

一种适于紫外光激发的红色荧光粉及其制备方法

申请号：[201210535954.3](#)

申请日：2012-12-12

申请(专利权)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](#)

发明(设计)人 [张霞](#) [张家骅](#) [郝振东](#)

主分类号 [C09K11/79\(2006.01\)I](#)

分类号 [C09K11/79\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [102994086A](#)

公开(公告)日 [2013-03-27](#)

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](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102994086 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201210535954. 3

CN 102277165 A, 2011. 12. 14,

(22) 申请日 2012. 12. 12

CN 102732251 A, 2012. 10. 17,

(73) 专利权人 中国科学院长春光学精密机械与
物理研究所

US 2007/0262288 A1, 2007. 11. 15,

审查员 胡晓珊

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888 号

(72) 发明人 张霞 张家骅 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)

(56) 对比文件

CN 102250617 A, 2011. 11. 23,

CN 101263213 A, 2008. 09. 10,

CN 102433120 A, 2012. 05. 02,

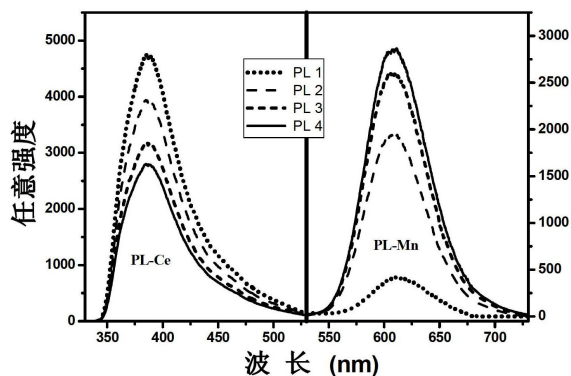
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种适于紫外光激发的红色荧光粉及其制备
方法

(57) 摘要

本发明提供一种适于紫外光激发的红色荧光粉及其制备方法,属于发光技术领域。该红色荧光粉的化学式为 $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$,其中,R为Lu、Y或Sc中的两种,或R为Lu或Y中的一种,x,y为摩尔分数, $0.005 \leq x \leq 0.25$, $0.01 \leq y \leq 0.6$ 。以分别含有Ba、Mn、R、Ce的氧化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐及Si的氧化物为原料,将上述材料研磨混合均匀后置入坩埚,在还原气氛条件下,高温焙烧,自然冷却获得荧光粉。该荧光粉在300-350nm的紫外光有效激发下,发射出波长范围为570-630nm的红光,可作为红光成分用于紫外光激发的白光LED中。



1. 一种适于紫外光激发的红色荧光粉,其特征在于,该红色荧光粉的化学式为: $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$,其中,R为Lu、Y或Sc中的任意两种,或R为Lu或Y中的一种, x, y 为摩尔分数, $0.005 \leq x \leq 0.25, 0.01 \leq y \leq 0.6$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种适于紫外光激发的红色荧光粉,其特征在于,该荧光粉属于菱形结构,空间群 $\text{R}\bar{3}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种适于紫外光激发的红色荧光粉,其特征在于,所述的 x, y 为摩尔分数, $0.01 \leq x \leq 0.20, 0.05 \leq y \leq 0.35$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种适于紫外光激发的红色荧光粉,其特征在于,所述的红色荧光粉的激发波长为300-350nm,发射波长570-630nm,中心波长为595-614nm。

5. 根据权利要求1所述的一种适于紫外光激发的红色荧光粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a. 以分别含有Ba、Mn、R、Ce的氧化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐、及Si的氧化物为原料,按化学式 $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$ 中各物质的化学计量比称取上述各原料,在玛瑙研钵中进行研磨混合;

b. 将上述混合料置入刚玉坩锅中,在CO或 H_2 还原气氛下焙烧,焙烧温度为1100 - 1350 °C,焙烧时间为2 - 5 小时,自然冷却后研磨即得适于紫外光激发的红色荧光粉。

6. 根据权利要求5所述的一种适于紫外光激发的红色荧光粉的制备方法,其特征在于,其中Ba选自BaO、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或BaO、 BaF_2 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的几种;Mn选自MnO、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或MnO、 MnF_2 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的几种;R选自 R_2O_3 、 $\text{R}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或 R_2O_3 、 RF_3 、 $\text{R}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ 中的几种,所述R为Lu、Y或Sc中的任意两种,或R为Lu或Y中的一种;Ce选自 CeO_2 、 CeF_3 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 或 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种;Si选自 SiO_2 。

