

文章编号: 1000-7032(2011)07-0660-05

白光 LED 用红色荧光粉 CaSnO_3 Eu^{3+} 的 制备及光学性质

付作岭^{1,2}, 付喜宏³, 孙桂娟^{1,2}

(1 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130012 2 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012

3 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 采用水热法制备了 CaSnO_3 Eu^{3+} 红色荧光粉, 利用 X 射线粉末衍射、场发射扫描电镜和荧光光谱对 CaSnO_3 Eu^{3+} 粉末进行了表征。实验结果表明, 这种新型的荧光粉可以被紫外光 280 nm、近紫外光 395 nm 和蓝光 465 nm 有效地激发, 发射主峰位于 614 nm。光谱分析结果表明, Eu^{3+} 离子在晶体结构中占据了非反演对称中心的位置。395 465 nm 的吸收与目前广泛应用的紫外和蓝光 LED 芯片的输出波长匹配。因此, 这种荧光粉是一种可能应用在白光 LED 上的红色荧光材料。

关键词: CaSnO_3 Eu^{3+} ; 水热合成; 红色荧光粉

中图分类号: O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

DOI 10.3788/fgxb201132070660

1 引 言

随着光电器件、磁性材料和存储器件的快速发展, 纳米结构材料尤其是稀土离子掺杂材料的制备和性能优化颇受关注^[1-3]。具有 4f 电子轨道的稀土元素化合物, 由于其独特的电子结构和多样化的跃迁模式而产生特异性强又窄的吸收和发射光谱谱线, 具有奇特的光学、电学和磁学性能, 应用前景十分广阔。 CaSnO_3 是一种钙钛矿结构的锡酸盐。理想的钙钛矿是绝缘体, 这与其所有的格位都被阳离子和阴离子占据并被强烈的离子键牢固地束缚在格点上有关, 因此该类材料具有高硬度、高熔点和各向异性的特征。但是, 由于离子半径失配、偏离化学组分整比等原因所产生的钙钛矿结构的变体则具有完全不同的性能, 这种微小的结构偏离常常会引起非常明显的性能改变。因此钙钛矿结构晶体的电学性能被人们广泛研究, 在高性能电容器的工业生产中也倍受关注。近年来, 钙钛矿体系氧化物在发光材料方面的研究也引起了人们极大的兴趣。如 He 等^[4] 合成了

CaSnO_3 Pr^{3+} 长余辉发光材料, 在紫外灯照射下, CaSnO_3 Pr^{3+} 磷光体具有良好的长余辉发光现象。陈洁等^[5] 用高温固相法合成了 CaSnO_3 Eu^{3+} 发光粉, 实验结果表明, CaSnO_3 Eu^{3+} 发光材料具有强的红光发射和非常宽的紫外吸收带, 因此它具有良好的应用前景。

目前, 粉末状钙钛矿的制备方法通常采用固相合成法、沉淀法、sol-gel 法及水热合成法等。许多研究表明, 不同的反应方法合成的样品对物质微观结构和物理性质有重要的影响。近几年来, 低温合成方法一直受到青睐, 尤其是低温水热合成法是颇具前途的软化学方法。虽然国内外有关水热法合成棒状、立方 CaSnO_3 的文献已有报道^[6-8], 但是有关八角 CaSnO_3 和铈掺杂 CaSnO_3 微晶的合成及其荧光性质的研究却尚不多见。

本文采用低温水热法合成 CaSnO_3 Eu^{3+} 八角状微晶, 采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 和荧光 (PL) 光谱对所制备的样品进行表征, 探索最佳合成条件, 并对其发光性质进行了深入的研究。

收稿日期: 2011-02-15 修订日期: 2011-05-14

基金项目: 国家自然科学基金 (11004081); 中央高校基本科研业务费专项基金 (450060326085); 吉林省留学人员科技创新创业基金 (3D5112191411) 资助项目

