

## 宽激发带稀土激活碱土金属硅酸盐发光材料特性研究

夏威<sup>1,2</sup>, 雷明凯<sup>1</sup>, 罗昔贤<sup>2,3</sup>, 肖志国<sup>2\*</sup>

1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024
2. 大连路明发光科技股份有限公司, 辽宁 大连 116025
3. 大连海事大学光电子技术研究所, 辽宁 大连 116026

**摘要** 采用高温固相法合成了系列新的宽激发带发光材料  $M_2MgSi_2O_7$  (Eu, Dy) ( $M = Ca, Sr$ ); 表征了各基质化合物的晶体结构; 考察了碱土金属离子相互部分替代对晶体结构、光谱及发光特性的影响。荧光光谱和发光特性研究结果表明, 该系列硅酸盐基质发光材料具有很宽的激发光谱, 激发带均延伸到了可见区, 紫外或可见光照射后可分别产生黄、绿、蓝不同颜色长余辉光发射。在 450~480 nm 区域间可以非常有效地激发  $Ca_2MgSi_2O_7$  (Eu, Dy), 于 536 nm 处产生强光发射, 与 InGaN 芯片的蓝光复合可产生白光, 表明该体系可用作白光 LED 的黄光发射发光材料。

**关键词** 硅酸盐; 宽激发带; 稀土; 蓄光发光材料; 白光 LED

**中图分类号**: O657.3; O482.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)01-0041-06

### 引言

20 世纪 90 年代以来, 宽激发带发光材料越来越受到人们的关注。尤其以铝酸盐体系和硅酸盐体系为代表的发光材料, 由于其非放射性、节能、高效、稳定的特性, 一经问世就得到了人们的广泛认可。如  $SrAl_2O_4$  (Eu, Dy) 蓄光发光材料, 不仅化学稳定性好于传统的硫化锌, 而且它的发光亮度超过 ZnS 材料的 20 倍以上, 余辉发光时间达到 4 000 min<sup>[1]</sup>, 已经广泛应用于弱光照明指示领域<sup>[2]</sup>。但铝酸盐发光材料也存在如发光颜色单一、耐水性较差<sup>[3]</sup>、对原料的纯度要求高、灼烧温度高、生产成本高等缺点, 限制了它们进一步拓展应用范围。硅酸盐为基质的发光材料激发光谱半高宽超过 100 nm, 并具有良好的化学稳定性和热稳定性, 应用范围大大拓展。而且高纯二氧化硅原料价廉、易得, 灼烧温度比铝酸盐体系低 100 以上, 长期以来人们都重视对硅酸盐掺杂发光材料的研究<sup>[4,5]</sup>。1998 年, 我们首次报道了多种稀土离子共掺杂的  $MO-M'O-SiO_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, M = Mg, Zn$ ) 发光材料, 发现在很大配比范围内都具有优越的蓄光发光性能, 并研究了其在多种行业领域的应用<sup>[6,7]</sup>。随后出现了很多这方面的研究报道<sup>[8-11]</sup>, 特别是 Eu, Dy 共掺杂的  $Sr_2MgSi_2O_7$  长余辉发光材料, 余辉时间达 5 h 以上<sup>[12]</sup>;  $Eu^{2+}$ , Ln 共激活的镁黄长石结构的焦硅酸盐化合物余辉时

间可达 10 h 以上<sup>[13]</sup>。本文报道的  $M_2MgSi_2O_7$  (Eu, Dy) ( $M = Ca, Sr$ ) 宽激发带发光材料, 最长余辉发光时间可达 20 h, 发光颜色覆盖从 (469 nm) 的蓝色光区到 (535 nm) 的黄色光区; 初步研究了体系在白光 LED 照明方面的应用。

