

近紫外白光 LED 用 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 高效红色荧光粉的发光性能研究

温慧霞 周 艳 樊 彬 李 敏 赵文玉*

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 包头 014010)

摘 要 采用传统的高温固相反应法在较低温度下制备红色荧光体 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$, 研究了 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=3\% \sim 18\%$) 的晶体结构和发光性质。激发和发射光谱表明, 样品可以被近紫外 350~420nm 波段激发, 最强激发峰位置位于 394nm, 发射光谱呈现出 Eu^{3+} 的特征红色发光, 谱带峰值位置在 592nm 和 620nm, 分别对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 特征跃迁。结果表明: 最强发射对应的掺杂浓度是 15% (摩尔分数), 样品 $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : 0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉是一种具有应用潜力的近紫外激发三基色白光 LED 用红色荧光粉。

关键词 红色荧光粉, Eu^{3+} 掺杂, 高温固相法, 发射光谱, 白光 LED

Luminous property of highly efficient red phosphor $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=3\% \sim 18\%$) for NUV white-LEDs

Wen Huixia Zhou Yan Fan Bin Li Min Zhao Wenyu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

Abstract The red phosphors Eu^{3+} doped $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ were prepared at a lower temperature using traditional high-temperature solid-state reaction method. The crystal structure and luminous properties of $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ were studied. The excitation and emission spectra shown that the sample can be excited in the near-ultraviolet 350~420nm band, with the strongest excitation peak at 394nm. The emission spectrum exhibited a characteristic red emission of Eu^{3+} . The peak positions of the bands were at 592nm and 620nm, corresponding to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ electron transitions. The results shown that the optimal doping concentration was 15%. The sample $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : 0.15\text{Eu}^{3+}$ phosphor was a promising red-emitting phosphor for near trichromatic phosphors conversion white-LEDs with NUV chips.

Key words red phosphor, Eu^{3+} doping, high temperature solid state method, emission spectrum, white-LEDs

近年来, 白光发光二极管 (W-LEDs) 因其节能环保、发光效率高、结构轻巧而成为各国研究的热点, 因此 W-LEDs 被称作是第四代全固态照明光源^[1]。目前工艺成熟且应用广泛的白光 LED 是由蓝光 LED 芯片激发黄色 YAG 荧光粉获得白光。但是由于这种白光中缺少红色成分, 使其显色性能低而且色温偏高, 影响照明质量^[2]。而且蓝光 LED 芯片存在透射的蓝光, 会对视网膜造成光学损害, 进而视力下降引发眼病病变^[3]。近些年来, 为了获得更接近于自然光的白光 LED, 进而彻底取代传统照

明光源, 经过大量研究人员不断科研攻关, LED 芯片技术获得了突破, 近紫外 (紫光) 芯片有取代蓝光芯片的趋势^[4]。人们开始采用紫外-近紫外芯片激发三基色荧光粉发出白光, 从而获得极佳的演色性和色彩饱和度, 因此研究近紫外光激发的荧光粉是重中之重^[5]。 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 是近紫外 LED 激发常用的红色荧光粉, 但因硫化物和硫氧化物的热稳定性较差, 容易在高温下分解, 所以寻找新型高效稳定的红色荧光粉材料势在必行^[6]。硅酸盐因为具有良好的热稳定性与化学稳定性, 特别是抗潮防水优势,

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2016MS0541)

作者简介: 温慧霞 (1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事稀土发光材料的研究。

联系人: 赵文玉 (1980-), 女, 副教授, 主要从事光学材料制备与性能及其老化机理研究。

使其成为发光材料的优选基质^[7]。

本研究以 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ 为基质, Eu^{3+} 作为激活剂, 引入碱土金属卤化物的目的是降低热处理温度, 采用传统高温固相法制备了 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:x\text{Eu}^{3+}$ 系列红色荧光粉, 并考察了其发光特性。

1 实验部分

1.1 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:x\text{Eu}^{3+}$ 的制备

采用高温固相法合成了 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 3\%, 5\%, 7\%, 9\%, 12\%, 15\%, 18\%$, 摩尔分数) 系列荧光粉。所用原料为 CaCO_3 (A. R.), SiO_2 (A. R.), CaCl_2 (A. R.), Eu_2O_3 (99.99%)。根据化学计量比计算并称取上述试剂, 在玛瑙研钵中混合均匀, 加入适量的无水乙醇充分研磨 4h 后, 烘干, 转入到刚玉坩埚内, 在马弗炉中 1000°C 下灼烧 3h, 随后冷却至室温, 得到产品。

