

非晶红色荧光粉 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及发光性能

丛妍^{*,1} 李斌² 刘东平¹ 杨杞¹ 牛金海¹

(¹ 大连民族学院理学院, 大连 116600)

(² 中科院长春光学精密机械与物理研究所激发态重点实验室, 长春 130033)

摘要: 使用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 非晶体系红色荧光粉, 并对其发光性质进行了研究。该荧光粉在 Eu^{3+} 的位于 394 nm 的 5L_6 能级和 464 nm 的 5D_2 能级的激发下能够产生强的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的红光特征发光, 最佳掺杂摩尔分数为 25%。 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉与传统的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 相比较, 其发光强度是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 2.4 倍左右 (在 394 和 464 nm 的激发下)。 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的热稳定性好, 比已经商业化的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 的热猝灭影响要小得多。所有这些结果表明 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 可作为暖白光 LED 用红色荧光粉。

关键词: 白光 LED; 铕; 溶胶-凝胶法; 发光

中图分类号: O614.41¹; O614.41²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1503-04

Photoluminescence Properties of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ Amorphous Powder for White Light-Emitting Diodes

CONG Yan^{*,1} LI Bin² LIU Dong-Ping¹ YANG Qi¹ NIU Jin-Hai¹

(¹ School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 116600, China)

(² Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: A phosphor Eu^{3+} -doped $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ was prepared by a convenient sol-gel method. Under excitation either into the 5L_6 state with 394 nm or the 5D_2 state with 464 nm, the phosphor gives a red emission at 610 nm originating from $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition of Eu^{3+} . The red emission of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ is about 2.4 times stronger than that of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. The low thermal quenching effect makes phosphor $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ a promising candidate for the phosphor-converted white LEDs.

Key words: white LED; Eu^{3+} ; sol-gel method; luminescence

InGaN 蓝光二极管(LED)激发的白光 LED 在固体照明领域中有诸多优点,如高效率,低能耗,高可靠性以及寿命长等,使其成为人们研究的焦点。白光 LED 将替代传统的白炽灯和荧光灯,应用于移动电子产品的背景照明,医疗和生活照明等领域^[1-2]。白光 LED 的商业化已经通过 470 nm 的蓝光 LED 与宽带发射的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 的黄光磷光体的复合得到了实

现^[3]。但是,这种复合得到的白光 LED 由于红光成分(>600 nm)的缺乏,使得得到的白光的显色指数较差(<80)^[4]。另外一个途径得到白光就是通过近紫外光 LED(400 nm 左右的发射)作为激发光源与红、绿、蓝三基色相复合^[5-6]。无论哪种方法,要想得到色饱和度较好的白光,都需要有波长较长的红光成分。到目前为止,常见的白光 LED 用红色磷光体的研究主要集

收稿日期:2011-03-21。收修稿日期:2011-05-03。

国家自然科学基金(No.20803007,10875025),中央高校基本科研业务费专项资金(No.DC10030109),辽宁省教育厅高校科研计划项目(No.2009B049)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: congyan@dlnu.edu.cn

中在氮化物上。氮化物具有高的发光效率和好的热稳定性,使其成为具有应用潜力的白光 LED 用红色荧光粉^[7]。但是,由于缺乏合适的合成方法,高的合成成本的限制以及原料的化学敏感性等原因,在过去的几年时间的研究中只得到了少量的氮化物^[8-9]。因此,寻找易合成的,高效的红色荧光粉成为白光 LED 发展的迫切需要。

稀土元素因其特有的 4f 电子结构,发射光为线谱或窄带谱的优良性能,在荧光粉中倍受青睐。稀土离子常常在发光材料中作为发光中心,例如,彩色显像管中的红粉普遍使用的是铕激活的硫氧化钇($\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$), $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 却常常作为高压汞灯中的红色荧光粉。但是这些传统的荧光粉在近紫外区激发的光效不高,并且传统的硫化物荧光粉的稳定性差,制备过程容易污染环境。

本工作使用溶胶-凝胶法合成了一种新的 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 非晶体系红色荧光材料。该红色荧光粉可以被近紫外(394 nm)和蓝光(464 nm)有效激发,制备简单,热稳定性好。

