

白光 LED 用新型红色荧光粉 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的合成及性质

Synthesis and Properties of Novel Red-emitting
Phosphor $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for White LED

翟永清, 王 欣, 冯仕华, 刘毅兰, 游志江

(河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

ZHAI Yong qing, WANG Xin, FENG Shi-hua, LIU Yi-lan, YOU Zhi-jiang

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei

University, Baoding 071002, Hebei, China)

摘要: 以金属硝酸盐为原料, 正硅酸乙酯为硅源, 采用凝胶-燃烧法合成了新型红色荧光粉 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 用红外分光光度计、X 射线粉末衍射仪、荧光分光光度计等手段研究了该荧光粉的形成过程、结构及发光性能。结果表明: 凝胶燃烧所得前驱物在 700℃ 焙烧 3h 即得目标产物 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 其晶体结构属六方晶系, 空间群为 $P3_121$, 晶胞参数: $a=0.5012\text{nm}$, $c=1.2360\text{nm}$; 激发光谱为一宽带, 最大激发峰位于 396nm 处; 最强的发射峰位于 618nm 处, 是典型的 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁导致的; 当 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数 x 在 0.04~0.24 的范围内时, 随 Eu^{3+} 浓度的增加, 发光强度逐渐增强, 无浓度猝灭现象发生。由于该荧光粉能够有效吸收 396nm 附近的近紫外光, 因此适合做 350~410nm InGaN 管芯激发的白光发光二极管用高亮度红色荧光粉。

关键词: $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$; 红色荧光粉; 白光发光二极管; 凝胶-燃烧法

中图分类号: TH117.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0024-04

Abstract: A novel red-emitting phosphor $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ was synthesized by gel-combustion method, using the metal nitrates as raw materials, and tetraethoxysilane as silica source. The formation process, structure and luminescence properties of as-synthesized $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ were investigated by FT-IR, XRD and fluorescence spectrophotometer respectively. The results show that the goal product $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ can be obtained after the precursor obtained from the combustion of dry gel was calcined at 700℃ for 3h. The as-synthesized sample has hexagonal crystal structure and $P3_121$ space group, and unit cell parameter is $a=0.5012\text{nm}$, $c=1.2360\text{nm}$. The excitation spectrum shows a broad band, and the strongest excitation peak is at 396 nm. The strongest emission peak is at 618 nm, which is ascribed to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ characteristic transition of Eu^{3+} . When the mole fraction x of doped Eu^{3+} is in the range of 0.04~0.24, the luminescence intensity of the sample increases gradually with the the increase of Eu^{3+} concentration. It is interesting that no concentration quenching occurs. The synthesized phosphor can absorb near-UV light around 396nm effectively, so it is a suitable red-emitting phosphor for white light-emitting diodes excited by 350~410nm InGaN chip.

Key words: $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$; red-emitting phosphor; white light-emitting diodes; gel-combustion method

白光发光二极管(Light Emitting Diodes, LED)具有高亮度、低能耗、长寿命、体积小、无辐射、无污染等优点^[1], 在照明领域拥有很大市场, 被称为继白炽灯、荧光灯和高压气体放电灯后的第四代绿色照明光源^[2]。目前最成熟的白光 LED 是用蓝光 LED 管芯激发黄色荧光粉 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 发出黄色光, 二者叠加产生白光^[3]。由于缺少红光成分, 导致显色指数偏低^[4], 所

以, 研究开发 LED 用高效红色荧光粉显得尤为重要。

Eu^{3+} 在紫外激发下容易发生 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁, 是很好的红色荧光粉激活剂, 可以通过选择不同的基质材料调控 Eu^{3+} 电荷迁移带跃迁位置, 从而改变其有效吸收位置, 制备不同用途的功能材料, 所以 Eu^{3+} 激活的红色荧光粉的制备及性质研究受到人们广泛的关注。考虑到硅酸盐基质材料容易获得近紫外~蓝光范围的