### 1 实验

采用文献 [6] 提供的方法, 按化学计量比 2 ( $Sr_xCa_{1-x}$ )  $O \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  (Eu, Dy) ( $x = 1$ , 简称 SB;  $x = 0.5$ , 简称 SBG;  $x = 0$ , 简称 SY) 准确称取碳酸锶、碳酸钙、二氧化硅、氧化镁等原料, 添加 5 wt % 的  $H_3BO_3$  做助熔剂, 采用固相反应法合成该硅酸盐发光材料  $M_2MgSi_2O_7$  (Eu, Dy) ( $M = Ca, Sr$ ), 反应在流速为  $0.9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  的 10 %  $H_2 + 90$  %  $N_2$  混合气流中进行, 灼烧温度为  $1210 \sim 1280$  , 保温 2 h, 产物研细后过 325 目筛即得样品。对比的铝酸盐样品为商业  $CaAl_2O_4$  (Eu, Nd) 蓄光发光材料 (PLP)。

样品的激发光谱、发射光谱用日立 F-4500 型荧光光度计测定, 激发光源为 150 W 氙灯, 扫描速度  $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 激发与发射光谱的扫描间隔是 1 nm。其物相组成用岛津 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪进行分析 (XRD)。形貌分析采用 JEOL JSM-6460LV 型扫描电镜 (SEM)。使用硅酸盐发光材料封装制备的白光 LED 测试分析采用杭州远方 PMS-50 型紫外-可见近红外光谱分析系统。

收稿日期: 2006-08-28; 修订日期: 2006-12-26

基金项目: 国家“863”计划项目 (2004AA001530, 2006AA03A137) 资助

作者简介: 夏威, 1974 年生, 大连理工大学材料科学与工程学院高级工程师 e-mail: dalianxiawei@126.com \* 通讯联系人

余辉亮度用德国 B520 辉度计测定。发光亮度测试条件为：环境温度为  $(22 \pm 1)$ ，相对湿度 70%，用 D65 标准光源，照度  $(1\ 000 \pm 10)$  lx，激发时间 10 min，测试前，样品在暗处放置至亮度  $9\ \text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$  以下。热释光谱测试条件为：样品经紫外灯充分激发后，以  $20\ \text{min}^{-1}$  速度对样品加热，用铜-康铜热电偶测量被加热样品的温度，光信号由 EMI9818 KB 光电倍增管接受，用 Gould60000XY 记录仪测出样品的热释光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

图 1 为 SB, SBG, SY 样品的 XRD 分析图谱。通过 XRD 分析可知, SB 和 SBG 样品结晶良好, 为四方晶系结构  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  物相 (JCPDS 卡号: 75-1736), 晶格常数分别为  $a = 0.805\ 23\ \text{nm}$ ,  $c = 0.515\ 27\ \text{nm}$  和  $a = 0.803\ 55\ \text{nm}$ ,  $c = 0.513\ 05\ \text{nm}$ 。但 SY 的结晶性差一些, 虽含有少量杂相  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (JCPDS 卡号: 86-0932), 但主要物相为镁黄长石结构的  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (JCPDS 卡号: 83-1815), 晶格常数为  $a = 0.761\ 51\ \text{nm}$ ,  $c = 0.504\ 96\ \text{nm}$ 。

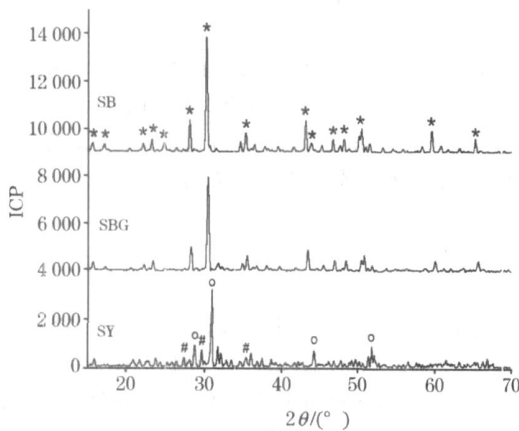


Fig 1 The XRD patterns of SB, SBG and SY samples

\*:  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ; #:  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ; #:  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  和  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  可以形成连续的固溶体, 在这种结构中, 两个  $\text{SiO}_4$  四面体通过共用一个氧离子而连接在一起形成孤立的  $\text{Si}_2\text{O}_7$  基团, 这些孤立的基团通过四配位中的 Mg 和八配位中的 Ca 连接在一起。

