校化学学报), 1997, 18(1): 1–5.
- [56] Qiao Bin(乔彬), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙), *et al.*  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  共激活碱土镁硅酸盐基红色荧光粉的发光性能[J]. *J Chin Soc Rare Earths* (中国稀土学报), 2003, 21(2): 192–195.
- [57] Yang Nianhua(杨念华), Zhou Liquan(周立群), Zhou Lirong(周丽荣), *et al.* 纳米稀土磷酸盐红色荧光粉的合成及性能[J]. *Chemical Research* (化学研究), 2006, 17(4): 17–20.
- [58] Lagos C C. *Manganese Cerium Activated Barium Calcium Phosphor*; US, 3, 897, 360 [P]. 1975–7–29.
- [59] Hu Jianguo(胡建国), Wan Guojiang(万国江), Hu Xuefang(胡学芳), *et al.* 磷酸钡钙: 铈、锰红色荧光粉的研制[J]. *J Chin Soc Rare Earths* (中国稀土学报), 2005, 23(5): 537–540.
- [60] Yuan Qiu Hua(袁秋华), Yang Ru(杨儒), Li Youfen(李友芬), *et al.*  $\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_x\text{Al}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  红色荧光粉的合成工艺及发光性能研究[J]. *Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)* (北京化工大学学报: 自然科学版), 2005, 32(5): 53–57.
- [61] 山田健一(日), Jiang Wei(姜伟).  $\text{Ca}(\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  红色荧光粉的研究及其在三基色白光 LED 上的应用[J]. *China Light & Lighting* (中国照明电器), 2005, (8): 24–29.
- [62] Liu Ge(刘阁), Liang Jiahe(梁家和), Deng Zhaoxiang(邓兆祥), *et al.* 新型红色荧光粉  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  的合成和发光性能研究[J]. *Chin J Inorganic Chem* (无机化学学报), 2002, 18(11): 1 135–1 137.
- [63] Leng Chongyan(冷崇燕), Chen Haiping(陈海平), Guo yuzhong(郭玉忠), *et al.* 固相反应法制备  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ :  $\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉[J]. *J Kunming University of Science and Technology (Science and Technology)* (昆明理工大学学报), 2002, 27(3): 123–129.
- [64] Keith H Butler. *Fluorescent Lamp Phosphors Technology and Theory* [M]. Pennsylvania, USA: The Pennsylvania state University Press, 1980.
- [65] Zeng Xiaoqing, Im Seoung Jae, Jang Sang Hun, *et al.* Luminescent Properties of  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$ :  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) Phosphor under VUV/UV Excitation[J]. *J Lumin*, 2006, 121(1): 1–6.
- [66] Bae Jong Seong, Moon Byung Kee, Jeong Jung Hyun, *et al.* Luminescence Characteristics of Pulsed-Laser-Ablated  $\text{Y}_{1.35}\text{Gd}_{0.6}\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  Thin Film Phosphors[J]. *J Appl Phys*, 2005, 98(4): 043 513–043 513–5.
- [67] Dorenbos P. The  $\text{Eu}^{3+}$  Charge Transfer Energy and the Relation with the Band Gap of Compounds [J]. *J Lumin*, 2005, 111(1–2): 89–104.
- [68] Xu Xurong(徐叙璐), Su Mianzeng(苏勉曾). *Luminescence and Luminescent Materials* (发光学与发光材料) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [69] Yang Hongmei, Shi Jianxin, Liang Hongbin, *et al.* A Novel Red Phosphor  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  Doped with  $\text{Eu}^{3+}$  for PDP Applications [J]. *Mater Sci Eng B*, 2006, 127(2–3): 276–279.
- [70] Sohn K S, Lee J M, Shin N. A Search for New Red Phosphor Using a Computational Evolutionary Optimization Process [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(24): 2 081–2 084.

## 有毒气体监测仪亮相“十一五”国家重大科技成就展

2011年3月8日,“十一五”国家重大科技成就展在北京国家会议中心开幕。中国科学院大连化学物理研究所快速分离与检测组(102组)研制的“有毒有害气体连续在线监测仪”应邀参加了“加强基础研究与前沿技术研究,提升科技持续创新能力”单元的展览。

在863项目“重要有机化工溶剂在线监测技术与设备”的支持下,利用自主知识产权的阵列离子迁移谱技术,成功研发了“有毒有害气体连续在线监测仪”。该仪器可以连续在线检测空气中的多种有毒有害有机化合物,如苯、甲苯、二甲苯、丙烯酸酯、二甲基亚砷、醋酸酐等。一台仪器能同时监控8个场地,而且可以组网对区域空气环境进行连续监测,测量周期小于5 s。这种仪器适用于挥发性化学品在生产、储存、运输等过程中的连续在线监测,为安全生产、环境监测提供了有力的保障。该仪器已申请发明专利20余项,仪器中使用的原创离子源在《Analytical Chemistry》发表。在展会期间,科技部“中国21世纪议程管理中心”主任郭日生亲临现场指导,并对仪器市场应用和推广提出了殷切期望。

此前在2006年1月,102组研制的仪器“大气气溶胶双极单粒子质谱”,曾受邀参加了在北京展览馆举办的国家“十五”科技创新重大成就展”。

(来源:中国科学院大连化学物理研究所)