



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102250617 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110130695. 1

(22) 申请日 2011. 05. 19

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 3888 号

(72) 发明人 张家骅 刘永福 张霞 郝振东

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

C09K 11/79 (2006. 01)

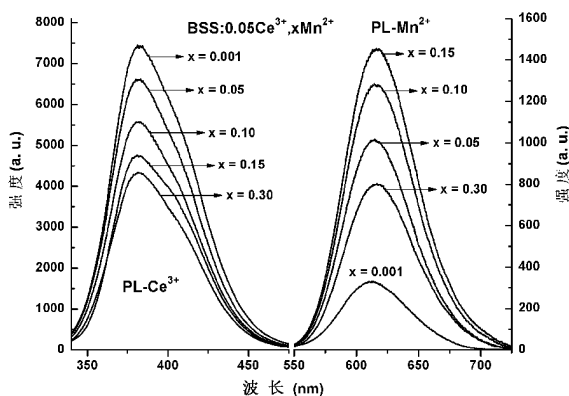
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种基于紫外光激发的红色荧光粉

(57) 摘要

一种基于紫外光激发的红色荧光粉,属于发光技术领域。解决现有技术中发射光谱的红光成分较少而使其显色指数偏低,不能合成单一白光的问题。材料化学式为:(Ba<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>1-y</sub>Ce<sub>y</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>,其中 x, y 为摩尔分数,0.001 ≤ x ≤ 0.3,0.0001 ≤ y ≤ 0.2。将上述材料进行研磨混合均匀后置入坩埚,在还原气氛条件下放入高温炉中,获得荧光粉。该荧光粉可在 280-350nm 的紫外光有效激发下,发射出中心波长为 610nm 的红光;通过 Ce<sup>3+</sup>向 Mn<sup>2+</sup>的能量传递和调节 Ce<sup>3+</sup>和 Mn<sup>2+</sup>的比例,610nm 的红光发射可得到显著增强。该红色荧光粉可用于紫外基的三基色白光 LED 荧光粉。



1. 一种基于紫外光激发的红色荧光粉,其特征在于,该荧光粉的化学式为: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x)_9(\text{Sc}_{1-y}\text{Ce}_y)_2(\text{SiO}_4)_6$ ,其中,  $x, y$  为摩尔分数,所述  $x$  的取值范围为: $0.001 \leq x \leq 0.3$ ,  $y$  的取值范围为: $0.0001 \leq y \leq 0.2$ 。

## 一种基于紫外光激发的红色荧光粉

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光技术领域,具体涉及一种基于紫外光激发的红色荧光粉。

### 背景技术

[0002] 白光LED(Light Emitting Diode)具有无毒、寿命超长(10万小时)、高效节能、全固态、抗震性及安全性好等诸多优点,可广泛用于各种照明设施上,是一种环保、节能的绿色照明光源,因此被普遍认为是替代传统照明器件的新光源。

[0003] 目前实现白光LED普遍采取的是在蓝色LED芯片上涂敷高效的被蓝光激发而发射黄光的荧光粉,其原理是蓝光LED激发荧光材料产生与蓝光互补的黄光,再利用透镜原理将蓝光、黄光予以混合,使人眼产生白光的视觉。目前此种荧光粉主要是YAG钇铝石榴石,其化学式为 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ,这种荧光粉制作的白光LED具有很高的发光效率,但是由于发射光谱的红光成分较少而使其显色指数偏低,色温偏高。这就降低了白光LED在低色温、暖白光照明领域的应用。

[0004] 为了解决上述问题,人们提出了通过紫光或紫外(UV)光和红绿蓝三基色荧光粉组合的方法合成白光,从而满足白光LED在全面照明领域上的应用。近年来日本研究人员发明了一种稀土离子 $Eu^{2+}$ 激活的钪硅酸盐荧光粉(“Novel Ba-Sc-Si-oxide and oxynitride phosphors for white LED”, Tomoyuki Nakano et al., J. Lumin. 2009, 129, 1654-1657)。该荧光粉可在紫外或蓝光的激发下,发射出波长在508nm的绿光或570nm的黄光。然而该荧光粉缺少红光发射成分而不能合成单一白光。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有技术中发射光谱的红光成分较少而使其显色指数偏低,不能合成单一白光的问题,而提供的一种基于紫外光激发的红色荧光粉。