显而易见,  $\text{Ca}^{2+}$  离子的加入并没有改变晶体结构, 但是随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加,  $2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Eu, Dy}$  的晶格常数逐渐减少。这是因为  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径 (0.099 nm) 比  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径 (0.113 nm) 小, 从而造成晶格常数变小, 其变化规律近乎线性。

在 SY 中杂相  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  的产生, 可能是由于  $\text{Ca}^{2+}$  离子在硅酸盐中的助熔作用大于  $\text{Sr}^{2+}$  离子, 在高温固相反应过程中, 离子扩散相对容易, 从而使 SY 的灼烧温度低于 SB 和 SBG (具体灼烧温度对比见表 1)。烧结温度较低的  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  的相变温度较低, 相组成要相对复杂, 不易产生纯相。但是, 由于  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  的含量较少, 对于试验结果

的分析影响不大。

Table 1 The sintering temperature of SB, SBG and SY samples

样品名称	样品组成	灼烧温度/
SB	$\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{Eu, Dy}$	1 280
SBG	$(\text{Sr, Ca})\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{Eu, Dy}$	1 250
SY	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{Eu, Dy}$	1 210

### 2.2 光谱特性

图 2 为 SB, SBG, SY 及对比 PLP 样品的激发和发射光谱。其激发光谱相似, 激发带都很宽, 均有两个主激发峰。发射带最强谱峰位置随 Ca 的加入产生红移, SB 的发射光谱主峰位于 469 nm 处, SBG 的发射光谱主峰位于 490 nm 处, 而 SY 的发射光谱主峰位于 535 nm 处。激发和发射光谱变化可归因于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f^65d$  组态能级重心变化导致。

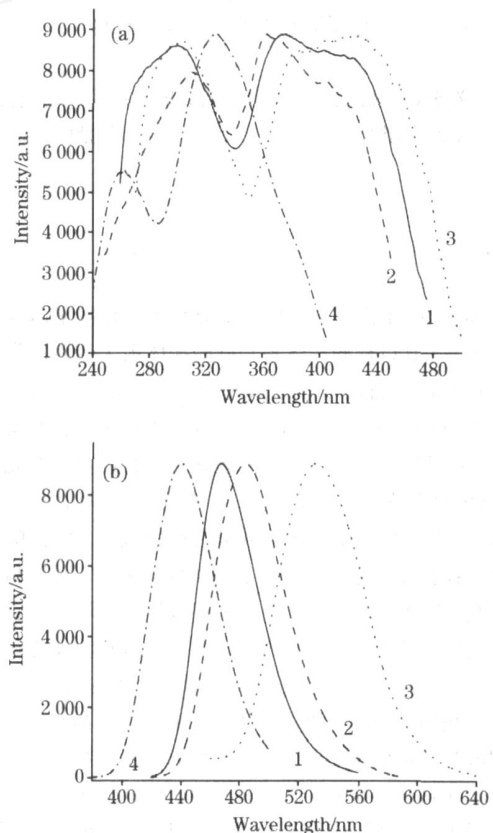


Fig 2 The excitation and emission spectra of SB, SBG, SY, and PLP samples

(a): Ex; (b): Em; 1: SB; 2: SBG; 3: SY; 4: PLP

$\text{Eu}^{2+}$  离子的光谱行为主要受基质晶格中晶场、化学键因素的影响<sup>[14]</sup>。 $\text{Eu}^{2+}$  离子在基态时外层电子构型为  $(\text{Xe})4f^75s^25p^8$ , 7 个  $4f$  电子自旋平行地排列成  $4f^7$  构型, 基态能级为  $^8S_{7/2}$ 。最低激发态由  $4f^7$  组态和  $4f^65d^1$  组态构成。 $4f^65d^1$  组态由于其  $5d$  电子处在没有屏蔽作用的外层裸露状态, 受晶场和化学键性质的影响较大。晶场使  $4f^65d$  能级劈

