

白光LED用红色荧光粉 - $Gd_2(MoO_4)_3$ Eu 的 制备及其发光性能研究

赵晓霞^{1,2}, 王晓君^{1*}, 陈宝玖^{1,3}, 孟庆裕^{1,2}, 颜斌^{1,2}, 狄卫华^{1,2}

1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态重点实验室, 吉林 长春 130033
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039
3. 大连海事大学物理系, 辽宁 大连 116026

摘要 以 Gd_2O_3 , MoO_3 , Eu_2O_3 为原料, 采用传统的高温固相反应方法制备了一种新的白光LED用红色荧光粉材料相 $Gd_2(MoO_4)_3$ Eu。利用 XRD, SEM, 激发和发射光谱对其进行了研究。分析了助熔剂和激活剂对样品的晶体结构, 表面形貌和发光性能的影响。结果表明这种荧光粉可以被近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)有效激发, 发射峰值位于 613 nm(Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁)的红光, 激发波长与目前广泛使用的蓝光和紫外光LED芯片相符合。因此, 三价 Eu 离子激活的相 $Gd_2(MoO_4)_3$ 是一种可能应用在白光LED上的红色荧光粉材料。

关键词 红色荧光粉; Eu^{3+} ; 白光LED; 助熔剂

中图分类号: TN104.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)04-0629-05

引言

发光二极管(light emitting diode, 简称为LED)是一种将电能转变为光能的半导体发光器件。20世纪90年代中期, 日本日亚化学公司的Nakamura等经过不懈的努力, 突破了制造蓝光发光二极管的关键技术, 成功地制备了高亮度In-GaN蓝光和绿光LED, 使得LED形成三基色完备的发光体系, 也使白光LED的发展成为可能^[1-3]。随着LED效率的迅速提高, 成本不断下降, LED正在由显示、指示等向照明领域扩展。白光LED将成为继白炽灯、荧光灯之后的新一代光源。1997年, 日本的日亚化学公司制造了世界上第一支白光二极管^[4-6]。这种二极管的工作原理主要是利用蓝色LED芯片发出的蓝光激发YAG:Ce荧光粉, 使荧光粉发出黄光, 荧光粉发出的黄光与透射的蓝光组合形成白光。但是, 这种组合形成的白光还存在一定程度的缺点。首先, 荧光粉和LED芯片的老化衰减不同步, 这就形成了白光点随着时间漂移。其次, 由于这种白光是由两种颜色混合形成的, 并且发射光谱中缺少红色的光谱成分(600 nm以上), 所以光源的显色性不好^[7]。

因此, 需要一个单独的红色光源来弥补LED中缺失的

红色光谱成分。另一方面, 实现白光LED的另一种方法是近紫外LED芯片与三基色荧光粉(红、绿、蓝)组合发出白光。这种实现白光的方法, 由于可见光只是由荧光粉发出的光组成的, 没有LED芯片发出光的参与, 所以可以减少白光点随着时间的漂移^[8,9]。但是, 目前存在的荧光粉主要是为了荧光灯而开发的, 适用于254 nm的紫外光激发, 能够被近紫外光有效激发的荧光粉, 尤其是红色荧光粉还很缺乏。现在, 白光LED用的红色荧光粉还只有二价Eu离子激活的硫化物, 这种荧光粉在潮湿的环境中容易分解, 二价Eu离子容易被氧化成三价Eu离子。综上所述, 研制能够被近紫外光激发的红色荧光粉成为一项重要任务。

本文中, 我们采用高温固相反应方法, 制备了 $-Gd_2(MoO_4)_3$ Eu 红色荧光粉。研究了助熔剂的量和激活剂Eu离子的浓度对荧光粉晶体结构, 表面形貌和发光性能的影响。

1 实验

采用高温固相反应法合成了 $-Gd_2(MoO_4)_3$ Eu 红色荧光粉。将原料 Gd_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%) 和 MoO_3 (99.99%) 按一定化学计量比精确称量, 纯度为99.9%的

收稿日期: 2005-12-21, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50572102, 50502131), 吉林省自然科学基金项目(1999514, 20030514-2)和吉林省杰出青年基金项目(20040113)资助

