

## 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<sup>\*1</sup> 李斌<sup>2</sup> 刘东平<sup>1</sup> 杨杞<sup>1</sup> 牛金海<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 大连民族学院理学院, 大连 116600)

(<sup>2</sup> 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  $\text{Eu}^{3+}$  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: O614.41<sup>1</sup>; O614.41<sup>2</sup>

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<sup>\*1</sup> LI Bin<sup>2</sup> LIU Dong-Ping<sup>1</sup> YANG Qi<sup>1</sup> NIU Jin-Hai<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian, Liaoning 116600, China)

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

**Abstract:** A phosphor  $\text{Eu}^{3+}$ -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  $\text{Eu}^{3+}$ . 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;  $\text{Eu}^{3+}$ ; 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<sup>[1-2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。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)<sup>[4]</sup>。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<sup>[5-6]</sup>。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。收修改稿日期: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<sup>[7]</sup>。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<sup>[8-9]</sup>。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铈激活的硫化钇( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ), $YVO_4:Eu^{3+}$ 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  $Cd_3Al_2Si_3O_{12}$  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( $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )和硝酸铝( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ),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  $n_{TEOS}:n_{EtOH}:n_{H_2O}=1:12:4$ 。再以硝酸铈( $Eu(NO_3)_3$ )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

$Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$  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

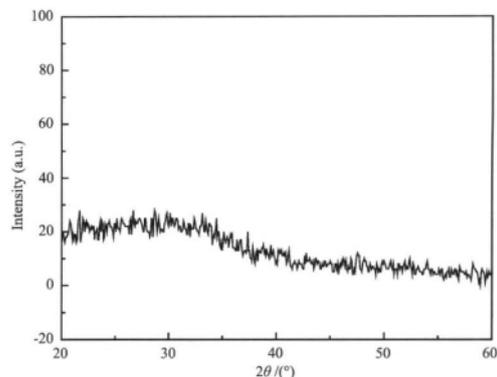


图 1  $Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$  样品的 XRD 图  
Fig.1 XRD pattern for  $Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$

可以证明。从图中可以看出, $Cd_3Al_2Si_3O_{12}$  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  $Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$  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, $Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$  非晶荧光粉可被近紫外和蓝光 LED 有效激发。

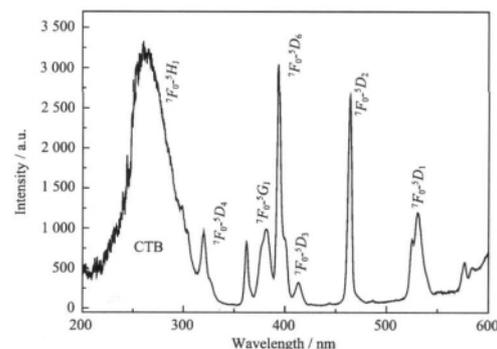


图 2 在 900 °C 下烧结的  $Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$  样品检测 611 nm 位置的激发光谱

Fig.2 PLE spectrum of  $Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$  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  $Cd_3Al_2Si_3O_{12}:Eu^{3+}$  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

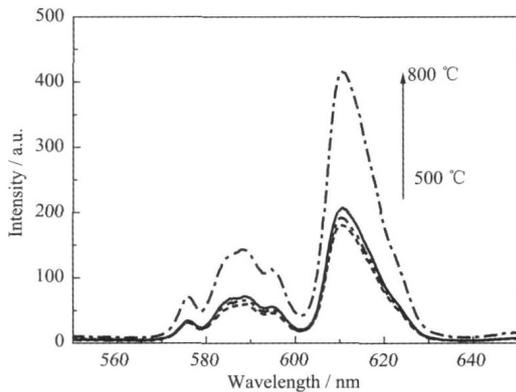
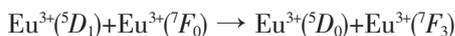


图 3 在不同烧结温度下获得的  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  样品的发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=394 \text{ nm}$ )

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  $\text{Eu}^{3+}$  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。 $\text{Eu}^{3+}$  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<sup>[10-11]</sup>。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  $\text{Eu}^{3+}$  的加入并没有改变材料非晶结构,非晶体系的对称性较低, $\text{Eu}^{3+}$  偏离对称中心。如果  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂浓度足够高的话,就会产生如下的交叉弛豫<sup>[12]</sup>:



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 -OH 离子基团,-OH 键的震动主要发生在  $2\,700 \sim 3\,700 \text{ cm}^{-1}$  的范围<sup>[13]</sup>,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,-OH 离子被认为是通过多光子弛豫对  $\text{Eu}^{3+}$  发光产生严重猝灭的原因。样品的发光强度从 500 到 700 °C 的变化很不明显,当烧结温度升高到 800 °C 时,发光强度明显的增加。这表明 -OH 基团是在烧结温度达到 800 °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  $\text{Eu}^{3+}$  的特征红光最大优点就是在 394 和 464 的位置有强的吸收。在  $\text{Eu}^{3+}$  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。

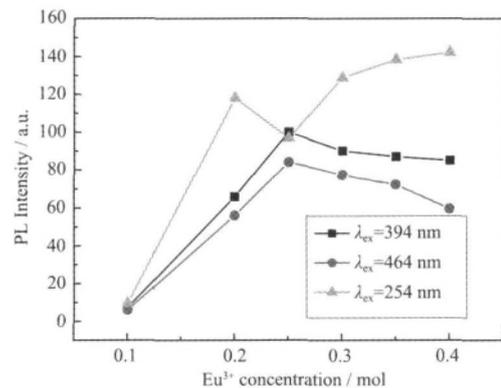


图 4  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  样品的发光强度在不同的激发波长下与掺杂浓度的变化关系

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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  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<sup>[14]</sup>。因此,测定了  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  从室温 30 °C 升

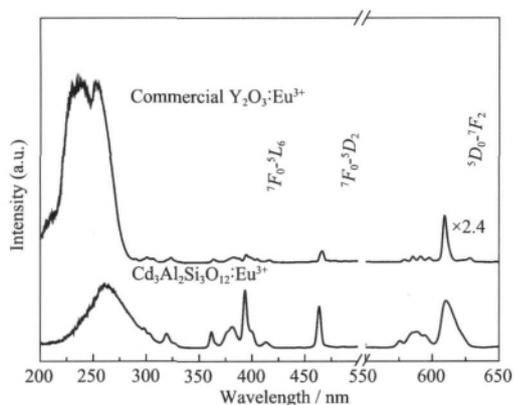


图 5  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉与商用  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发(监测 611 nm)和发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=394$  nm)

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  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  and commercial  $\text{Y}_2\text{O}_3$

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

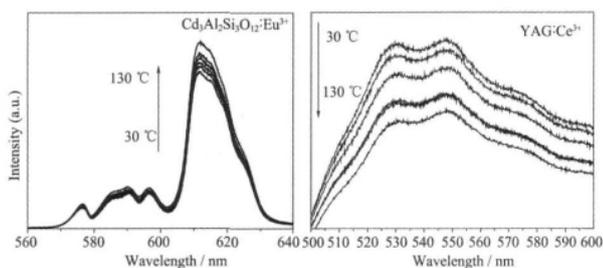


图 6  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  样品在从室温 30 °C 加热到 130 °C 温度下的变温光谱

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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  的发光有起猝灭作用的  $\text{OH}^-$  离子基团被移除, 使得  $\text{Eu}^{3+}$  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