裂,晶场越强引起的劈裂越大。化学键性质是指  $\text{Eu}^{2+}$  与周围配体的共享外层电子的程度,即共价作用程度,共价作用的强弱决定着  $4f^65d$  能带的重心位置,共价作用越强, $4f^65d$  能带重心越低。对于  $\text{Eu}^{2+}$  激活的荧光粉光谱的波峰位置因能级分裂程度不一而产生不同的光色。 $2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$   $\text{Eu, Dy}$  中,  $\text{Eu}^{2+}$  取代碱土金属离子的格位,而  $\text{Ca}$  和  $\text{Sr}$  的离子半径不同,造成  $\text{Eu}^{2+}$  在不同的基质中所处的晶格环境差异较大。根据 Fajan 法则<sup>[15]</sup>,价数相同的阳离子的极化作用随离子半径缩短而上升,而电子云的膨胀效应与共价作用成正比。也就是说,虽然晶体结构相同,但是随具有更小离子半径的  $\text{Ca}^{2+}$  离子增加,共价作用增强使  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d$  劈裂的能级重心下降,导致发射光谱红移。另一方面,由于晶场强度与配体至中心阳离子的半径成反比,因此随  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比的降低,离子半径小的  $\text{Ca}^{2+}$  离子逐渐取代离子半径较大的  $\text{Sr}^{2+}$  离子将使晶场强度增加,使得  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d-f$  发射带中心位置向长波方向移动。因而可以利用不同的  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比在 469~535 nm 之间自由调节发射光谱峰值位置,使发光颜色从蓝色光区覆盖到黄色光区。

从图 2 还可看出,铝酸盐发光材料 PLP 仅对 360 nm 以下的紫外光有较高的激发效率,超过 380 nm 以后,激发效率急剧下降,达到 410 nm 左右与发射波长重叠,即超过 410 nm 的蓝紫光不能有效激发 PLP 材料<sup>[16]</sup>。而硅酸盐发光材料的有效激发光谱则达到长波 UV 和蓝光区,SY 的激发光谱更是延长到 480 nm。对实际的应用来说,激发源大都为 400 nm 以上的蓝紫光,因此相对于可以宽谱激发的硅酸盐发光材料,具有相似发射光谱的 PLP 铝酸盐发光材料实际上不具备弱光指示这一蓄光发光材料最根本的使用价值。

2.3 发光特性

图 3 为 SB, SBG, SY 及对比 PLP 样品的余辉发光亮度衰减曲线,SB 和 SBG 有很好的余辉发光亮度,特别是 SB,其发光颜色是蓝色,在激发停止 10 和 60 min 后的余辉亮度比 PLP 高 3 倍以上。人眼对暗场的感应下限为 0.0032 和 0.32 mcd · m<sup>-2</sup> 是逃生标记的工业标准,比人眼的感应下限高 100 倍<sup>[17]</sup>。以余辉工业标准 0.32 mcd · m<sup>-2</sup> 计算,SB 和 SBG 的目测余辉时间分别可达 1 200 和 900 min。