作者简介: 赵晓霞, 女, 1979年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所博士研究生 *通讯联系人 e-mail: zhxx79@tom.com

NH_4F 作为助熔剂加入。在玛瑙研钵中将上述混合物研磨均匀, 装入刚玉坩埚, 放入马弗炉中, 在 800°C 下灼烧 4 h, 即得到所需的荧光粉。

荧光粉样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱采用日本理光电机公司 (D/MAX-B) X 射线衍射仪测定, 所用阳极金属为 Cu 靶, X 射线波长为 0.154178 nm , 阳极电压为 40 kV ; 用北京科学仪器厂 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜测试荧光粉样品的 SEM 照片; 用日本日立公司 F-4500 荧光光谱仪测试荧光粉样品的发射光谱和激发光谱。所有测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 结构及 SEM 分析

$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶体从室温到熔点 (1160°C) 之间存在三种不同的相结构。在居里温度 ($T_c = 159^\circ\text{C}$) 以下形成正交结构具有铁电性质的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相, 属于 C_{2v}^2 空间群。在 $159 \sim 850^\circ\text{C}$ 之间形成单斜晶系的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相属于 C_2 空间群。 850°C 以上, $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 由 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相转变为四方晶系的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相, 属于 D_{2d}^2 空间群^[10]。在室温下, 单斜晶系的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 最为稳定。

在固相反应中, 一些熔点较低的化合物通常作为助熔剂加入。助熔剂是在发光体形成过程中起到帮助熔化和熔媒作用的物质, 助熔剂的加入使激活剂容易进入基质, 并促使基质形成微小颗粒。有利于煅烧物的相生成和转变, 也更容易保持晶格的完整性。理想的助熔剂能够促进反应, 增强样品的结晶度和发光强度而其本身并不与原料反应。从这一方面讲, NH_4F 通常作为助熔剂加入, 促进反应进行。本文中 also 采用 NH_4F 作为助熔剂。

图 1 中所示的是用不同量的 NH_4F 做助熔剂在 800°C 下煅烧 4 h 所制备的 $\text{Gd}_{1.96}(\text{MoO}_4)_3\text{Eu}_{0.04}$ 的 XRD 谱图。把衍射谱图与卡片 JCPDS 25-0338 相比较, 只观察到了单斜晶系的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, 并没有其他的相出现。从图中可以看出, 随着 NH_4F 量的增加, XRD 的衍射峰逐渐增强。证明助熔剂有助于晶体结晶度提高。

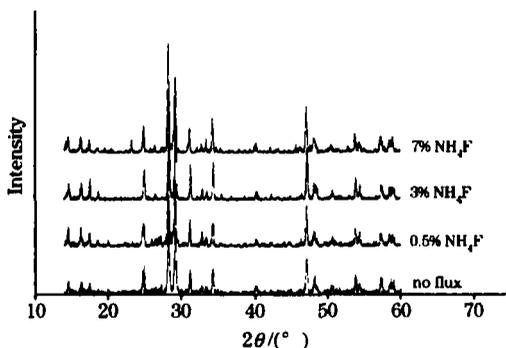


Fig 1 The XRD patterns of $\text{Gd}_{1.96}(\text{MoO}_4)_3\text{Eu}_{0.04}$ prepared at 800°C with different amount of NH_4F as flux reagent

助熔剂能够增强样品的结晶度, 同时也会影响样品的表面形貌, 图 2 (a) 和图 2 (b) 是没有助熔剂和助熔剂为 3%

NH_4F 的扫描电镜图。从图可以看出, 样品呈类球形, 分散性较好, 晶粒的尺寸大概在 $2 \sim 3\ \mu\text{m}$ 。众所周知, 规则形状和较小的尺寸能够提高堆积的密度, 从而增强样品的发光, 并且使发光强度均匀^[11]。从这一点看, 适量的助熔剂对荧光粉的发光是有利的。图 2 (c) 是助熔剂为 7% 的样品的扫描电镜图, 样品的尺寸并没有增大很多, 但是表面出现了熔化现象, 并且出现了严重的团聚现象。这种团聚对实际应用是有害的, 尤其是对固态照明的应用。因为固态照明中可见光是通过荧光粉层透射出来的, 结团的荧光粉不利于光的透出。因此合成荧光粉时, 助熔剂量为 3% 时较为合适。