作者简介: 付作岭 (1979-), 女, 内蒙古赤峰人, 主要从事稀土掺杂无机微/纳米荧光材料的制备及光谱学性质的研究。

E-mail: zll@jlu.edu.cn, Tel: (0431) 85167966

2 实 验

2.1 八角 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 微晶的制备

采用低温水热法合成样品, 具体合成过程如下: 将 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 的蒸馏水中并搅拌 1 h, 将 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于另外的 20 mL 的蒸馏水中并搅拌 1 h, 然后将 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入到 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中并搅拌 2 h, 最后, 将混合溶液倒入聚四氟乙烯容器中, 再用聚四氟乙烯盖子盖住, 放入不锈钢高压釜中, 密封的高压釜在 180 °C 加热, 时间分别是 2, 4, 7, 10 h 反应完毕冷却到室温。从高压釜里取出沉淀物, 50 °C 下进行干燥, 将获得的粉末在 800 °C 下煅烧 3 h, 最终获得了八角 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 晶体。在所有制备的样品中, 激活剂 Eu^{3+} 离子的摩尔分数均为 3%。

2.2 样品的表征

样品的晶体结构由 Rigaku D/max-B XRD 仪进行测定, 采用 $\text{Cu K}\alpha 1$ 辐射线 ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) 作为辐射源。样品的紫外和可见光激发光谱和发射光谱用日立 F-4500 荧光光谱仪测定, 激发源为 150 W 的 Xe 灯。样品的形貌和分布用 JEOL JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜进行观测。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 微晶的结构和形貌

图 1 是不同 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Sn}^{4+})$ 水热合成 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 微晶 XRD 图谱。当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Sn}^{4+}) = 1/1/1$ 时, 800 °C 煅烧 3 h 最终产物的主相是 CaSnO_3 , 但也有少量的 SnO_2 生成 [图 1(a) CSO-1]; 当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Sn}^{4+}) = 1/2/1$ 时, 800 °C 煅烧 3 h, 从图中可以看出, SnO_2 的衍射峰明显变弱

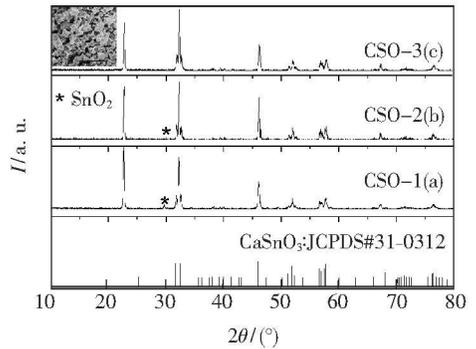


图 1 不同 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Sn}^{4+})$ 水热合成 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 微晶 XRD 图谱, (a) 1/1/1 (CSO-1); (b) 1/2/1 (CSO-2); (c) 1/3/1 (CSO-3)。

Fig 1 XRD patterns of microcrystalline $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ with different of $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Sn}^{4+})$, (a) 1/1/1 (CSO-1); (b) 1/2/1 (CSO-2); (c) 1/3/1 (CSO-3)。

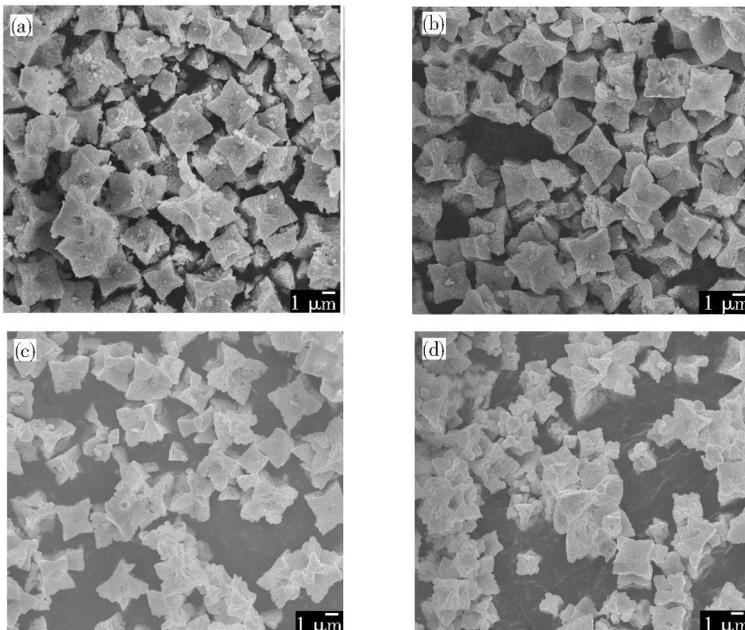


图 2 不同水热反应时间制备的 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 的 FE-SEM 图, (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 7 h; (d) 10 h

Fig 2 FE-SEM images of the products ($\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$, calcined at 800 °C for 3 h) firstly synthesized at 180 °C with different hydrothermal reaction times (a) 2 h; (b) 4 h; (c) 7 h; (d) 10 h