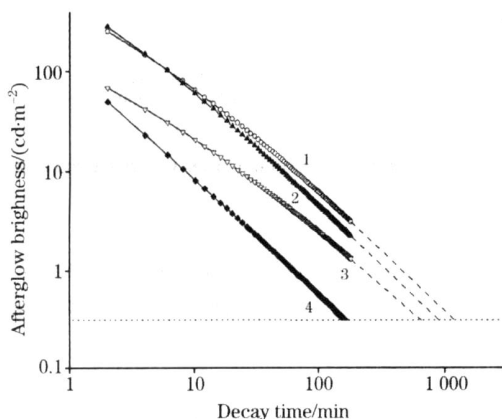


Fig 3 The afterglow brightness of SB, SBG, SY and PLP samples

1: SB; 2: SBG; 3: PLP; 4: SY

由于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $5d-4f$  跃迁是允许跃迁,所以通常  $5d-4f$  跃迁发光衰减很快(毫秒级),该硅酸盐材料呈现的余辉发光现象可能是由于此类发光材料中存在类似于  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$   $\text{Eu}^{2+}$  中的陷阱能级<sup>[18]</sup>。图 4 是 SB, SBG, SY 的热释光谱图。

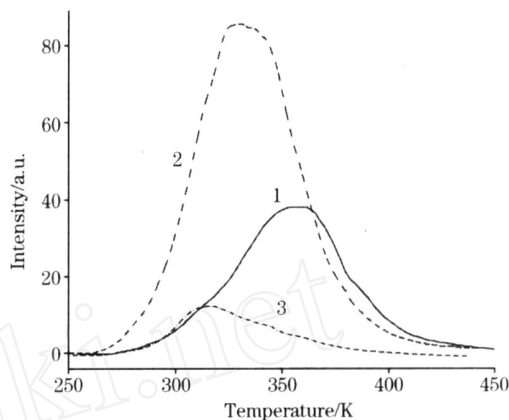


Fig 4 The Thermoluminescence spectra of SB, SBG and SY samples  
1: SB; 2: SBG; 3: SY

陷阱能级可利用下述基于热释光谱的实验公式估算<sup>[19]</sup>

$$E = C (kT_m^2 / ) - B (2kT_m)$$

式中,  $T_m$  是热释峰温度,  $T_1, T_2$  是半宽峰温度,且  $T_1 < T_2$ ,  $c, b$  是常数,  $k$  是玻尔兹曼常数,式中是, 或者值。

- =  $T_2 - T_1$ : 相对于半高度处峰的全宽度,
- =  $T_m - T_1$ : 低温半宽度,
- =  $T_2 - T_m$ : 高温半宽度,

$\mu_g = /$ : 几何因子。

利用参数 = ,  $c = 1.51 + 3.0 \times (\mu_g - 0.42)$ ,  $b = 1.58 - 4.2 \times (\mu_g - 0.42)$  以及由图 4 分别求出 SB, SBG, SY 的  $T_m, T_1, T_2$  温度,求得的陷阱深度如表 2 所列。

Table 2 The trap depth of SB, SBG and SY samples

样品	$T_1/ K$	$T_m/ K$	$T_2/ K$	$E/ eV$
SB	323.20	358.43	382.99	0.36
SBG	303.40	328.59	360.68	0.64
SY	297.52	314.46	349.01	1.09

按照“位形坐标模型”理论<sup>[20]</sup>,  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d$  为激发态,  $^8S_{7/2}$  为基态,空穴陷阱能级处在激发态和基态之间。陷阱能级可以是掺入的杂质如  $\text{Dy}^{3+}$  等的一些三价稀土离子引起,也可以是基质中的一些其它缺陷如氧空位所产生的。受光激发时,  $\text{Eu}^{2+}$  的发光中心吸收了激发光能量,电子从  $^8S_{7/2}$  跃迁到  $4f^65d$  激发态,一部分电子由  $4f^65d$  返回  $^8S_{7/2}$  时,产生  $\text{Eu}^{2+}$  的特征发光,另一部分则被  $\text{Dy}^{3+}$  的空穴陷阱能级所俘获而存储起来;光激发停止后,被陷阱能级所俘获并存储起来的电子,在热扰动作用下不断回到  $4f^65d$  激发态,返回  $^8S_{7/2}$  基态时,在  $\text{Eu}^{2+}$  的基态能级复合而引起余辉发光。表 2 证实了 SB 和 SBG 有合适深度的陷阱的存在,其深度适宜于室温下电子的释放,使得 SB 和 SBG 的余辉亮度高、时间长;