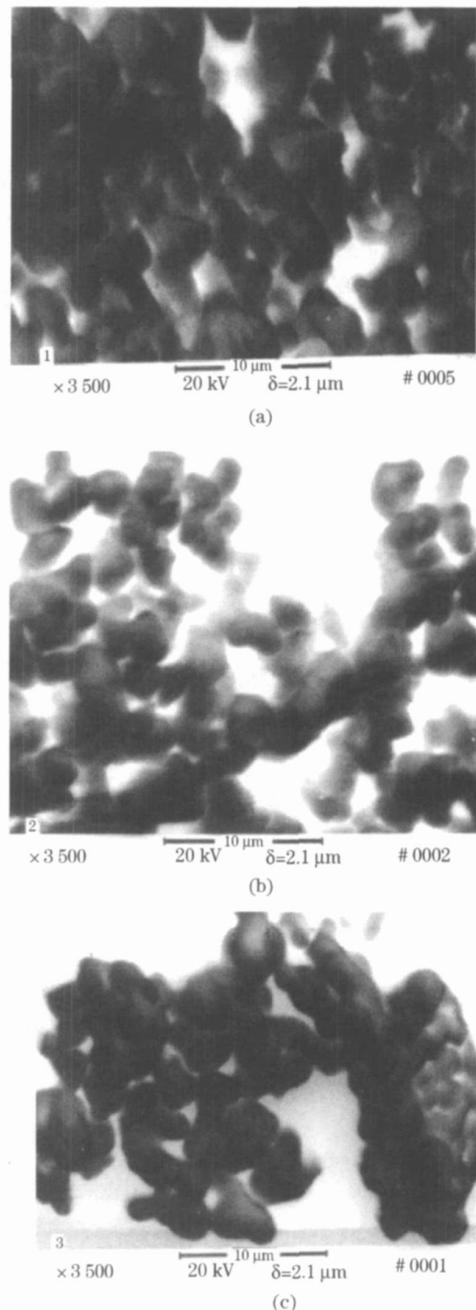


Fig 2 SEM images of $\text{Gd}_{1.96}(\text{MoO}_4)_3\text{Eu}_{0.04}$ phosphors prepared with (a) no flux, (b) 3% NH_4F , (c) 7% NH_4F

2.2 激发光谱和发射光谱

Gd_{1.96}(MoO₄)₃ Eu_{0.04} 在 395 和 465 nm 光激发下的发射光谱见图 3。由图可见, Gd_{1.96}(MoO₄)₃ Eu_{0.04} 的发射光谱由几组尖锐的峰组成, 都是 Eu³⁺ 离子的特征发射峰, 分别属于 Eu³⁺ 离子的不同初态⁵D_J (J = 0, 1) 到终态⁷F_J (J = 1 ~ 4) 的跃迁(标在图 3 中)。位于 590 nm 的较弱的发射峰是 Eu³⁺ 离子的⁵D₀ → ⁷F₁ 跃迁。位于 613 nm 的发射峰对应于 Eu³⁺ 的⁵D₀ → ⁷F₂ 的跃迁发射;⁵D₀ → ⁷F₂ 的跃迁比⁵D₀ → ⁷F₁ 的跃迁强, 说明 Eu³⁺ 离子占据非反演对称中心的位置^[12]。由图中可以看出, 395 nm 激发的发射光谱[图 3(b)] 与 465 nm 激发的发射光谱[图 3(a)] 相似。

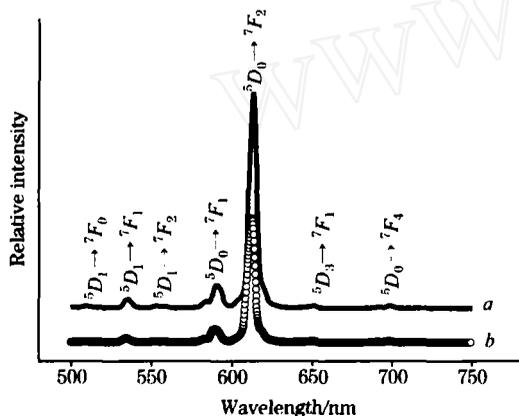


Fig. 3 The emission spectra of -Gd_{1.96}(MoO₄)₃ Eu_{0.04} excited by 465 nm (a) and 395 nm (b)