[0006] 一种基于紫外光激发的红色荧光粉,该荧光粉的化学式为: $(Ba_{1-x}Mn_x)(Sc_{1-y}Ce_y)_2(SiO_4)_6$ ,其中,x,y为摩尔分数,所述x的取值范围为: $0.001 \leq x \leq 0.3$ ,y的取值范围为: $0.0001 \leq y \leq 0.2$ 。

[0007] 本发明的原理:本发明所述的稀土离子 $Ce^{3+}$ 在280-350nm的紫外光激发下发射出波长范围在350-450nm中心波长为383nm的蓝紫光,所述的过渡族金属离子 $Mn^{2+}$ 在300-470nm的蓝紫光激发下发射出波长范围在580-650nm中心波长为610nm的红光,其中, $Ce^{3+}$ 的蓝紫光发射较强 $Mn^{2+}$ 的红光发射较弱。由于 $Ce^{3+}$ 的发射光谱和 $Mn^{2+}$ 的激发光谱有重叠,通过稀土离子 $Ce^{3+}$ 和过渡族金属离子 $Mn^{2+}$ 共掺,使该荧光粉在紫外(UV)光的激发下,利用 $Ce^{3+}$ 的中心波长为383nm的蓝紫光发射对 $Mn^{2+}$ 的中心波长为610nm的红光发射的敏化作用, $Ce^{3+}$ 离子发射的蓝紫光可被 $Mn^{2+}$ 离子吸收进而产生 $Ce^{3+}$ 向 $Mn^{2+}$ 的能量传递。通过 $Ce^{3+}$ 向 $Mn^{2+}$ 的能量传递,实现了 $Mn^{2+}$ 在红光区域的有效发射。通过改变 $Ce^{3+}$ 和 $Mn^{2+}$ 的比例, $Mn^{2+}$ 在610nm的红光发射可得到显著的增强。

[0008] 本发明的有益效果:本发明所述的一种基于紫外光激发的红色荧光粉,可在

280-350nm 的紫外 (UV) 光的激发下, 发射出中心波长为 383nm 的  $Ce^{3+}$  的蓝紫光 and 610nm 的  $Mn^{2+}$  的红光。 $Ce^{3+}$  在蓝紫光的发射进一步被  $Mn^{2+}$  吸收, 通过改变  $Ce^{3+}$  和  $Mn^{2+}$  的比例,  $Mn^{2+}$  在 610nm 的红光发射强度得到了显著的提高。

### 附图说明

[0009] 图 1 中的 (a) 为本发明实施例 1 中荧光粉的激发光谱图和发射光谱图; 图 1 中的 (b) 为本发明实施例 2 中荧光粉的激发光谱图和发射光谱图;

[0010] 图 2 为本发明实施例 6 中荧光粉的激发光谱图;

[0011] 图 3 为本发明实施例 3-7 中荧光粉的发射光谱图。

### 具体实施方式

[0012] 一种基于紫外光激发的红色荧光粉, 具有以下化学式:  $(Ba_{1-x}Mn_x)_9(Sc_{1-y}Ce_y)_2(SiO_4)_6$  (简写为 BSS: $yCe^{3+}$ ,  $xMn^{2+}$ ), 其中,  $x, y$  为摩尔分数,  $0.001 \leq x \leq 0.3, 0.0001 \leq y \leq 0.2$ 。

[0013] 将本实施方式所述的化学式中含有钡、铈、硅、铈和锰离子的氧化物、氟化物、氯化物、碳酸盐、硝酸盐、硼酸盐、草酸盐或醋酸盐为原料, 按摩尔比称取, 并研磨混合均匀后置入坩埚中; 在还原气氛条件下, 放入高温炉中焙烧, 混合物料的焙烧温度为 1100-1400°C, 焙烧时间为 3-5 小时; 获得烧结体研磨后即得所述的荧光粉。

[0014] 本实施方式所述的坩埚为刚玉坩埚、白金坩埚或石墨坩埚; 所述的还原气氛为一氧化碳或氢; 所述的高温炉为马弗炉或管式炉。

[0015] 结合附图和具体实施例对本发明做进一步详述:

[0016] 实施例 1

[0017] 按摩尔比例称取 9mol  $BaCO_3$ , 0.99mol  $Sc_2O_3$ , 0.02mol  $CeO_2$ , 6mol  $SiO_2$  混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100°C 焙烧 3 个小时, 即得  $Ba_9(Sc_{0.99}Ce_{0.01})_2(SiO_4)_6$  荧光粉。

[0018] 实施例 1 给出了稀土离子  $Ce^{3+}$  单独激活的  $Ba_9Sc_2(SiO_4)_6$ , 所得到的荧光粉的发射光谱和激发光谱由图 1 中的 (a) 所示, 可以看出,  $Ce^{3+}$  可在 280-350nm 的紫外光激发下, 发射出波长范围为 350-450nm 峰值为 383nm 的蓝紫光, 且发光较强。

[0019] 实施例 2

[0020] 按摩尔比例称取 8.91mol  $BaCO_3$ , 0.09mol  $MnCO_3$ , 1mol  $Sc_2O_3$ , 6mol  $SiO_2$  混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100°C 焙烧 3 个小时, 即得  $(Ba_{0.99}Mn_{0.01})_9Sc_2(SiO_4)_6$  荧光粉。

[0021] 实施例 2 给出了过渡族金属离子  $Mn^{2+}$  单独激活的  $Ba_9Sc_2(SiO_4)_6$ , 所得到的荧光粉的发射光谱和激发光谱由图 1 中的 (b) 所示, 可以看出,  $Mn^{2+}$  可在 300-450nm 波长的激发下, 发射出波长范围为 580-650nm 峰值为 610nm 的红光, 但此时  $Mn^{2+}$  的红光发射比较弱。

[0022] 图 1 还可以看出  $Ce^{3+}$  的发射光谱和  $Mn^{2+}$  的激发光谱有交叠, 因此在  $Ce^{3+}$  和  $Mn^{2+}$  共同激活的  $Ba_9Sc_2(SiO_4)_6$  中,  $Ce^{3+}$  的蓝紫光发射有可能被  $Mn^{2+}$  吸收, 发生  $Ce^{3+}$  向  $Mn^{2+}$  的能量传递。从而使  $Mn^{2+}$  的红光发射增强。

[0023] 实施例 3

[0024] 按摩尔比例称取 8.991molBaCO<sub>3</sub>, 0.009molMnCO<sub>3</sub>, 0.95molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub> 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100℃焙烧 3 个小时, 即得 (Ba<sub>0.999</sub>Mn<sub>0.001</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 荧光粉。

[0025] 实施例 4

[0026] 按摩尔比例称取 8.55molBaCO<sub>3</sub>, 0.45molMnCO<sub>3</sub>, 0.95molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub> 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100℃焙烧 3 个小时, 即得 (Ba<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 荧光粉。

[0027] 实施例 5

[0028] 按摩尔比例称取 8.1molBaCO<sub>3</sub>, 0.9molMnCO<sub>3</sub>, 0.95molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub> 混合研磨均匀后, 置于白金坩埚, 在一氧化碳还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100℃焙烧 3 个小时, 即得 (Ba<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 荧光粉。

[0029] 实施例 6

[0030] 按摩尔比例称取 7.65molBaCO<sub>3</sub>, 1.35molMnCO<sub>3</sub>, 0.95molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub> 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在一氧化碳还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100℃焙烧 3 个小时, 即得 (Ba<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 荧光粉。

[0031] 实施例 6 给出了 Ce<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 共同激活的 Ba<sub>9</sub>Sc<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, 所得到的荧光粉的激发光谱由图 2 所示, 可以看出, 监测 Mn<sup>2+</sup> 在 610nm 位置处的红光发射, 其激发光谱除了 Mn<sup>2+</sup> 在 412nm 处的特征激发谱以外 (附图说明 2 中的插图), 还有 Ce<sup>3+</sup> 在 280-350nm 的特征激发光谱。从激发光谱的强度可以看出, Ce<sup>3+</sup> 的特征激发谱的强度明显大于 Mn<sup>2+</sup> 的特征激发谱的强度。因此, Mn<sup>2+</sup> 在 610nm 的红光发射确实主要来自 Ce<sup>3+</sup> 向 Mn<sup>2+</sup> 的能量传递。