[图 1(b) CSO-2]; 当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Sn}^{4+}) = 1/3$ 时, 800 °C 煅烧 3 h, SnO_2 的衍射峰完全消失, 最终生成了 CaSnO_3 微晶 [图 1(c) CSO-3]。XRD 结果表明, 当 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Sn}^{4+}) = 1/3$ 时, 800 °C 煅烧 3 h 可以得到纯相正交 CaSnO_3 微晶。另外, 这种最终得到的 CaSnO_3 Eu^{3+} 样品 (CSO-3) 的 XRD 图谱与 CaSnO_3 标准 JCPDS (No. 31-0312) 图谱基本吻合。计算的晶胞参数为 $a = 0.5808 \text{ nm}$, $b = 0.785 \text{ nm}$, $c = 0.5540 \text{ nm}$ 。图 1 左上角插图给出了样品 (c) CaSnO_3 Eu^{3+} 微晶体的 FE-SEM 图片, 表明用水热法合成的 CaSnO_3 Eu^{3+} 微晶具有八角形状。

图 2 给出了不同水热反应时间下的 CaSnO_3 Eu^{3+} 的 FE-SEM 图。从图中可以清晰地看到每个 CaSnO_3 Eu^{3+} 晶体都具有八个角, 并且棱角分明, 在每个外表面上都有较深的凹陷。

图 2(b) 是 CaSnO_3 Eu^{3+} 水热反应 4 h 后的 FE-SEM 图片, 从图中依然可以看到晶体的八个向外张开的角, 并且每个角变得丰满, 每个外表面上的凹陷也逐渐变浅。图 2(c) 是 CaSnO_3 Eu^{3+} 水热反应 7 h 的 FE-SEM 图片, 从图中可以看到每个晶体的八个外张的角变得更加丰满, 并且每个外表面的凹陷变得更浅了, 在整体上更接近立方晶体。图 2(d) 是 CaSnO_3 Eu^{3+} 在水热反应 10 h 的 FE-SEM 图片, 从图中可以看到有的晶体逐渐长大, 形貌变得很不均匀。通过实验结果分析可知, 180 °C 下反应 7 h 是 CaSnO_3 Eu^{3+} 水热反应的最佳条件。

3.2 CaSnO_3 Eu^{3+} 微晶的发光性质

图 3 是 CaSnO_3 Eu^{3+} 样品的激发光谱 ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$), 可以分为两个部分。在 240~340 nm 范围内存在一个很宽的激发带 (宽带中位于 300 nm 和 321 nm 的线状谱属于 Eu^{3+} 离子吸收跃迁), 它属于 O^{2-} Eu^{3+} 离子间的电荷迁移带。此外, 在激发光谱中还存在着 Eu^{3+} 的线状吸收跃迁 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (362~367 nm)、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_{2-6}$ (376~381~387 nm)、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395~398~401 nm)、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (416 nm) 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm), 其中 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 的跃迁光谱强度最强。

图 4 是 CaSnO_3 Eu^{3+} 样品的发射光谱, 这种荧光粉可以被 280~395 nm 的近紫外光和 465 nm 的蓝光有效激发, 发射出红光。样品中 Eu^{3+} 离子

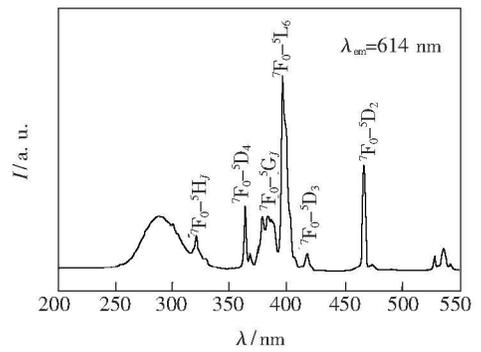


图 3 CaSnO_3 Eu^{3+} 激发光谱 (监测波长为 614 nm)
Fig 3 The excitation spectra of CaSnO_3 Eu^{3+} microcrystals for the emission at 614 nm

的发射来自于 ${}^5\text{D}_0$ 激发态能级至 ${}^7\text{F}_j$ ($J = 0 \sim 4$) 基态能级的辐射跃迁, 包括 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (580 nm)、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (590, 592, 598 nm)、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (614, 617, 625 nm)、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (652, 656 nm)、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (687, 692, 696, 702 nm), 其中 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的跃迁强度最强。395 nm 和 465 nm 的吸收分别与紫外 LED 和蓝光 LED 的发射波长相对应, 因此这种荧光粉可以用作白光 LED 的红色荧光粉 [9-10]。