而 SY 的陷阱比较深, 陷阱在激发状态下所捕获的电子难以产生能量传递, 因而余辉亮度较差、时间短。

Qiu<sup>[21]</sup> 等认为陷阱能级可以捕获电子或空穴, 长余辉发光就是捕获在陷阱能级中的电子或空穴在热扰动下与空穴或电子复合而产生。

#### 2.4 白光 LED 应用特性

SY 虽然长余辉性能方面低于 SB 和 SBG, 但非常适合作

为白光 LED 用黄光发射荧光材料。从图 2 中几种硅酸盐发光材料的光谱对比可以明显看到, SY 的激发光谱范围相对较宽, 特别是在 450 ~ 480 nm 的蓝光区域内能够形成有效激发, 恰好与蓝光 LED 芯片的发射波长非常匹配; 其发射主峰波长在 535 nm 的发射光谱也与稀土 Ce 掺杂的钇铝石榴石结构的发光材料 YAG 十分相似 (见图 5)。因此, 可以把 SY 做为采用蓝黄复合方式制备白光 LED 的发光材料。

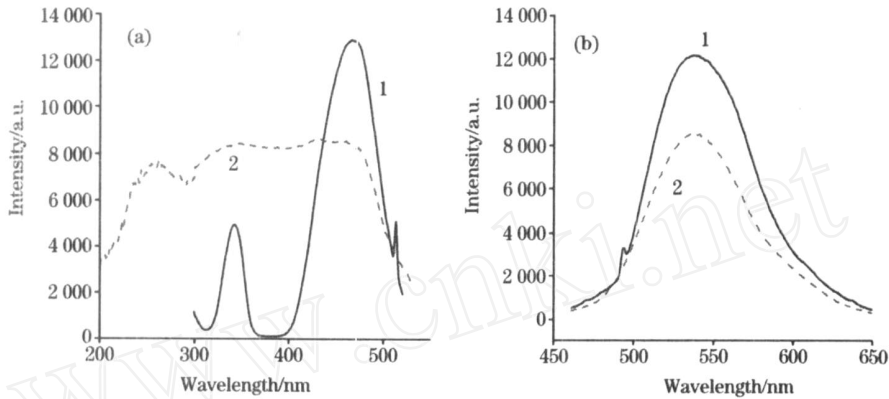


Fig 5 The excitation and emission spectra of SY and YAG samples

(a) : Ex; (b) : Em; 1: YAG; 2: SY

本实验将 SY 发光材料和商用 YAG:Ce 发光材料分别与发射波长为 462 nm 的 InGaN 芯片配合封装  $\varnothing 5$  白光 LED。其中 SY 发光材料的用量为 YAG 的 2.3 倍。通过光谱对比图可知, 在相同的激发条件下, SY 的光转化效率不如 YAG 发光材料; 但 SY 大于 535 nm 波段的光谱累积分布在自身整体光谱中所占比例优于 YAG。基于 SY 的这种特性,

在白光 LED 的封装过程中, 于一定范围内增加 LED 中 SY 发光材料含量提高光效, 同时也增加了白光中的红色成分。而现有技术黄色 YAG 发光材料与蓝光芯片复合产生的白光, 由于红色成分少而成为冷白光, 提高发光材料含量会导致光色偏黄。图 6 为两种发光材料的白光 LED 相对光谱功率分布图, 表 3 为白光 LED 的光学参数检测结果。