[0032] 实施例 7

[0033] 按摩尔比例称取 6.3molBaCO<sub>3</sub>, 2.7molMnCO<sub>3</sub>, 0.95molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub> 混合研磨均匀后, 置于石墨坩埚, 在一氧化碳还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100℃焙烧 3 个小时, 即得 (Ba<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>0.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 荧光粉。

[0034] 实施例 3-7 中给出了 Ce<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 共同激活的 Ba<sub>9</sub>Sc<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, 所得到的荧光粉的发射光谱由图 3 所示, 可以看出, Ce<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 共掺时, 在 330nm 紫外光的激发下, Mn<sup>2+</sup> 在 Ba<sub>9</sub>Sc<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 中的红光发射得到显著增强。且在保持 Ce<sup>3+</sup> 的浓度不变的情况下, Mn<sup>2+</sup> 在 610nm 的红光发射随着 Mn<sup>2+</sup> 浓度的增加而逐渐增加, 而 Ce<sup>3+</sup> 在蓝紫光的发射强度逐渐减小。从而使得该荧光粉在紫外光的激发下为红色荧光粉。

[0035] 实施例 8

[0036] 按摩尔比例称取 8.1molBaCO<sub>3</sub>, 0.9molMnCO<sub>3</sub>, 0.9999molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0002molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub> 混合研磨均匀后, 置于石墨坩埚, 在一氧化碳还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100℃焙烧 3 个小时, 即得 (Ba<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>0.9999</sub>Ce<sub>0.0001</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 荧光粉。

[0037] 实施例 9

[0038] 按摩尔比例称取 8.1molBaCO<sub>3</sub>, 0.9molMnCO<sub>3</sub>, 0.99molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.02molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub> 混合研磨均匀后, 置于石墨坩埚, 在一氧化碳还原气氛条件下, 放入高温马弗炉中焙烧, 在 1100℃焙烧 3 个小时, 即得 (Ba<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sub>9</sub>(Sc<sub>0.99</sub>Ce<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 荧光粉。

[0039] 实施例 10

[0040] 按摩尔比例称取 8.1molBaCO<sub>3</sub>, 0.9molMnCO<sub>3</sub>, 0.9molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2molCeO<sub>2</sub>, 6molSiO<sub>2</sub>

混合研磨均匀后,置于高纯刚玉坩埚,在氢气还原气氛条件下,放入高温马弗炉中焙烧,在 1100℃焙烧 3 个小时,即得  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_9(\text{Sc}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2(\text{SiO}_4)_6$  荧光粉。

[0041] 实施例 11

[0042] 按摩尔比例称取 8.1molBaCO<sub>3</sub>,0.9molMnCO<sub>3</sub>,0.8molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.4molCeO<sub>2</sub>,6molSiO<sub>2</sub>混合研磨均匀后,置于高纯刚玉坩埚,在氢气还原气氛条件下,放入高温马弗炉中焙烧,在 1100℃焙烧 3 个小时,即得  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_9(\text{Sc}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_2(\text{SiO}_4)_6$  荧光粉。

[0043] 实施例 12

[0044] 按摩尔比例称取 8.1molBaCO<sub>3</sub>,0.9molMnCO<sub>3</sub>,0.9molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.2molCeO<sub>2</sub>,6molSiO<sub>2</sub>混合研磨均匀后,置于高纯刚玉坩埚,在氢气还原气氛条件下,放入高温马弗炉中焙烧,在 1400℃焙烧 3 个小时,即得  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_9(\text{Sc}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2(\text{SiO}_4)_6$  荧光粉。

[0045] 实施例 13

[0046] 按摩尔比例称取 8.1molBaCO<sub>3</sub>,0.9molMnCO<sub>3</sub>,0.9molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,0.2molCeO<sub>2</sub>,6molSiO<sub>2</sub>混合研磨均匀后,置于高纯刚玉坩埚,在氢气还原气氛条件下,放入高温马弗炉中焙烧,在 1400℃焙烧 5 个小时,即得  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_9(\text{Sc}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2(\text{SiO}_4)_6$  荧光粉。