高效激发,且具有化学稳定性好等优点,以及凝胶-燃烧法合成温度低、组分均匀性好、粒度小、快速、高效等优点^[5,6],本工作采用凝胶-燃烧法合成了新型红色荧光粉 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 。 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 基质最先是 by Harferkorn 等^[7]采用溶胶-凝胶技术合成的,此后 Pardha Saradhi 等^[8]采用固相反应合成了 Eu^{2+} 激活的 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 橘黄色荧光材料。有关 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的研究还鲜有报道。

1 实验

1.1 主要原料

所用原料 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 Li_2CO_3 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 H_3BO_3 、 HNO_3 、无水乙醇均为分析纯, Eu_2O_3 为荧光纯(99.999%)。

1.2 制备过程

首先将 Eu_2O_3 溶于硝酸,制成 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,其准确浓度用 EDTA 标准溶液滴定。然后,将化学计量的 Li_2CO_3 溶于稀硝酸制得 LiNO_3 溶液。在 100 mL 坩埚中加入一定体积的共溶溶剂无水乙醇,按目标产物 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 的化学计量比,依次加入 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiNO_3 溶液、 H_3BO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,及少量二次水,搅拌使各物料完全溶解并混合均匀,用 2 mol/L 的 HNO_3 调节 pH 值在 2~3 之间,在 70℃ 恒温水浴下加热蒸发,使 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ 充分水解,直至形成凝胶。将此凝胶置于烘箱中在 70℃ 下干燥,得干凝胶。然后将盛有干凝胶的坩埚置于马弗炉中,在一定炉温下起火燃烧,燃烧过程中放出大量气体,火焰呈黄红色,整个过程持续约 2~3 min,之后取出坩埚,加盖冷却至室温,得白色疏松多孔前驱物,将其研细,于 700℃ 下焙烧 3 h,即得目标产物,样品呈白色。

1.3 分析测试

用 Y-2000 型 X 射线衍射(XRD)仪测定样品的物相结构,测试条件为: $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154178\text{ nm}$, 电压 30 kV, 电流 20 mA; 用 Nicolet 380 红外光谱仪测定样品的红外光谱; 用 F-380 型荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱,所有样品均在室温下进行检测。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

为了研究 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的形成过程,测量了其前驱物和终产物的 FT-IR 图,结果如图 1 所示。

图 1 中曲线 a 是 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前驱物的 FT-IR 图,在 3451 cm^{-1} 出现的宽而平滑的吸收带源于水分子中的 O—H 的伸缩振动,与游离水(毛细孔水和表面吸附水)及结构水有关^[9]; 1447 cm^{-1} 出现的尖峰是 NO_3^- 的伸缩振动峰; 1153 cm^{-1} 处出现的是 Li—O 键的伸缩振动峰; $975, 732\text{ cm}^{-1}$ 处分别是 Si—O—Si 键的反对称和对称伸缩振动峰; 506 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 的弯曲振动峰; 862 cm^{-1} 出现 Sr—O 键的伸缩振动峰。说明前驱物中仅有少量硝酸盐残留,已初步形成 Sr—O, Li—O 键。图 1 中曲线 b 为 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 终产物的 FT-IR 图。与图 1 中曲线 a 相比, 3451 cm^{-1} 处 O—H 的伸缩振动峰有所减弱; 1447 cm^{-1} 处 NO_3^- 的伸缩振动峰基本消失; Si—O—Si 键的反对称伸缩振动峰移至 904 cm^{-1} 处; Sr—O 键的伸缩振动峰加强并向短波数方向移动至 859 cm^{-1} 处; 539 cm^{-1} 是 Eu—O 键的伸缩振动峰;说明前驱体经 700℃ 热处理后, NO_3^- 盐已分解完全,金属硅酸盐已经形成。因此,为了得到目标产物,凝胶燃烧所得前驱物需要在 700℃ 下进行热处理。