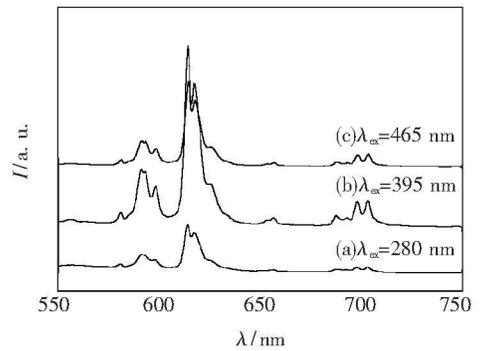


图 4 在 280 nm (a), 395 nm (b) 和 465 nm (c) 光激发下 CaSnO_3 Eu^{3+} 的发射光谱。
Fig 4 The emission spectra of CaSnO_3 Eu^{3+} excited by 280 nm (a), 395 nm (b) and 465 nm (c).

3.3 晶体结构对发光性能的影响

Eu^{3+} 离子在基质晶格中电子跃迁的一般规则为: 当 Eu^{3+} 处于严格反演对称中心的格位时, Eu^{3+} 将以允许的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁发射为主; 当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的格位时, 由于在 $4f$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 和 $5g$ 组态, 晶体中宇称禁戒的 $f-f$ 跃迁部分解禁, 将出现 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁, 而且该跃迁对此效应较为灵敏。 CaSnO_3 属于钙钛矿结构, 类似的晶体如 BaSnO_3

是理想的立方相钙钛矿结构, 这个结构是由共角的 SnO_6 八面体构成的三维框架结构, Ba 位于立方的八面体的格位上, 而 O 离子则与 2 个 Sn 配位, 另外与 O 离子配位的 4 个 Ba 离子分布在垂直于 O-Sn-O 的平面上。而 CaSnO_3 是由于八面体倾斜扭曲而形成的变形的立方相结构。在此结构中, Sn 离子周围的八面体配位环境不变, 而且靠八面体所连接起来的钙钛矿结构也不变, 唯

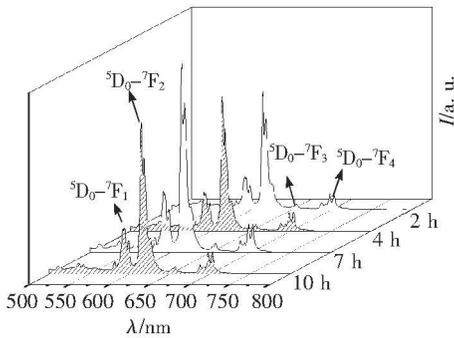


图 5 不同反应时间制备的 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 发射光谱 (激发波长为 395 nm)

Fig 5 The emission spectra of $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ prepared at different hydrothermal reaction time under the excitation at 395 nm

一变化的是由于八面体的扭曲而导致的 Ca 离子周围对称性和 O 的配位环境。正是因为这种结构扭曲使 CaSnO_3 的晶体结构变成了正交晶系。 Ca^{2+} 处于对称性较低的位置, 因而 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 样品的发射以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁红光发射为主^[11-15]。由图 5 可以看出, $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 样品的发射强度与水热反应时间有关。当水热反应时间为 7 h 时, 发射最强, 这主要是因为在水热反应 7 h 时其晶体的形貌最均匀。因此, 晶体结构对材料的发光性能也有一定的影响。

4 结 论

采用低温水热法合成了具有八角形状的 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。合成 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 粉末的最佳水热反应温度和时间是 180 °C、7 h, 经过研究发现, 这种荧光粉能够被电荷迁移带 (280 nm)、近紫外光 395 nm 和蓝光 465 nm 有效激发, 发出波长在 614 nm 的红光。395 nm 的近紫外光和 465 nm 的蓝光与紫外和蓝光 LED 的发射波长相匹配。 $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ 样品的发射强度与水热反应时间有关, 当水热反应时间为 7 h 时, 发射最强。

参 考 文 献:

- [1] Katsuhiko G, Yutaka N, Kazuhide U. Photoluminescence properties of Pr doped and Tb-Mg codoped CaSnO_3 with Perovskite structure [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(17): 5885-5889
- [2] Qiu Guaming, Geng Xiujuan, Chen Yongjie, et al. Optical property and soft chemical preparation methods of nanoscale rare earth luminescent materials [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2003, **21**(2): 109-114 (in Chinese).
- [3] Liu Zhengwei, Liu Yingliang. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor $\text{CaSnO}_3 \text{Tb}^{3+}$ [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **93**(1): 129-132
- [4] He Ganwu, Liu Yingliang, Lei Bingfu. Luminescence properties of $\text{CaSnO}_3 \text{Pr}^{3+}$ Perovskite phosphor [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2007, **28**(3): 389-392 (in Chinese).
- [5] Chen Jie, Chai Fei, Zhang Hanyan, et al. Preparation and spectral properties of $\text{CaSnO}_3 \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Shanxi Univ.* [汕头大学学报(自然科学版)], 2008, **23**(2): 32-34 (in Chinese).
- [6] Lu Zhongang, Liu Junfeng, Tang Yougen, et al. Hydrothermal synthesis of CaSnO_3 cubes [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**(6): 731-733
- [7] Wang Wanjun, Bi Jinhong, Wu Ling, et al. Hydrothermal synthesis and catalytic performances of a new photocatalyst CaSnO_3 with microcube morphology [J]. *Scripta Mater.*, 2009, **60**(3): 186-189
- [8] Lu Zhongang, Chen Liniao, Tang Yougen, et al. Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} -doped MSnO_3 ($M = \text{Ca, Sr}$ and Ba) Perovskite materials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2005, **387**(1-2): L1-L4
- [9] Gao Fei, Liang Lifang, Guo Congfeng, et al. Preparation and luminescence of red light-emitting phosphors based on $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MO}_4)_8$ by sol-gel method [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2009, **30**(5): 610-616 (in Chinese).
- [10] Xi Cui, Sheng Gao, Yuanzhe Wang, Ping Wang, et al. Synthesis and luminescent properties of $\text{LGd}(\text{MO}_4)_2 \text{Eu}^{3+}$ red phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, **487**(1-2): 105-108

- phors for white LEDs [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2010, **31**(3): 311–315 (in Chinese).
- [11] Ye Shi Wang Chunhai Jing X ip ing Photolum inescence and Raman spectra of double-perovskite $\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_6$ with A- and B-site substitutions of Eu^{3+} [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(6): J148–J151.
- [12] Xia Zhiguo Sun Jianfeng Du Haiyan *et al* Lum inescence properties of double-perovskite $\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Nb}_2\text{MoO}_6$ red-emitting phosphors prepared by the citric acid-assisted sol-gel method [J]. *J. Mater. Sci.*, 2009, **45**(6): 1553–1559
- [13] Ye S Wang CH, Liu Z S *et al* Photolum inescence and energy transfer of phosphor series $\text{Ba}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CaMo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_6$ Eu for white light UVLED applications [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, **91**(3–4): 551–557.
- [14] Zhang Xueliang Li Zhaosheng Zhang Haitao *et al* Lum inescence properties of Sr_2ZnWO_6 Eu^{3+} phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, **469**(1–2): L6–L9.
- [15] Toda K, Kameto Y, Ohtani M, *et al* Lum inescence properties of layered perovskites activated by Eu^{3+} ions [J]. *J. Alloys Compd.*, 1995, **218**(2): 228–232.

Preparation and Optical Properties of Red Emitting Phosphor CaSnO_3 Eu^{3+} for White LED

FU Zuoling^{1,2}, FU Xihong³, SUN Guijuan^{1,2}

(1 College of Physics Key Laboratory of Coherent Light Atomic and Molecular Spectroscopy,
Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012 China;

2 State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012 China;

3 Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics Chinese Academy of Sciences Changchun 130033 China)

Abstract Europium (Eu^{3+})-doped CaSnO_3 was prepared by hydrothermal method. The sample was characterized by X-ray diffraction, field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and photoluminescence (PL). The experimental results indicate that this phosphor can be effectively excited by charge-transfer band (280 nm), ultraviolet light 395 nm and blue light 465 nm. The wavelengths at 395 nm and 465 nm are nicely fitting with the emission wavelengths of widely applied ultraviolet or blue LED chips.

Key words CaSnO_3 Eu^{3+} ; hydrothermal synthesis; red emitting phosphors

CLC number O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC: 7855H

Document code A

DOI 10.3788/fjxb20113207.0660