一种适于紫外光激发的红色荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光技术领域,具体涉及一种适于紫外 (UV) 光激发的红色荧光粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 高亮度 GaN 蓝色发光二极管的成功研发以及由此实现的白光 LED 被誉为继爱迪生发明白炽灯以来最大的光源革命。与传统的白炽灯、荧光灯相比,白光 LED (Light Emitting Diode) 由于具有高效节能、寿命长、无污染、工作电压低、不易损坏等优点广泛用于各种照明设施上,因此被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 芯片上涂敷搞笑的黄色的荧光粉,其原理是蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉产生与蓝光互补的黄光,再利用透镜原理将蓝光、黄光混合,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 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 。这种荧光粉制作的白光 LED 具有很高的流明效率,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。这就限制了白光 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) 光泵浦红、绿、蓝三基色荧光粉组合的方法合成白光,由于人眼对紫外-近紫外光不敏感,这种方法实现的白光 LED,颜色只由三基色荧光粉决定,由于光谱成分均衡,故色彩稳定,重现力强,显色指数高 (>90),从而满足白光 LED 在全面照明领域的要求。但是能够被紫光或近紫外光有效激发的红色荧光粉非常缺少,且效率较低。而蓝色和绿色荧光粉较多,且发光效率高。因此可以选择合适的蓝色或绿色荧光粉为母体材料,再引入红光中心,通过能量传递获得高效红色荧光粉,使紫外基白光 LED 得到发展应用。

[0005] 2009 年,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 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6:\text{Eu}^{2+}$ (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。但掺杂 Eu^{2+} 至今还没有得到红光发射,同时该体系基质中稀土 Sc 非常稀少,以 Sc 作基质成本昂贵。我们实验发现,在此基质中 Y、Lu 与 Sc 可以形成连续固溶体 $\text{Ba}_9\text{R}_2(\text{SiO}_4)_6$,在 $\text{Ba}_9\text{R}_2(\text{SiO}_4)_6$ 基质中通过多种离子组合研制了本发明的荧光粉 $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$,在紫外光 (300-350nm) 的激发下,发射出 570-630nm 的红光。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决紫光基 LED 研发中,能够被紫外光有效激发的红色荧光粉非常缺少的实际问题,而提供一种新型廉价、适于紫外光激发的红色荧光粉及其制备方法。

[0007] 本发明提供一种适于紫外光激发的红色荧光粉,该红色荧光粉的化学式为: $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$,其中,R 为 Lu、Y 或 Sc 中的两种,或 R 为 Lu 或 Y 中的一种,x,y 为

摩尔分数, $0.005 \leq x \leq 0.25, 0.01 \leq y \leq 0.6$ 。

[0008] 优选的是, 所述的 x, y 为摩尔分数, $0.01 \leq x \leq 0.20, 0.05 \leq y \leq 0.35$ 。

[0009] 本发明所述的适于紫外光激发的红色荧光粉属于菱形结构, 空间群 $R\bar{3}$ 。

[0010] 本发明所述的红色荧光粉激发波长 300–350nm, 发射波长 570–630nm, 中心波长为 595–614nm。

[0011] 本发明提供的发光材料为分立中心的发光, 其原理为利用电子在发光中心离子能级之间发生跃迁而实现光转换的目的。本发明材料 $Ba_9R_2(SiO_4)_6$ 中通过发光中心离子的掺杂, 我们发现 $Ba_9R_2(SiO_4)_6: Ce^{3+}$ 在紫外光 (300–350nm) 激发下发射出强的蓝紫光 (383–410nm), 是 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 允许跃迁。 $Ba_9R_2(SiO_4)_6: Mn^{2+}$ 发射极弱的红光 (570–630nm), 对应于 Mn^{2+} 离子 ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ 能级的跃迁, 由于 $6A_1(6S)$ 到 $4T_2(4D)$ 和 $(4A_1(4G), 4E(4G))$ Mn^{2+} 能级的跃迁是自旋禁戒的, 所以 Mn^{2+} 的红光发射非常弱。但我们发现 Ce^{3+} 的发射光谱与 Mn^{2+} 的激发光谱有明显的交叠, 说明极有可能存在 $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 的能量传递。在此前提条件下, 通过 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的共同掺杂, 调控 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的浓度 Mn^{2+} 的红光发射的确显著提高, 获得了一种适合紫外光激发的新型红色荧光粉。