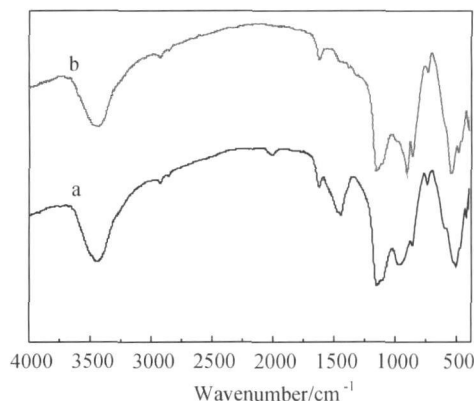


图 1 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前驱物(a)和终产物(b)的 FT-IR 图

Fig. 1 IR spectra of precursor(a) and final product (b) of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

2.2 物相结构分析

凝胶燃烧所得前驱物经 700℃ 热处理 3 h 所得系列样品 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 的衍射图谱类似,以 $x = 0.10$ 时的样品为例,如图 2 所示。

由 Jade 软件对 XRD 图谱进行分析,结果显示样品的衍射数据与 LiEuSiO_4 的标准卡(JCPDS 47-0120)基本相同,属于六方晶系,空间群为 $\text{P}3_121$,与 Pardha Saradhi 等^[8]报道的研究结果基本一致,即: $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 与 LiEuSiO_4 有相同的晶体结构。与 LiEuSiO_4 的标准 XRD 谱图相比,样品衍射峰略向大角度方向移动,数据见表 1。依据布拉格方程, $d\sin\theta = \lambda$ 其

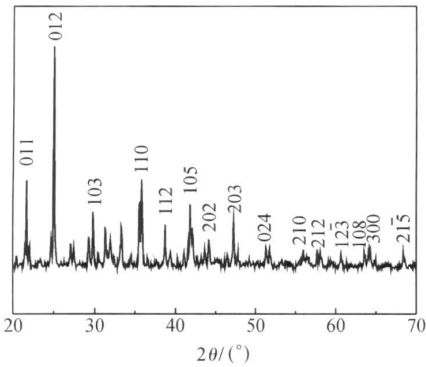


图 2 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}$ 的 XRD 衍射图谱
Fig. 2 XRD pattern of $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}$

中, d 是晶面间距, θ 是布拉格角, λ 是 X 射线的波长 (对 Cu $\text{K}\alpha$, $\lambda=0.154178\text{nm}$), 布拉格角 θ 随着晶面间距 d 的减小而增大。因为 Li^+ 的半径 (0.0730nm) 远小于 Eu^{3+} (0.1206nm), 所以导致 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的晶胞参数比 LiEuSiO_4 的有所减小 (见表 2), 晶面间距变小, 因而样品衍射峰向大角度方向移动。

表 1 LiEuSiO_4 和 $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}$ 的 XRD 数据

Table 1 XRD data of LiEuSiO_4 and $\text{Li}_2\text{Sr}_{0.9}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.1}^{3+}$

$\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x=0.10$)				LiEuSiO_4 (JCPDS 47-0120)		
hkl	$2\theta/^\circ$	d/nm	I/I_0	$2\theta/^\circ$	d/nm	I/I_0
011	21.702	0.4092	38.4	21.604	0.4110	54.7
012	25.049	0.3552	100	24.925	0.3569	100
103	29.820	0.2994	22.9	29.693	0.3006	16.2
110	35.814	0.2505	38.6	35.693	0.2513	35.5
112	38.734	0.2323	18.7	38.592	0.2331	14.9
105	42.097	0.2145	16.0	41.704	0.2164	27.3
202	44.184	0.2048	9.8	44.028	0.2055	15.6
203	47.256	0.1922	20.9	47.089	0.1928	25.8
024	51.306	0.1779	8.2	51.139	0.1784	10.0
210	55.926	0.1643	5.3	55.827	0.1645	6.3
212	58.078	0.1587	6.1	57.921	0.1590	15.6
$12\bar{3}$	60.645	0.1526	5.9	60.466	0.1529	9.0
108	63.550	0.1463	6.4	63.332	0.1467	12.5
300	64.128	0.1450	8.6	64.117	0.1451	1.9
$21\bar{5}$	68.395	0.1371	6.8	68.236	0.1373	13.8