1.2 样品表征

利用 X-射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克公司) 测定样品粉末的 XRD 谱图, 辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线 ($\lambda = 0.15406\text{nm}$), 扫描范围为 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$; 采用荧光分光光度计 (F-4600 型, 日本日立公司) 测量样品的荧光光谱, 激发源为 150W 氙灯, 扫描速率为 $240\text{nm}/\text{min}$, 激发、发射狭缝宽度均为 2.5nm ; 采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 400 型, 美国 FEI 公司) 测试样品的表面形貌。以上测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图。 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ 为四方晶系^[8], 晶格常数 $a = 1.2564$, $b = 1.5662$, $c = 0.7715$ 。由图可知, $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图与标准卡片 (JCPDS42-1455) 一致, 说明所得样品为纯相 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ 晶体。样品中掺杂的少量 Eu^{3+} 取代部分 Ca^{2+} 格位进入晶格, 未改变晶体的结构。

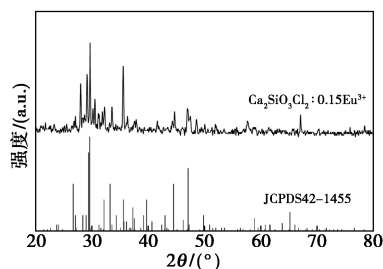


图 1 $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

图 2 为 $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图。由图可知, $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$ 的晶粒为棒状晶体, 有轻微团聚现象, 直径多数分布在 $10\mu\text{m}$ 以下, 符合涂覆芯片的要求。

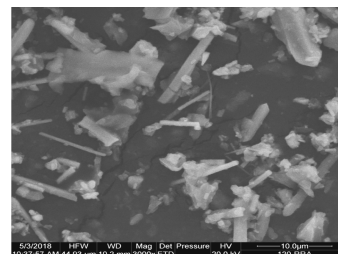


图 2 $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图

2.3 激发和发射光谱分析

图 3 为 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:x\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱图。由图 3(a) 可见, 监测发射波长为 $\lambda = 620\text{nm}$ 。激发光谱有 7 个发射子带组成, 分别位于 319nm 、 362nm 、 377nm 、 381nm 、 394nm 、 415nm 和 464nm , 对应于 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_5$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 特征能级跃迁^[9-11]。最强激发位于 394nm 处, 且样品获得十分高效的激发。因此 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉是可用于近紫外激发的白光 LED 用红色荧光粉。

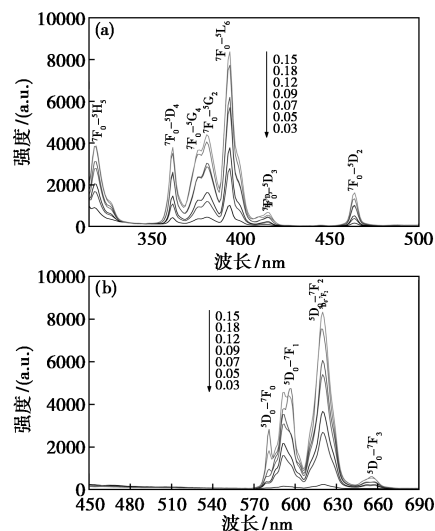


图 3 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2:x\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱图(a)和发射光谱图(b)

由图 3(b) 可见, 监测激发波长为 $\lambda = 394\text{nm}$, 发射光谱是由 4 个发射子带组成, 最强发射峰值位于 581nm 、 592nm 、 620nm 和 656nm , 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 特征跃迁^[12-14]。众所周知, 通过 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$)

发射的特征,可以推导 Eu^{3+} 在特定寄主位置上的对称性情况。当 Eu^{3+} 离子占据反演对称位置时,它们的磁偶极子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 橙色发射占主导地位。相反,如果 Eu^{3+} 离子位于非反型对称位置,则电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 红色发射最强^[15]。材料发射的颜色受基质晶体场的影响,与 Eu^{3+} 离子占据的晶体学位置有关系^[16]。因此, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 比 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁对应的发射峰强度大,所以材料主要发射红光。另外, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的跃迁发射峰发生劈裂,这是由于在晶场的作用下, $^7\text{F}_j$ 的多重态分裂为两个是由于 Stokes theorem 所导致^[17]。