1 实验部分

1.1 样品的合成

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),溶于乙醇中,然后加入正硅酸乙酯(TEOS)作为 SiO_2 的来源,在搅拌下加入水和少量硝酸进行水解,调节 pH 值为 2 左右。最后的 $n_{\text{TEOS}}:n_{\text{EtOH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:12:4$ 。再以硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$)的形式加入 Eu^{3+} 离子,掺杂物质的量分数范围为 10%~40%。将上述混合溶液搅拌 2 h 得到透明溶胶,溶胶在 60 °C 下烘干 1~2 d 得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内,在 500~900 °C 下灼烧 3 h,空气中冷却,得到白色粉末。

1.2 样品的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)图在日本 Rigaku D/max-IIIB 衍射仪上测量,测试电压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描步宽为 $0.02^\circ(2\theta)$,采用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)作为辐射源。以氙灯作为激发源,用 F-4500 荧光光谱仪测量样品的室温激发和发射光谱。

2 结果与讨论

$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ 荧光粉是一个非晶体系,从图 1 给出的烧结温度在 800 °C 时获得样品的 XRD 图就

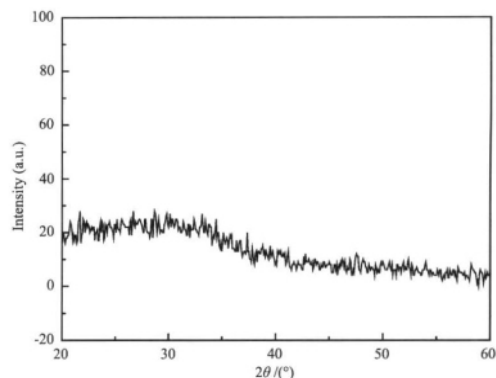


图 1 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern for $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$

可以证明。从图中可以看出, $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的衍射图中并没有出现任何晶体衍射峰,表明在样品中并没有形成任何晶相,而是以非晶形式存在的。当烧结温度达到 900 °C 时,样品呈现玻璃态。这种无定形非晶结构有利于大浓度的 Eu^{3+} 离子掺杂。

图 2 展示了在 800 °C 下烧结的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ 样品监测 611 nm 位置发射的室温下的激发光谱。其激发光谱展示了 Eu^{3+} 的 7F_0 基态到 5H_1 , 5D_4 , 5G_1 , 5L_6 , ${}^5D_{3,2,1}$ 激发态的跃迁。由 200 延伸到 300 的宽带对应的应该是 Eu^{3+} 的电荷迁移带(CTB)。如图所示,最强的吸收峰是位于 394 nm 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 和位于 464 nm 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁,以及一个中心位于 254 nm 的电荷迁移带。394 和 464 nm 的位置与紫外和蓝光 LED 的发射位置相符合。因此, $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ 非晶荧光粉可被近紫外和蓝光 LED 有效激发。

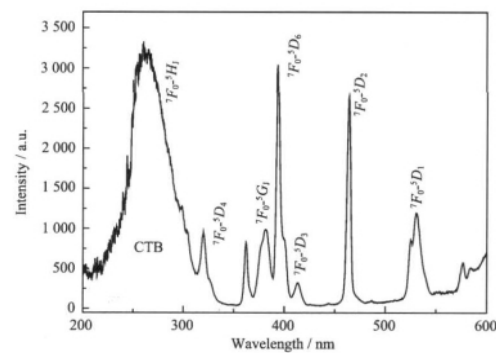


图 2 在 900 °C 下烧结的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ 样品检测 611 nm 位置的激发光谱

Fig.2 PLE spectrum of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ monitoring the 611 nm Eu^{3+} emission

图 3 是从 500 到 800 °C 的烧结温度下获得的不同 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{:Eu}^{3+}$ 样品室温下的发射光谱。在 394 nm 紫外光的激发下,样品的发射光谱包含了一

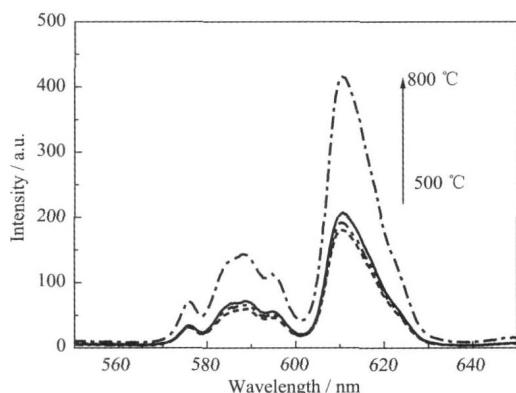
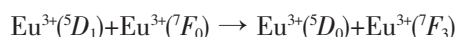