表 2 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的结构和晶胞参数

Table 2 Structure and lattice parameters of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Sample	Structure	Unit cell	Reference
		parameter/nm	
$\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Hexagonal	$a=0.5012$,	This paper
	lattice	$c=1.2360$	
$\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$	Hexagonal	$a=0.5023$,	[8]
	lattice	$c=1.24571$	
LiEuSiO_4	Hexagonal	$a=0.5027$,	(JCPDS 47-0120)
	lattice	$c=1.24696$	

2.3 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激发和发射光谱

2.3.1 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱

凝胶燃烧法所得荧光粉 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在紫外光照射下发出明亮的红光。监测 618nm 测得样品的激发光谱如图 3 所示。该激发光谱主要由两部分组成: 在 220~350nm 的宽带来自于 Eu^{3+} 与 O^{2-} 之间的电荷迁移态, 即配位 O^{2-} 离子将一个电子转移给处于配位中心的 Eu^{3+} 离子, 形成 Eu-O 复合体系的一个激发态; 350~450nm 之间的系列锐谱线, 归属于三价 Eu^{3+} 离子的 $f \rightarrow f$ 高能级跃迁吸收, 其中最强的锐线峰位于 396nm 处, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁; 其他较弱的激发峰分别位于 383, 365.8, 415nm。

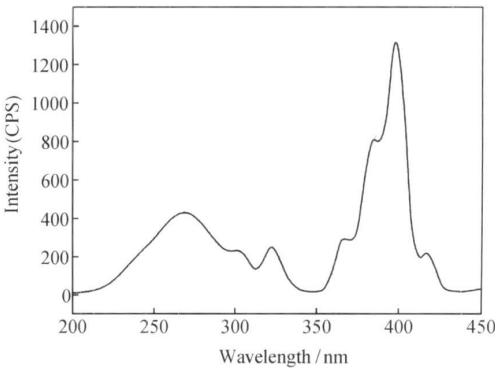


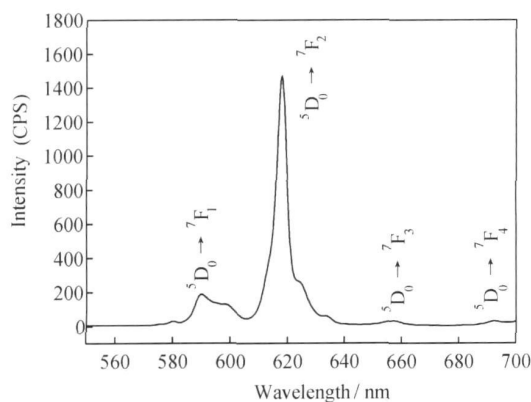
图 3 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

2.3.2 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱

在 396nm 激发下, 测得样品 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱, 如图 4 所示。从图中可以看出, 样品的主发射峰位于 618nm, 属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁。此外, 在 590, 659, 692nm 处还有三个相对较弱的发射峰, 依次归属于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 辐射跃迁。根据 Eu^{3+} 电子跃迁的一般定则, 当 Eu^{3+} 处于基质晶格中对称格位时, 将以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 允许的磁偶极跃迁为主, 发射出波长在 590nm 左右的橙红光; 当 Eu^{3+} 在基质晶体中占据不对称中心的格位时, 由于 $4f^n$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 组态以及晶场的不均匀性, 使晶体中的宇称选择定则放宽, $f-f$ 禁戒跃迁被部分解除, 结果出现以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 允许的电偶极跃迁为主的波长在 616nm 左右的红光。对于 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料, 其最强发射峰位于 618nm, 应属于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 允许的电偶极跃迁, 这表明 Eu^{3+} 处于 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 基质中不对称格位。