[0047] 由以上实施例和附图说明可以看出,本发明通过 Ce<sup>3+</sup> 向 Mn<sup>2+</sup> 的能量传递提供了一种基于紫外光激发的红色荧光粉。

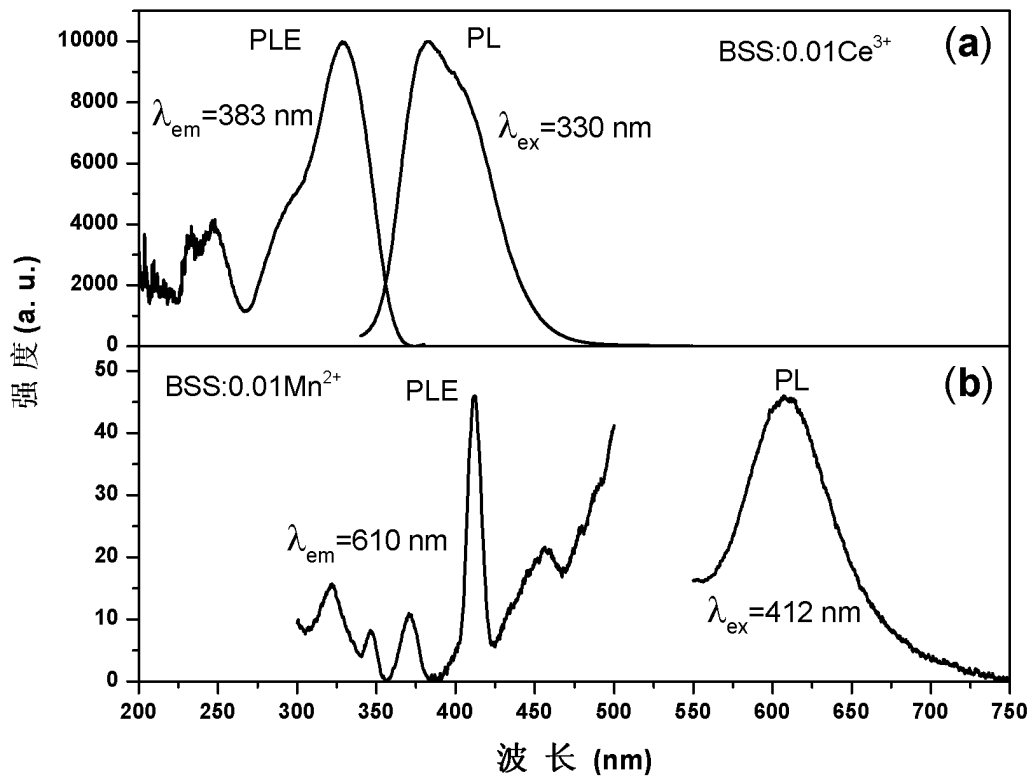