[0012] 本发明还提供上述适于紫外光激发的红色荧光粉的制备方法, 包括如下步骤:

[0013] a. 以分别含有 Ba、Mn、R、Ce 的氧化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐、及 Si 的氧化物为原料, 按化学式 $(Ba_{9-y}Mn_y)(R_{2-x}Ce_x)(SiO_4)_6$ ($0.005 \leq x \leq 0.25, 0.01 \leq y \leq 0.6$) 中各物质的化学计量比计算称取上述各原料, 在玛瑙研钵中充分研磨混合;

[0014] b. 将上述混合料置入刚玉坩锅中, 在 CO 或 H_2 还原气氛下焙烧, 焙烧温度为 1100 – 1350 °C, 焙烧时间为 2 – 5 小时, 自然冷却后研磨即得上述基于紫外 (UV) 光激发的红色荧光粉。

[0015] 优选的是, 所述的 Ba 选自 BaO、BaCO₃、Ba(NO₃)₂ 中的一种或 BaO、BaF₂、BaCO₃、Ba(NO₃)₂ 中的几种; Mn 选自 MnO、MnCO₃、Mn(NO₃)₂ 中的一种或 MnO、MnF₂、MnCO₃、Mn(NO₃)₂ 中的几种; R 选自 R₂O₃、R₂(CO₃)₃、R(NO₃)₃ 中的一种或 R₂O₃、RF₃、R₂(CO₃)₃、R(NO₃)₃ 中的几种, 所述 R 为 Lu、Y 或 Sc 中的任意两种, 或 R 为 Lu 或 Y 中的一种; Ce 选自 CeO₂、CeF₃、Ce₂(CO₃)₃ 或 Ce(NO₃)₃ 中的一种; Si 选自 SiO₂。

[0016] 本发明的有益效果

[0017] 本发明提供一种适于紫外光激发的红色荧光粉, 该红色荧光粉的化学式为: $(Ba_{9-y}Mn_y)(R_{2-x}Ce_x)(SiO_4)_6$, 其中, R 为 Lu、Y 或 Sc 中的两种, 或 R 为 Lu 或 Y 中的一种, x, y 为摩尔分数, $0.005 \leq x \leq 0.25, 0.01 \leq y \leq 0.6$ 。本发明利用固溶体原理, 通过掺杂得到了与 $Ba_9Sc_2(SiO_4)_6$ 具有相同晶体结构的荧光粉 $Ba_9R_2(SiO_4)_6$, 通过 X 射线衍射扫描分析 (XRD) 可知, 该荧光粉属于菱形结构, 空间群 $R\bar{3}$ (PDF # 82-1119) 的晶体, 无杂相。以 $Ba_9R_2(SiO_4)_6$ 材料为母体, 通过 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 共掺, 使 Ce^{3+} 的能量被 Mn^{2+} 吸收, 通过 Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递, Mn^{2+} 的红光发射显著增强, 获得高效红色发光粉 $(Ba_{9-y}Mn_y)(R_{2-x}Ce_x)(SiO_4)_6$ 。实验结果表明: 该荧光粉可在 300–350nm 的紫外 (UV) 光的激发下, 发射出波长范围 570–630nm, 中心波长为 595 – 614nm 的红光, 该荧光粉可作紫外光激发的三基色荧光粉的红光成分, 用于制备白光 LED 中。同时以 Y 和 Lu 取代 Sc 做基质既节约资源, 有降低成本。

[0018] 本发明荧光粉 $(Ba_{9-y}Mn_y)(R_{2-x}Ce_x)(SiO_4)_6$ 中, 由于组合 R 的元素及各元素的量的不

同, Ce^{3+} , Mn^{2+} 的发射峰值分别在 383 - 410nm 及 595 - 614nm 范围内移动。

附图说明

[0019] 图 1 (a) 为本发明实施例 1 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 晶体 (PDF # 82-1119) 的 XRD 衍射谱图; 图 1(b)、(c)、(d)、(e) 为本发明实施例 3、5、12、14 制备的红色荧光粉的 XRD 衍射谱图;