图 3 在不同烧结温度下获得的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$)

Fig.3 Effect of heating temperature on emission ($\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$) spectra of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

个位于 611 nm 的 Eu^{3+} 的源于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的红光发射以及一个较弱的源于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁的 590 nm 的发射。 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 是磁偶级跃迁,几乎不受外界的晶场环境的影响。 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 是电偶级跃迁,对格位对称性非常敏感。要想得到色纯度较好的红光发光材料,就要求发射集中在 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁,即 610 nm 左右^[10-11]。如图 3 所示,样品的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的 611 nm 发光要比位于 590 nm 的 7F_1 能级的发光强的多。这与 XRD 的结果相符合,证明了 Eu^{3+} 的加入并没有改变材料非晶结构,非晶体系的对称性较低, Eu^{3+} 偏离对称中心。如果 Eu^{3+} 的掺杂浓度足够高的话,就会产生如下的交叉弛豫^[12]:



如图 3 所示,样品的发光强度随着烧结温度的升高而升高。亮度的提高一部分归结于在高温下的基质材料的脱水。在湿化学反应方法制备的样品中极容易引进 $-\text{OH}$ 离子基团, $-\text{OH}$ 键的震动主要发生在 $2\,700 \sim 3\,700 \text{ cm}^{-1}$ 的范围^[13],所以只有很少数的声子用来作为 5D_0 能级的无辐射激发。因此, $-\text{OH}$ 离子被认为是通过多光子弛豫对 Eu^{3+} 发光产生严重猝灭的原因。样品的发光强度从 500 到 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 的变化很不明显,当烧结温度升高到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,发光强度明显的增加。这表明 $-\text{OH}$ 基团是在烧结温度达到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时被比较彻底的除掉的。

$\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 非晶荧光体的 Eu^{3+} 的特征红光最大优点就是在 394 和 464 nm 的位置有强的吸收。在 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 0.25 mol 时,样品在 394 nm 的激发下的发射强度几乎与在 254 nm 位置的电荷迁移带激发下是一样的,在 464 nm 的激发下的发光强

度略有降低,大约是在 254 nm 激发时的 80% 。图 4 展示了样品的发光强度与样品的掺杂浓度和激发波长的关系。从图中我们可以看出, $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 样品在不同的激发波长的激发下有着不同的猝灭浓度。在 254 nm 的激发下,样品的发光强度随着掺杂浓度的增加而增强,在试验范围内没有观察到固定的猝灭浓度。因为材料非晶体系的特殊结构,在基质中可以掺杂较高浓度的激活剂离子。而在 394 和 464 nm 的激发下,当掺杂浓度达到 0.25 mol 时,样品的发光强度分别都达到了最大。当掺杂浓度高于 0.25 mol 时,由于浓度的猝灭,发光强度开始降低。因此,非晶荧光粉 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 可以被近紫外(394 nm)和蓝光(464 nm)有效的激发获得红光,使得这种荧光粉可以在紫外和蓝光发光二极管的激发下与蓝、绿色荧光粉复合获得白光 LED。

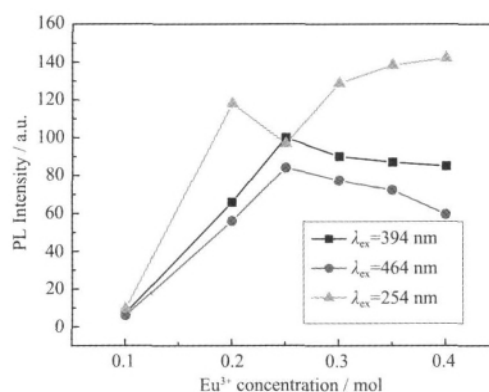


图 4 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 样品的发光强度在不同的激发波长下与掺杂浓度的变化关系

Fig.4 Relative intensity of the $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ samples as a function of Eu^{3+} concentration and excitation wavelength

我们还把 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉与传统的商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉进行了比较。如图 5 所示, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm) 2 个位置有 2 个弱的激发峰和 1 个强的电荷迁移带。而在 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉中,在 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (394 nm) 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (464 nm) 2 个位置都有很强的吸收峰(大约是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 10 倍)。图的右边是在 394 nm 激发下的发射光谱, $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的位于 611 nm 位置的 Eu^{3+} 的特征发光是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 2.4 倍左右。