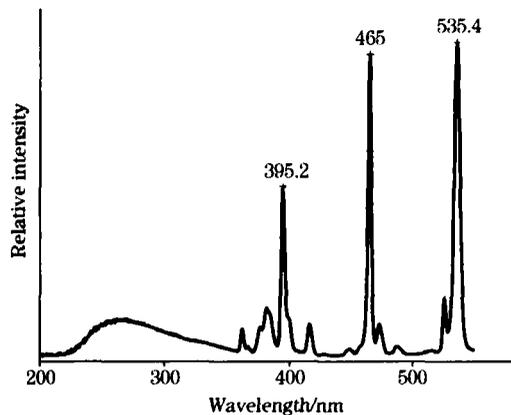


Fig. 4 The excitation spectrum of -Gd_{1.96}(MoO₄)₃ Eu_{0.04} monitored at 613 nm

图 4 是 -Gd_{1.96}(MoO₄)₃ Eu_{0.04} 样品的激发光谱 (λ_{em} = 613 nm), 激发光谱可以分为两个部分。220 ~ 350 nm 的低而宽的激发带来自电荷迁移带, 350 nm 以后窄而强的峰属于 Eu³⁺ 离子的 f-f 跃迁(395 nm 处的激发峰对应于 Eu³⁺ 的⁷F₀ → ⁵L₆, 465 nm 处的激发峰对应于 Eu³⁺ 的⁷F₀ → ⁵D₂, 535 nm 处的激发峰对应于 Eu³⁺ 的⁷F₀ → ⁵D₁ 跃迁)。3 个主要的 f-f 跃迁的强度都高于电荷迁移带。对于一般的 Eu³⁺ 激活的材料, 激发谱中电荷迁移带的强度都高于 Eu³⁺ 的 f-f 跃迁的强度。在 -Gd₂(MoO₄)₃ 中观察到的这种现象与文献报

道中钨酸盐和钼酸盐的激发谱相类似^[17, 13], 但是这种现象至今还没有合理的解释。可能与 MoO₄²⁻ 和 WO₄²⁻ 本身的性质有关。不管怎样, 这种荧光粉可以被 395 nm 的紫外光和 465 nm 的蓝光有效激发, 发射出红光。395 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。

2.3 助熔剂对发光强度的影响

助熔剂在制备样品的过程中起着重要的作用, 助熔剂对样品的结晶度和表面形貌影响已经从 XRD 和扫描电镜中证实了。助熔剂的量对样品的发光强度的影响如图 5 所示。从图中可以看出, 样品的发光强度在 NH₄F 为 3% 时最强, 约为不加助熔剂样品发光强度的 5 倍左右。助熔剂量高于 3% 时, 积分发光强度下降, 这与观察到的 SEM 的结果一致: 规则形状, 球形的发光粉有利于发光的产生。

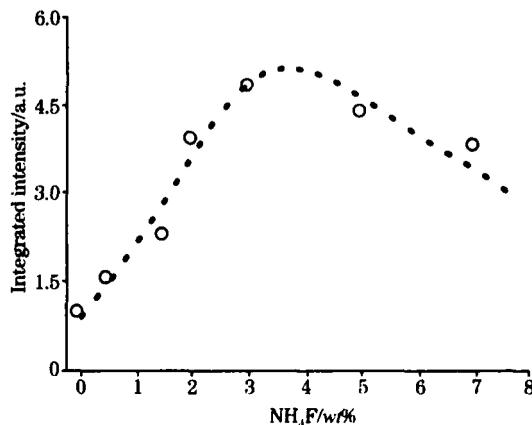


Fig. 5 The relationship between integrated luminescence intensity and flux content under 395 nm excitation