[0020] 图 2 为本发明实施例 3- 6 制备的红色荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=327\text{nm}$) 示意图;

[0021] 图 3 为本发明实施例 12-14 制备的红色荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=327\text{nm}$) 示意图;

[0022] 图 4 为本发明实施例 7、11、13 制备的红色荧光粉的归一化的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=327\text{nm}$) 示意图。

具体实施方式

[0023] 本发明提供一种适于紫外光激发的红色荧光粉, 该红色荧光粉的化学式为: $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$, 其中, R 为 Lu、Y 或 Sc 中的两种, 或 R 为 Lu 或 Y 中的一种, x, y 为摩尔分数, $0.005 \leq x \leq 0.25$, $0.01 \leq y \leq 0.6$, 优选为 $0.01 \leq x \leq 0.20$, $0.05 \leq y \leq 0.35$ 。

[0024] 本发明所述的红色荧光粉属于菱形结构, 空间群 $\text{R}\bar{3}$, 与 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 具有相同的晶体结构 (PDF # 82-1119) 的晶体, Y、Lu、Sc 不同含量组合的荧光粉 $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$ 为连续固溶体, 与 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 具有相同的晶体结构 (见图 1),

[0025] 本发明还提供上述适于紫外光激发的红色荧光粉的制备方法, 包括如下步骤:

[0026] a. 以分别含有 Ba、Mn、R、Ce、Si 的氧化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐为原料, 按化学式 $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$ ($0.005 \leq x \leq 0.25$, $0.01 \leq y \leq 0.6$) 中各物质的化学计量比计算称取上述各原料, 在玛瑙研钵中充分研磨混合;

[0027] b. 将上述混合料置入刚玉坩锅中, 在 CO 或 H_2 还原气氛下焙烧, 焙烧温度为 1100 - 1350 °C, 焙烧时间为 2 - 5 小时, 自然冷却后研磨即得上述基于紫外 (UV) 光激发的红色荧光粉。

[0028] 优选的是, 所述的 Ba 选自 BaO 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或 BaO 、 BaF_2 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 中的几种; Mn 选自 MnO 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或 MnO 、 MnF_2 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的几种; R 选自 R_2O_3 、 RF_3 、 $\text{R}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或 R_2O_3 、 RF_3 、 $\text{R}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ 中的几种, 所述 R 为 Lu、Y 或 Sc 中的任意两种, 或 R 为 Lu 或 Y 中的一种; Ce 选自 CeO_2 、 CeF_3 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 或 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种; Si 选自 SiO_2 。

[0029] 本发明 MnCO_3 、 MnF_2 、 BaF_2 、 RF_3 在红色荧光粉制备中起到助溶剂的作用, 因此选用此原料, 在反应中根据添加量的多少而适当调整焙烧温度。

[0030] 本发明中因组成 R 的 Sc、Y、Lu 元素比例不同, 红光发射光谱中心波长在 595-614nm 可调谐, 因此通过控制 R 的组成可根据实际应用所需调控发射波长。

[0031] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步说明。

[0032] 实施例中用光谱纯 SiO_2 , 优级纯 Ce_2O_3 , MnCO_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 , Sc_2O_3 , 分析纯 BaCO_3 作为原料, 制备本发明红色荧光粉 $(\text{Ba}_{9-y}\text{Mn}_y)(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)(\text{SiO}_4)_6$ 。

[0033] 实施例 1

[0034] 制备 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0035] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7761 克, Sc_2O_3 0.1379 克, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1220°C 温度下焙烧 3 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。图 1 中的 a 曲线为菱形结构的 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 晶体 (PDF # 82-1119) 的 XRD 衍射谱图。

[0036] 实施例 2

[0037] 制备 $(\text{Ba}_{8.90}\text{Mn}_{0.10})(\text{Sc}_{1.70}\text{Y}_{0.295}\text{Ce}_{0.005})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0038] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7563 克, MnCO_3 0.0115 克, Sc_2O_3 0.1172 克, Y_2O_3 0.0333 克, CeO_2 0.0009 克, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1180°C 温度下焙烧 4 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{8.90}\text{Mn}_{0.10})(\text{Sc}_{1.70}\text{Y}_{0.295}\text{Ce}_{0.005})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。该实施例制备的红色荧光粉在 327nm 激发下, Mn^{2+} 发射波长为 612nm。