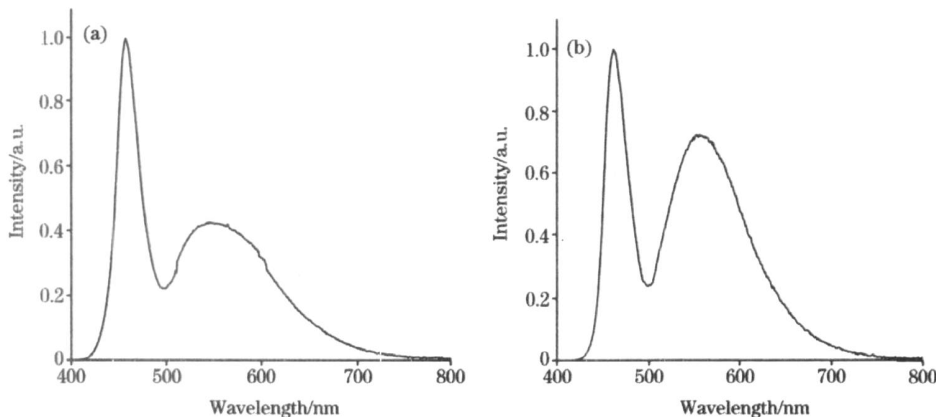


Fig 6 The relative emission spectra of white-emitting InGaN based (a) YAG and (b) SY under a 20 mA drive current

(a) : YAG; (b) : SY

对比图 6(a) 和图 6(b) 可以发现, 使用 SY 发光材料制备的 LED 在红光区域与蓝光区域的相对光谱功率分布比值明显大于 YAG。表 3 则直观表明, 虽然 SY 的光效只有 YAG

发光材料的 80%, 但是红色比增加, 白光 LED 的色温、显色指数都较好, 色坐标值更接近白光点, 有利于具有暖白光 LED 的制备。

Table 3 The optical characteristic of white LED

LED 用荧光粉	CIE X	CIE Y	显色指数	色温/ K	红色比/ %	光效/(lm · W <sup>-1</sup> )
YAG	0.283 5	0.299 9	72.2	9 127	11.7	56.14
SY	0.363 0	0.349 7	76.5	4 341	16.4	45.18

### 3 结 论

(1) 研究了  $2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  Eu, Dy 基质组成中 Sr/ Ca 比例变化对于晶体性质的影响, 结果表明, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加, 样品的晶胞参数逐渐降低。

(2)  $2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  Eu, Dy 的光谱特性取决于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f^65d$  组态能级重心变化。结果表明,  $\text{Eu}^{2+}$  离子受基质晶格中晶场、化学键因素的影响, 随着离子半径小的  $\text{Ca}^{2+}$  离子逐渐取代离子半径较大的  $\text{Sr}^{2+}$  离子将使晶场强度增加、共价作用增强, 从而导致发射光谱红移。

(3)  $2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  Eu, Dy 的发光特性依赖于硅酸盐发光材料的陷阱深度, 结果表明, SB 和 SBG 由于具有合适的陷阱深度而具有较长的余辉时间; 而 SY 则因陷阱较深, 发生能量转移的要求较高导致余辉时间短、发光亮度低。