2.4 -Gd₂(MoO₄)₃ Eu 猝灭浓度的研究

对 RE₂(MoO₄)₃ (RE = Pr ~ Dy) 的研究表明, 它们可以形成相类似的结构。在 881 之下, Eu₂(MoO₄)₃ 也可以形成单斜结构的相^[14], 并且 Eu³⁺ 的半径(0.95 nm)与 Gd³⁺ (0.94 nm) 相接近, 因此, Eu₂(MoO₄)₃ 和 Gd₂(MoO₄)₃ 可以形成固溶体, 这一点已经被 XRD 衍射证实了。Eu 浓度变化, 样品的发射光谱的形状及谱峰的位置基本不变, 只是荧光强度有点改变。在 395 nm 激发下积分发射强度与 Eu 浓度的关系见图 6。从图中可以看出 Eu 的猝灭浓度很高, 在 0.35 (Eu 浓度与 Gd 浓度的摩尔比值) 以上, 高于 Hu 报道^[7] 的在 CaMoO₄ Eu 中的 0.24。这两种荧光粉猝灭浓度的不同可能是由于它们的晶体结构不同而造成的。-Gd₂(MoO₄)₃ 是类白钨矿 ABO₄ 结构, 在这种结构中, Gd 离子由 8 个氧配位。Gd₂(MoO₄)₃ 可以写成 Gd_{2/3}()_{1/3}MoO₄ 的形式^[15], 这里代表在白钨矿结构中一个 Gd 离子空位。Gd 离子空位出现在白钨矿中每隔三个 (220) 面上。与白钨矿结构的 CaMoO₄ 相比, -Gd₂(MoO₄)₃ 中 Gd 离子好像被稀释了。-Gd₂(MoO₄)₃ 中稀土离子之间的距离比 CaMoO₄ 中的距离大。发生浓度猝灭的原因是随着激活离子浓度的增加, 激活离子之间的距离缩短, 能量在激活离子之间传递, 通过无辐射弛豫而消耗掉, 造成发光亮度的降低。因此, -Gd₂(MoO₄)₃ 荧光

粉具有较高的猝灭浓度。另一个可能的原因是由于在 $\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中 Eu^{3+} 可以很容易取代 Gd^{3+} ，因此 Eu^{3+} 在其中

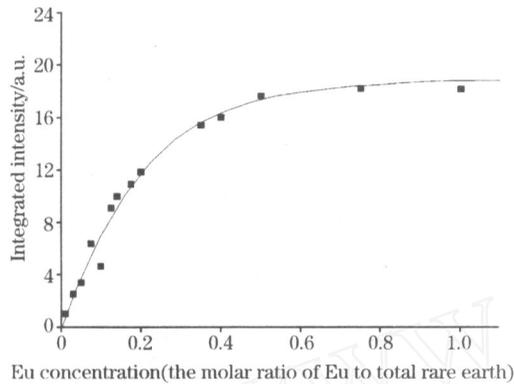


Fig 6 The relationship between integrated luminescence intensity and Eu concentration under 395 nm excitation

溶解度很大；而 CaMoO_4 中 Eu^{3+} 取代 Ca^{2+} 后电荷不平衡，需要加入电荷补偿剂，这不如等价态取代容易，因此 Eu^{3+} 不容易进入晶格，可能形成 Eu_2O_3 团簇，使猝灭浓度变低。

3 结 论

通过高温固相方法成功制备了单斜晶系的 $\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ ，这种荧光粉可以被 395 nm 的紫外光和 465 nm 的蓝光有效激发，发射 613 nm 的红光。激发波长与紫外和蓝光 LED 芯片发光相符合，因此，这种荧光粉可以用在白光 LED 上。助熔剂的加入对发光强度和样品的结晶度以及表面形貌有一定的影响。研究表明当助熔剂为 3% 时，荧光粉呈球形，分散性好，发光强度较高。由于晶体结构与 CaMoO_4 不同， $\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 具有较高的猝灭浓度，在 0.35 (Eu 与 Gd 的摩尔浓度比值) 以上。