[0039] 实施例 3

[0040] 制备 $(\text{Ba}_{8.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Sc}_{1.70}\text{Y}_{0.25}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0041] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7741 克, MnCO_3 0.0015 克, Sc_2O_3 0.1172 克, Y_2O_3 0.0282 克, CeO_2 0.0086 克, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1210°C 温度下焙烧 3.5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{8.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Sc}_{1.70}\text{Y}_{0.25}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。本实施例 XRD 衍射图谱见图 1(b)。对比图 1 中的 a 曲线可以看出, 两者具有相同的晶体结构。图 2 中的 PL1 曲线为实施例 3 制备的红色荧光粉在 327nm 激发下的发射光谱图。

[0042] 实施例 4

[0043] 制备 $(\text{Ba}_{8.90}\text{Mn}_{0.10})(\text{ScY}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0044] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7563 克, MnCO_3 0.0115 克, Sc_2O_3 0.0690 克, Y_2O_3 0.1073 克, CeO_2 0.0086 克, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1250°C 温度下焙烧 2 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{8.90}\text{Mn}_{0.10})(\text{ScY}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。图 2 中的 PL2 曲线为实施例 4 制备的红色荧光粉在 327nm 激发下的发射光谱图。

[0045] 实施例 5

[0046] 制备 $(\text{Ba}_{8.80}\text{Mn}_{0.20})(\text{Sc}_{1.2}\text{Lu}_{0.75}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0047] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7366 克, MnCO_3 0.0230 克, Sc_2O_3 0.0827 克, Lu_2O_3 0.1492 克, CeO_2 0.0086 克, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1230°C 温度下焙烧 2.5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{8.80}\text{Mn}_{0.20})(\text{Sc}_{1.2}\text{Lu}_{0.75}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。本实施例 XRD 衍射图谱见图 1(c)。对比图 1 中的 a 曲线可以看出, 两者具有相同的晶体结构。图 2 中的 PL3 曲线为实施例 3 制备的红色荧光粉在 327nm 激发下的发射光谱图。

[0048] 实施例 6

[0049] 制备 $(\text{Ba}_{8.75}\text{Mn}_{0.25})(\text{ScY}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0050] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7267 克, MnCO_3 0.0287 克, Sc_2O_3 0.0690 克, Y_2O_3 0.1073 克, CeO_2 0.0086 克, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1220°C 温度下焙烧 3 小时; 自然冷却后

研磨,即得到 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})(\text{ScY}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。图 2 中的 PL4 曲线为实施例 6 制备的红色荧光粉在 327nm 激发下的发射光谱图。

[0051] 对比图 2 中的曲线可以看出, Ce^{3+} , Mn^{2+} 共掺时,保持 Ce^{3+} 的浓度不变,在 327nm 紫外光的激发下, Mn^{2+} 的红光发射随着 Mn^{2+} 浓度的增加而逐渐增加,而 Ce^{3+} 在蓝紫光的发射强度逐渐减小,这说明 Mn^{2+} 的红光发射主要来自 Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递,从而使得该荧光粉在紫外光的激发下为红色荧光粉。同时也可看出,当 R 为 Y-Sc、Lu-Sc 元素组合时, Mn^{2+} 的发射范围在 570-630nm。

[0052] 实施例 7

[0053] 制备 $(\text{Ba}_{0.40}\text{Mn}_{0.60})(\text{Sc}_{1.70}\text{Lu}_{0.23}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0054] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.6577 克, MnCO_3 0.0690 克, Sc_2O_3 0.1172 克, Lu_2O_3 0.0458 克, CeO_2 0.0120 克, SiO_2 0.3605 克,在玛瑙研钵中混合研磨均匀,放入刚玉坩埚中,加盖,置于高温炉内,在一氧化碳或氢气还原气氛条件下,于 1100℃ 温度下焙烧 5 小时;自然冷却后研磨,即得到 $(\text{Ba}_{0.40}\text{Mn}_{0.60})(\text{Sc}_{1.70}\text{Lu}_{0.23}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。图 4a 为本实施例制备的红色荧光粉的归一化的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=327\text{nm}$) 示意图。在 327nm 激发下, Mn^{2+} 发射的中心波长为 613nm。