(4)  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  Eu, Dy 在白光 LED 中的应用, 与 YAG 对比结果表明, 由于其红色区域发射光谱累积分布在自身整体光谱中所占比例较高, 导致白光在显色指数、色温、色坐标等方面性能指标优于 YAG 产品, 具有很好的开发应用前景。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] LUO Xi-xian, CAO Wang-he, XIAO Zhi-guo. *J. Alloys & Comp*, 2006, 416(1-2): 250.
- [ 2 ] XIAO Zhi-guo, LUO Xi-xian(肖志国, 罗昔贤). *Long Afterglow Luminescence Materials and the Related Applications(蓄光型发光材料及其制品)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 309.
- [ 3 ] LUO Xi-xian, ZHENG Xiao-quan, DUAN Jin-xia, et al(罗昔贤, 郑孝全, 段锦霞, 等). *J. Chin. Ceram. Soc. (硅酸盐学报)*, 2003, 31(11): 1058.
- [ 4 ] Barry L. J. *Electrochem. Soc.*, 1968, 115(7): 733.
- [ 5 ] Barry L. J. *Electrochem. Soc.*, 1970, 117(3): 381.
- [ 6 ] XIAO Zhi-guo, XIAO Zhi-qiang(肖志国, 肖志强). *China Patent(中国发明专利)*: ZL98105078. 6.
- [ 7 ] XIAO Zhi-guo, LUO Xi-xian, XIA Wei, et al(肖志国, 罗昔贤, 夏威, 等). *Chin. J. Rare Earth Soc. (中国稀土学报)*, 2001, 19(6): 561.
- [ 8 ] Sabbagh Alvani A A, Moztarzadeh F, Sarabi A A. *J. Lumin.*, 2005, 115: 147.
- [ 9 ] GENG Xi-juan, CHEN Yong-jie, QIU Guan-ming, et al. *J. Rare Earths*, 2005, 23(3): 292.
- [ 10 ] QI Ze-ming, SHI Chao-shu, LIU Miao, et al. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2004, 201(14): 3109.
- [ 11 ] ZHANG GB, QI Z M, ZHOU H J, et al. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, 144-147: 861.
- [ 12 ] WANG Xiao-xin, LIN Yuan-hua, ZHANG Zhong-tai(王晓欣, 林元华, 张中太). *J. Chin. Ceram. Soc. (硅酸盐学报)*, 2002, 30(2): 216.
- [ 13 ] LUO Xi-xian, DUAN Jin-xia, LIN Guang-xu, et al(罗昔贤, 段锦霞, 林广旭, 等). *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2003, 24(2): 165.
- [ 14 ] WU Ying, SHI Chun-shan(吴郢, 石春山). *Chinese Rare Earth(稀土)*, 1994, 15(5): 41.
- [ 15 ] Douglas B E, McDaniel D H, Alexander J J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley and Sons Inc., 1994. 216.
- [ 16 ] LIU Shao-xia, HE Da-wei, CHENG Zheng-wei, et al(刘少霞, 何大伟, 成正维, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(5): 665.
- [ 17 ] Haranath D, Shanker Virendra, Chander Harish, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 78(1): 6.
- [ 18 ] LUO Xi-xian, XIAO Zhi-guo, XIA Wei, et al. *J. Rare Earths*, 2004, 22(suppl.): 149.
- [ 19 ] Mc Keever S W. Translated by CAI Gan-gang, WU Fang, WANG Suo-ting(蔡干钢, 吴方, 王所亭, 译). *Thermoluminescence of Solid(固体热释光)*. Beijing: Atomic Energy Press(北京: 原子能出版社), 1993. 96.
- [ 20 ] ZHANG Tian-zhi, SU Qiang(张天之, 苏 锵). *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 1999, 20(2): 170.
- [ 21 ] Qiu J, Minra K, Inouye H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73: 1763.

## Broad Excitation Band Alkaline-Earth Silicate Luminescent Materials Activated by Rare Earth and Its Applications

XIA Wei<sup>1,2</sup>, LEI Ming-kai<sup>1</sup>, LUO Xi-xian<sup>2,3</sup>, XIAO Zhi-guo<sup>2\*</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

2. Dalian Luminglight Sciences and Technology Co., Ltd, Dalian 116025, China

3. Optoelectronic Technology Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

**Abstract** Series of novel broad excitation band phosphors  $M_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  Eu, Dy ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) were prepared by a high temperature solid-state reaction method. The crystal structure of compound was characterized. And the effects of part substitution of alkaline-earth on crystal structure, photoluminescence spectra and luminescence properties were also investigated. It is found that the excitation band of silicate luminescent materials extend to visible region and they exhibit yellow, green and blue long afterglow luminescence after excited by ultraviolet or visible light.  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  Eu, Dy luminescent materials can be excited effectively under the 450-480 nm range and exhibit a strong emission at 536 nm, nicely combining with blue light emitted by InGaN chips to produce white light. This promises the silicate luminescent materials a potential yellow phosphor for white LED.

**Keywords** Silicate; Broad excitation band; Rare earth; Long afterglow phosphor; White LED

(Received Aug. 28, 2006; accepted Dec. 26, 2006)

\* Corresponding author