参 考 文 献

- [1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa S, et al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 1995, 34: L1332.
- [2] Wang J G, Jing X P, Yan C H. J. Electrochem. Soc., 2005, 152(3): G186.
- [3] Hanlon A, Pattison P M, Kaeding J F, et al. Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 2003, 42: L628.
- [4] Sivakumar V, Varadaraju U V. J. Electrochem. Soc., 2005, 150(10): H168.
- [5] Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers. Berlin: Springer, Berlin, 1997.
- [6] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. Solid State Comm., 2004, 131: 65.
- [7] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q, et al. J. Alloys. Compd., 2005, 390: 226.
- [8] Kim J S, Jeon P E, Park Y H, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(17): 3696.
- [9] Kim J S, Jeon P E, Choi J C. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(15): 2931.
- [10] Yuan Q X, Zhao C H, Luo W P, et al. J. Cryst. Growth., 2001, 233: 717.
- [11] Kang Y C, Lim M A, Park H D, et al. J. Electrochem. Soc., 2003, 150: H7.
- [12] LIU Huang-qing, QIN Wei-ping, ZHANG Ji-sen (刘晃清, 秦伟平, 张继森). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 19.
- [13] Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. Chem. Phys. Lett., 2004, 387: 2.
- [14] Brixner L H, Bierstedt P E, Sleight A W, et al. Mat. Res. Bull., 1971, 6: 545.
- [15] Gopaiakrishnan J, Manthiram M. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1981, 3: 668.

Preparation of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ Red Emitting Phosphor for White Light Emitting Diodes and Its Luminescence Study

ZHAO Xiao-xia^{1,2}, WANG Xiao-jun^{1*}, CHEN Bao-jiu^{1,3}, MENG Qing-yu^{1,2}, YAN Bin^{1,2}, DI Wei-hua^{1,2}

1. Lab of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China
3. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

Abstract A novel red phosphor $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$:Eu was synthesized by conventional solid state reaction method with the starting materials: Gd_2O_3 , MoO_3 and Eu_2O_3 . The effects of flux and Eu concentration on the crystal structure, morphology and luminescent properties of the phosphors were investigated. The results showed that non-agglomeration phosphors with regular morphology and fine size were produced after the mixture being calcined at 800 °C for 4h with 3% NH_4F as flux. The main emission peak of the samples is at 613 nm. The excitation spectrum showed that this phosphor can be effectively excited by ultraviolet (UV) (395 nm) and blue (465 nm) light, nicely fitting in with the widely applied output wavelengths of ultraviolet or blue LED chips. The $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphor may be a good candidate phosphor for solid state lighting application.

Keywords Red emitting phosphor; Eu^{3+} ; White LED; Flux

(Received Dec. 21, 2005; accepted Mar. 28, 2006)

* Corresponding author

《中国学术期刊文摘》中文版和英文版 2007年征订启事

《中国学术期刊文摘》分中文版(简称CSAC)和英文版(简称CSAE)两种,各自收录了我国高水平学术期刊中基础科学、医学、农业科学和工程技术领域约40个学科的论文文摘,全景展现我国的科研成果与进展。

作为综合性科技类检索刊物,《中国学术期刊文摘》致力于将我国科学技术各领域的原创性学术成果全面、快速地向科技工作者交流、传播,其中CSAE是我国第一份综合性英文版科技类学术检索刊物。

《中国学术期刊文摘》由中国科学技术协会主管,科技导报社主办并负责编辑、出版、发行,对科研单位、高等院校、图书馆以及广大科技工作者检索和了解我国的科技研究成果、学术研究动向具有重要的参考价值。

《中国学术期刊文摘(中文版)》刊号为CN 11-3501/N, ISSN 1005-8923, 2007年为半月刊,大16开,国内定价38.00元/册,全年定价912元,邮发代号:82-707。

《中国学术期刊文摘(英文版)》刊号为CN 11-5411/N, ISSN 1673-4084, 2007年改为月刊,大16开,国内定价15.00元/册,全年定价180元,邮发代号:80-487。

欢迎广大科技工作者、科研单位、高等院校、图书馆订阅。

通讯地址:北京市海淀区学院南路86号科技导报社(邮编100081)

联系电话:010-62103122

联系人:姚玉琴

征订信箱:wzbjb@cast.org.cn

单位主页: <http://www.csac.org.cn>

户名:科技导报社

账号:0200001409089017271

开户银行:工商银行百万庄支行