[0055] 实施例 8

[0056] 制备 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})(\text{Sc}_{0.3}\text{Lu}_{1.55}\text{Ce}_{0.15})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0057] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7662 克, MnCO_3 0.0057 克, Sc_2O_3 0.0207 克, Lu_2O_3 0.3084 克, CeO_2 0.0258, SiO_2 0.3605 克,在玛瑙研钵中混合研磨均匀,放入刚玉坩埚中,加盖,置于高温炉内,在一氧化碳或氢气还原气氛条件下,于 1300℃ 温度下焙烧 2.5 小时;自然冷却后研磨,即得到 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})(\text{Sc}_{0.3}\text{Lu}_{1.55}\text{Ce}_{0.15})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。该实施例制备的红色荧光粉在 327nm 激发下, Mn^{2+} 发射的中心波长为 600nm。

[0058] 实施例 9

[0059] 制备 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})(\text{Sc}_{0.5}\text{Y}_{1.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0060] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7465 克, MnCO_3 0.0172 克, Sc_2O_3 0.0345 克, Y_2O_3 0.1411 克, CeO_2 0.0430, SiO_2 0.3605 克,在玛瑙研钵中混合研磨均匀,放入刚玉坩埚中,加盖,置于高温炉内,在一氧化碳或氢气还原气氛条件下,于 1280℃ 温度下焙烧 2 小时;自然冷却后研磨,即得到 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})(\text{Sc}_{0.5}\text{Y}_{1.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。该实施例制备的红色荧光粉在 327nm 激发下, Mn^{2+} 发射的中心波长为 602nm。

[0061] 实施例 10

[0062] 制备 $(\text{Ba}_{0.50}\text{Mn}_{0.50})(\text{Sc}_{1.20}\text{Y}_{0.70}\text{Ce}_{0.10})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0063] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.6774 克, MnCO_3 0.0575 克, Sc_2O_3 0.0827 克, Y_2O_3 0.0790 克, CeO_2 0.0172, SiO_2 0.3605 克,在玛瑙研钵中混合研磨均匀,放入刚玉坩埚中,加盖,置于高温炉内,在一氧化碳或氢气还原气氛条件下,于 1150℃ 温度下焙烧 3 小时;自然冷却后研磨,即得到 $(\text{Ba}_{0.50}\text{Mn}_{0.50})(\text{Sc}_{1.20}\text{Y}_{0.70}\text{Ce}_{0.10})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。该实施例制备的红色荧光粉在 327nm 激发下, Mn^{2+} 发射的中心波长为 608nm。

[0064] 实施例 11

[0065] 制备 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})(\text{Sc}_{0.8}\text{Y}_{1.17}\text{Ce}_{0.03})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0066] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7465 克, MnCO_3 0.0172 克, Sc_2O_3 0.0552 克, Y_2O_3 0.1321

克, CeO_2 0.0052, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1200°C 温度下焙烧 4 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})(\text{Sc}_{0.8}\text{Y}_{1.17}\text{Ce}_{0.03})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。图 4b 为本实施例制备的红色荧光粉的归一化的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=327\text{nm}$) 示意图。在 327nm 激发下, Mn^{2+} 发射的中心波长为 605nm 。

[0067] 实施例 12

[0068] 制备 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})(\text{Y}_{1.93}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0069] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7267 克, MnCO_3 0.0287 克, Y_2O_3 0.2179 克, CeO_2 0.0120, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1230°C 温度下焙烧 3 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})(\text{Y}_{1.93}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。本实施例 XRD 衍射图谱见图 1(d)。对比图 1 中的 a 曲线, 可以看出, 本实施例与 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 具有相同的晶体结构。图 3 中的 PL5 曲线为实施例 12 制备的红色荧光粉在 327nm 激发下的发射光谱图。

[0070] 实施例 13

[0071] 制备 $(\text{Ba}_{0.80}\text{Mn}_{0.20})(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{1.23}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉

[0072] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7366 克, MnCO_3 0.0230 克, Y_2O_3 0.1389 克, Lu_2O_3 0.1393 克, CeO_2 0.0120, SiO_2 0.3605 克, 在玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1240°C 温度下焙烧 3.5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{0.80}\text{Mn}_{0.20})(\text{Lu}_{0.7}\text{Y}_{1.23}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。图 3 中的 PL6 曲线为实施例 13 制备的红色荧光粉在 327nm 激发下的发射光谱图。图 4c 为本实施例制备的红色荧光粉的归一化的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=327\text{nm}$) 示意图。在 327nm 激发下, Mn^{2+} 发射中心波长为 596nm 。