考虑到 LED 在工作时温度将上升,能够用于白光 LED 的荧光粉必须要具有好的热稳定性,在连续使用产生高温以后,对发光性能不能有太大的影响^[14]。因此,测定了 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 从室温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升

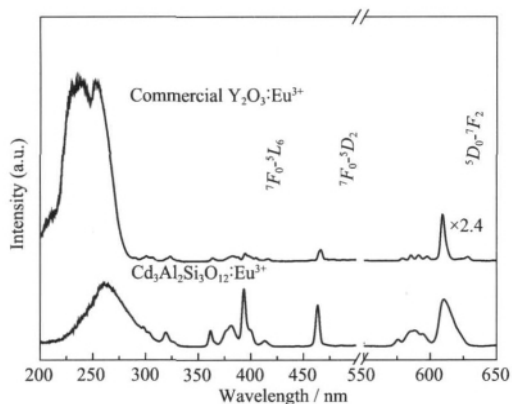


图 5 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉与商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发(监测 611 nm)和发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=394$ nm)

Fig.5 Photoluminescence excitation (PLE) spectra monitoring the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ red emission and photoluminescence (PL) spectra under 394 nm excitation of Eu^{3+} doped $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and commercial Y_2O_3

温到 130 °C 的温度猝灭, 并与已经商业化的白光 LED 中常用的 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉(自制)进行了比较。我们从图 6 中可以看到, 当温度从室温(30 °C)升高到 130 °C, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 样品的发光强度降到初始值的 76%。然而, 在我们的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 样品中, 发光亮度并没有任何下降, 并且略微升高到了初始值的 116%。发光二极管的结温一般低于 127 °C, 因此, 即使结温的温升达到 127 °C, 或者二极管内的反射杯的温度达到 127 °C 时, 对 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强

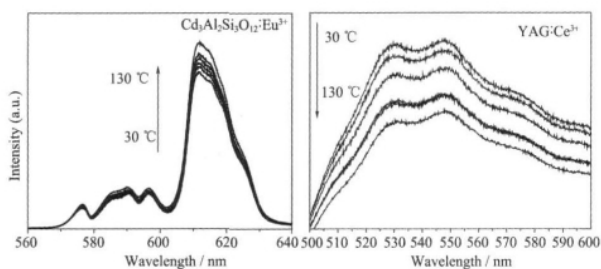


图 6 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 样品在从室温 30 °C 加热到 130 °C 温度下的变温光谱

Fig.6 Temperature dependence of the emission intensity of $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$

度影响是较小的。因此 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 样品的结构比 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 样品更加稳定, 对热猝灭的影响更小。

3 结 论

使用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 非晶体系红色荧光粉, 并对其发光性质进行了研究。结果表明, 该荧光粉在位于 394 nm 的 $^5\text{L}_6$ 能级和 464 nm 的 $^5\text{D}_2$ 能级的激发下猝灭浓度为 0.25 mol, 产生强的 Eu^{3+} 的位于 611 nm 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁为主的特征红光发射。随着烧结温度的升高, 对 Eu^{3+} 的发光有起猝灭作用的 OH^- 离子基团被移除, 使得 Eu^{3+} 的 611 nm 发光逐渐增强。与传统的荧光粉相比较, $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度强(与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 相比较), 热稳定性好(与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 相比较)。

参考文献:

- [1] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode*. Berlin: Springer, 1997:343
- [2] Yum J, Seo S, Lee S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: H47-52
- [3] Lee S, Seo S. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149: J85-88
- [4] Ponce F, Bour D. *Nature*, 1997, 386: 351-359
- [5] Huh Y, Shim J, Kim Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: H57-60
- [6] Narukawa Y, Niki I, Izuno K, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, 42: L371-373
- [7] Mueller-Mach R, Mueller G, Krames, et al. *Phys. Status Solidi A*, 2005, 202: 1727-1732.
- [8] Schlieper T, Milius W, Schnick W. *Anorg. Allg. Chem.*, 1995, 621: 1380-1384
- [9] Piao X, Horikawa T, Hanzawa H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(16): 161908-1-3
- [10] Judd B. *Phys. Rev.*, 1962, 127: 750-761
- [11] Ofelt G. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37: 511-520
- [12] Kitai A. *Solid State Luminescence*, London: Chapman Hall, 1993: 38
- [13] Zhang L, Hu F. *J. Phys. Chem. Solid.*, 2002, 63: 575-579
- [14] Muthu S, Schuurmans F, Pashley M. *IEEE J. Quantum Electron.* 2002, 8: 333-335