图 1

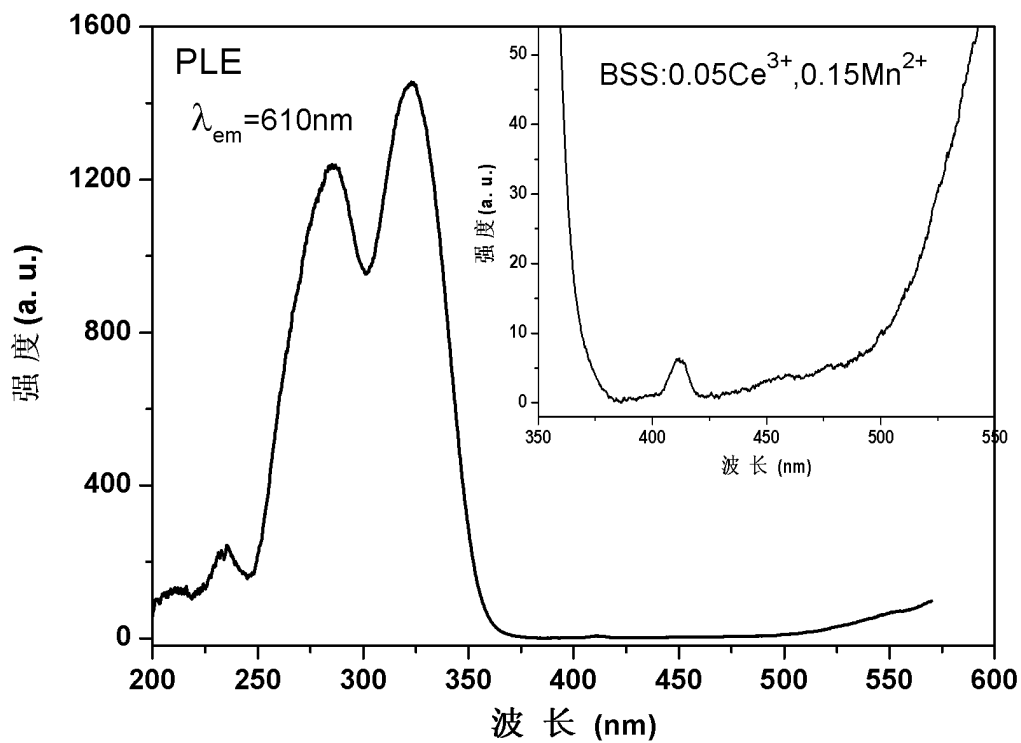


图 2

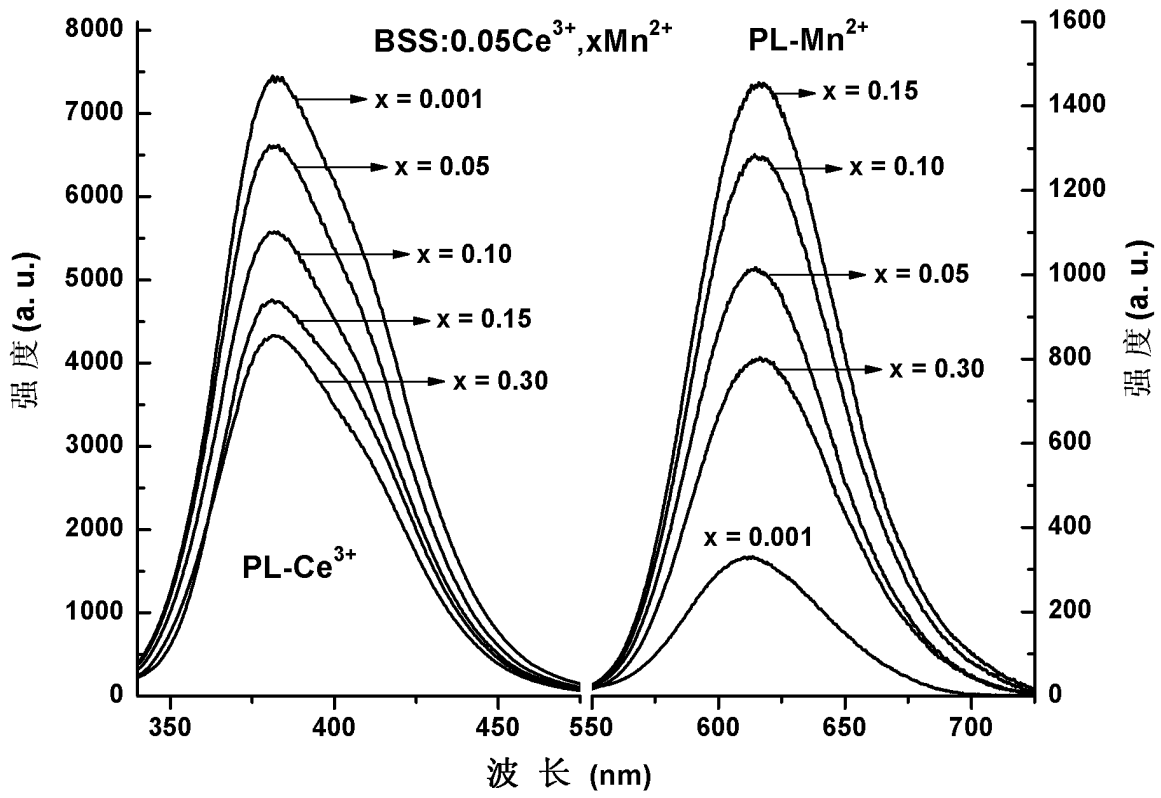


图3