[0073] 对比图 4 中的曲线可以看出, 组成 R 的元素及各元素的量的不同, Mn^{2+} 的发射峰值在 $596 - 613\text{nm}$ 范围内移动。

[0074] 实施例 14

[0075] 制备 $(\text{Ba}_{0.70}\text{Mn}_{0.30})(\text{Lu}_{1.93}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。

[0076] 按化学计量比称取 BaCO_3 1.7169 克, MnCO_3 0.0345 克, Lu_2O_3 0.3840 克, CeO_2 0.0120, SiO_2 0.3605 克, 放入玛瑙研钵中混合研磨均匀, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在一氧化碳或氢气还原气氛条件下, 于 1210°C 温度下焙烧 2.5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到 $(\text{Ba}_{0.70}\text{Mn}_{0.30})(\text{Lu}_{1.93}\text{Ce}_{0.07})(\text{SiO}_4)_6$ 荧光粉。本实施例 XRD 衍射图谱见图 1(e)。对比图 1 中的 a 曲线可以看出, 本实施例与 $\text{Ba}_9\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_6$ 具有相同的晶体结构。图 3 中的 PL7 曲线为实施例 14 制备的红色荧光粉在 327nm 激发下的发射光谱图。

[0077] 对比图 3 中的曲线可以看出, 在 327nm 激发下, R 只为 Y、Lu 组合时, Mn^{2+} 发射波长范围仍为 $570-630\text{nm}$ 。