掺杂不同浓度 Eu^{3+} 时, $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度会随着浓度的增加而增加,当浓度达到 15% 时,发射峰达到最大值。其后,如果再增加 Eu^{3+} 掺杂浓度,激活离子间的相互作用也会增加,从而导致无辐射能量跃迁而发生浓度猝灭, $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度也会降低。浓度猝灭是发光中心之间非辐射能量转移的结果,两个相邻活化剂离子之间能量转移的概率与活化剂离子之间距离的 n 次方成反比^[18]。由于 Eu^{3+} 跃迁是具有较弱振子强度(10^{-6})的 f-f 跃迁, Eu^{3+} 离子对的相应能量转移率很低^[19]。因此, Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ 具有较高的猝灭浓度是非常合理的。

2.4 色度坐标

为了评估 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 的发光性能,表 1 列出了 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉对应的 CIE 色度坐标、色温(CCTs)及其发光颜色相关数据。相关色温可根据近似公式计算 $T = -437n^3 + 3601n^2 - 6681n + 5514.31$, 式中 $n = (x - 0.3220)/(y - 0.1858)$ ^[20]。

表 1 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标及色温

Eu^{3+} 浓度/%	色度坐标(x)	色度坐标(y)	色温/K
3(A)	0.5072	0.3074	2148
5(B)	0.5151	0.3342	1955
7(C)	0.5495	0.3233	2338
9(D)	0.5801	0.3348	2475
12(E)	0.5840	0.3381	2453
15(F)	0.6005	0.3449	2509
18(G)	0.5944	0.3471	2396

图 4 为 394nm 波长紫外激发 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 的 CIE 色度图。由图可见,色度坐标随着 Eu^{3+} 离子浓度的增加越来越接近 NTSC 标准红色色度坐标(0.67, 0.33)^[18]。当 Eu^{3+} 浓度为 15% 时, CIE 坐标为(0.601, 0.3452), 最接近标准红色, 获得

最佳的演色性。

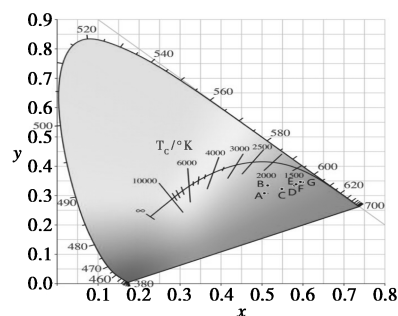


图 4 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 的 CIE 色度图

3 结论

综上,通过高温固相反应法成功合成了 $\text{Ca}_{2-x}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : x\text{Eu}^{3+}$ 高效红色荧光粉,样品颗粒大小符合涂覆芯片的要求。其发光性能结果表明,样品具有可被 394nm 高效激发的特性,其位于 620nm 处的发射光谱对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁。其中,最强发射对应的掺杂浓度是 15%,其 CIE 色度坐标为(0.601, 0.3452),接近 NTSC 标准红色色度坐标(0.67, 0.33),该样品可以发出明亮的红色光。上述结果表明, $\text{Ca}_{1.85}\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : 0.15\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可以作为一种具有应用潜力的 W-LEDs 红色荧光转换材料。

参考文献

- [1] 吴宪君,徐家跃,张彦. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的合成及其发光性能[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(10): 2611-2614.
- [2] 杨继兰,王卓. 白光 LED 用红色荧光粉 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+, \text{Bi}^{3+}$ 的制备与表征[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(5): 536-542.
- [3] 王倩,刘全生,臧茂荣,等. 铝硅酸盐基白光 LED 荧光粉的研究现状[J]. 应用技术学院学报, 2017, 17(3): 213-219.
- [4] Ueda J, Tanabe S, Takahashi K, et al. Thermal quenching mechanism of $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ red phosphor[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2018, 91(2): 173-177.
- [5] Zhang X, Zhang J, Gong M. Synthesis and luminescent properties of UV-excited thermal stable red-emitting phosphor $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+}$ for NUV LED[J]. Optical Materials, 2014, 36(4): 850-853.
- [6] Zhang Z W, Wang L J, Han L, et al. High-brightness Eu^{3+} -doped $\text{La}_{0.67}\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ red phosphor for NUV light-emitting diodes application[J]. Materials Letters, 2015, 160: 302-304.
- [7] 王邦卿,宁青菊,王秀峰. 白光 LED 用稀土 Eu 掺杂氯硅酸盐荧光粉的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11): 9-10.
- [8] 杨志平,刘玉峰,王利伟,等. 用于白光 LED 的单一基质白光荧光粉 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的发光性质[J]. 物理学报, 2007, 56(1): 546-550.

(下转第 95 页)