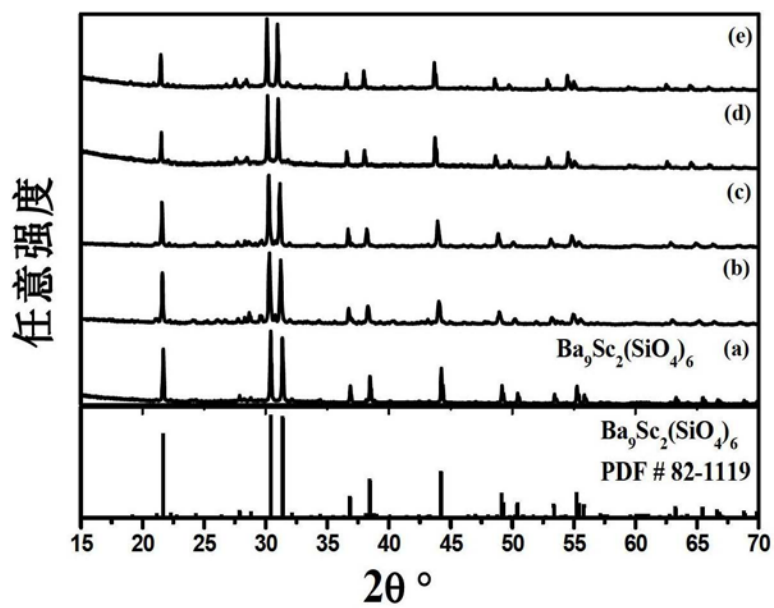


图 1

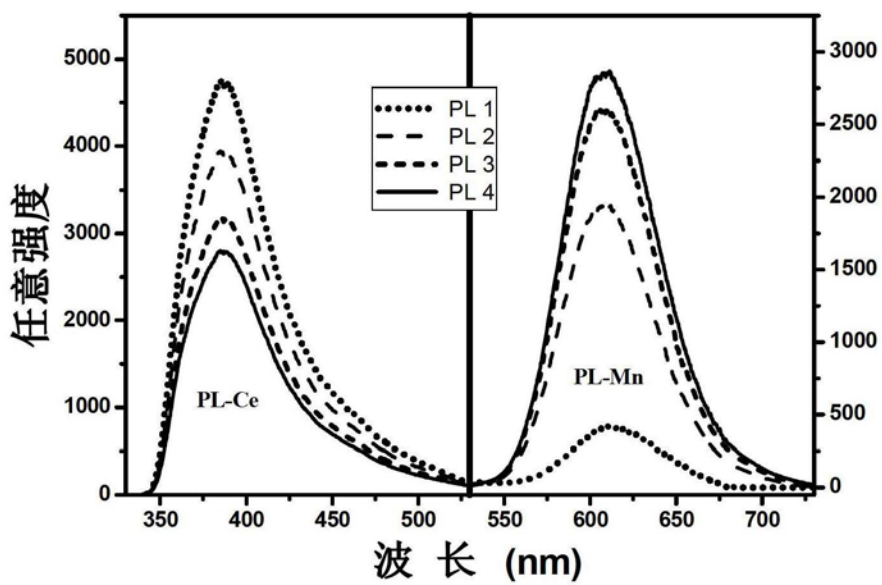


图 2

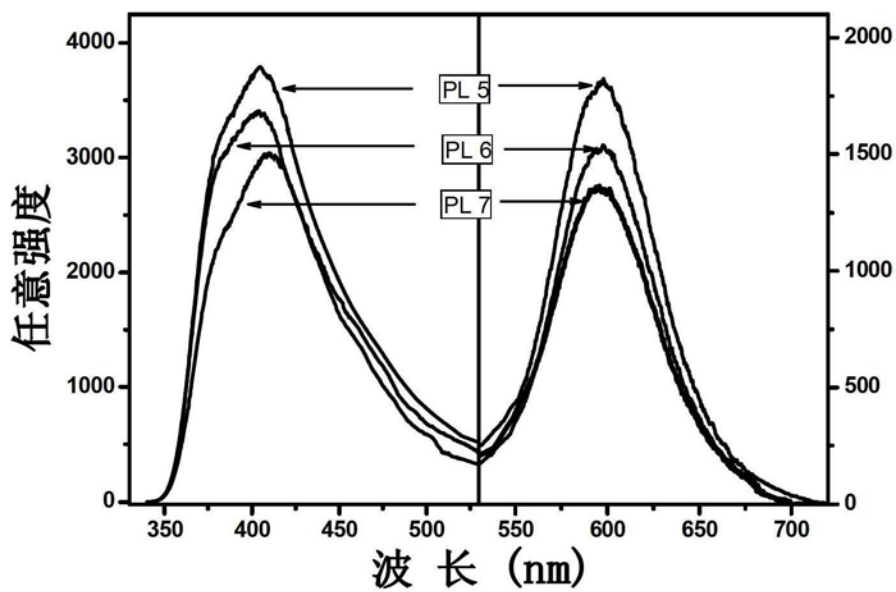


图 3

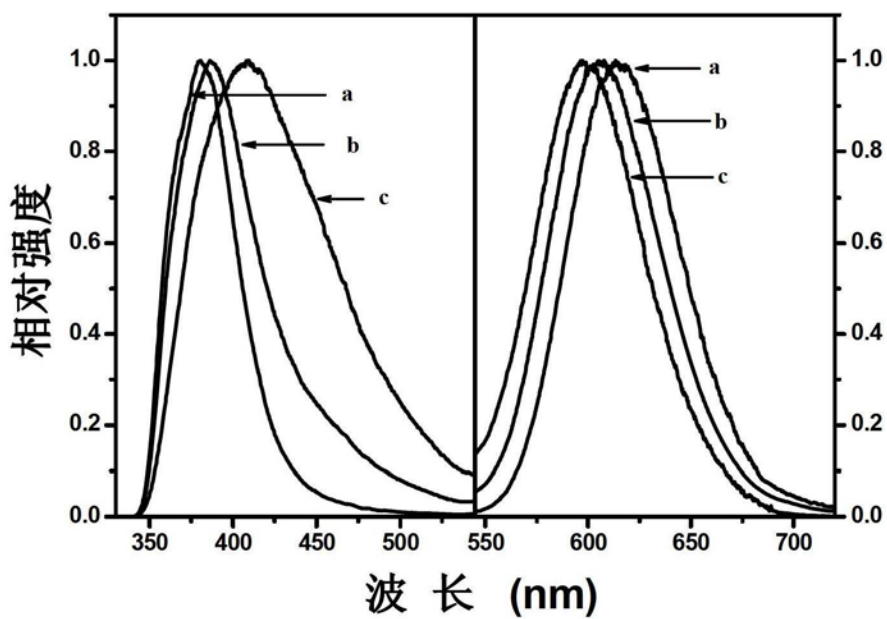


图 4