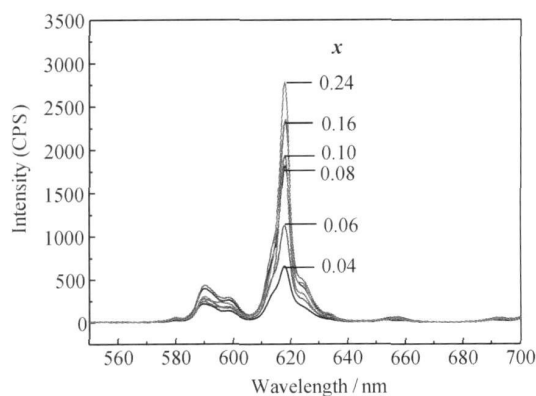
该体系荧光粉具有很宽的激发带, 能被近紫外-紫光有效激发, 呈现红色发光, 因此, 非常适合用于 Irr

图4 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱Fig. 4 Emission spectrum of $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

GaN 管芯(350~410nm)激发的白光LED,有望提高LED的显色性。

2.3.3 Eu^{3+} 浓度对样品发光性质的影响

不同 Eu^{3+} 浓度下样品 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 的发射光谱如图5所示。

图5 $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 的发射光谱Fig. 5 Emission spectra of $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ ($x = 0.04 \sim 0.24$)

从图5可以看出, Eu^{3+} 浓度(x)的变化对样品的发射光谱的形状影响较小,但对发射峰的强度影响显著。当 x 在0.04~0.24范围内变化时,随着 Eu^{3+} 离子浓度的增加,618nm处的主发射峰强度不断增加,而590nm处的弱发射峰强度增大幅度很小,因而红橙比 $I_{618\text{nm}}/I_{590\text{nm}}$ 逐渐增大,红光发射增强。这是因为随着 Eu^{3+} 浓度的增加,转变为荧光中心的离子数量逐渐增加,因而发光亮度随之提高。 Eu^{3+} 浓度 x 在0.04~0.24较宽的范围内变化样品未出现明显的浓度猝灭现象,说明该体系猝灭浓度较大。这可能是由于材料基质特殊的晶体结构,使 Eu^{3+} 在其中呈现一维或二维排列方式,导致发光中心之间的能量传递被抑制,几乎不出现浓度猝灭现象^[10]。

3 结论

(1) 采用凝胶燃烧方法合成了新型红色发光材料 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 其结构属于六方晶系,空间群为 $P3_121$ 。

(2) 所合成的 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 最强发射峰位于618nm,呈红光发射;激发带较宽,主激发峰位于396nm,因此可作为350~410nm的近紫外紫光激发用红色荧光粉,有望提高白光LED的显色性。

(3) 当 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数 x 在0.04~0.24的范围内时,随着 Eu^{3+} 离子浓度的增加, $\text{Li}_2\text{Sr}_{1-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 的发射强度不断增加,无浓度猝灭现象,这可能是由于材料特殊的结构有效抑制了发光中心之间的能量传递的结果。

参考文献

- [1] YAM F K, HASSAN Z. Innovative Advances in LED Technology [J]. Microelectron, 2005, 136(2): 129–132.
- [2] ZHANG X L, HE H, LI Z H, et al. Photoluminescence Studies on Eu^{2+} and Ce^{3+} -Doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ [J]. Journal of Luminescence, 2008, 128(12): 1876–1879.
- [3] SCHLOTTER P, SCHMIDT R, SCHNEIDER J. Luminescence Conversion of Blue Light Emitting Diodes [J]. Applied Physics A, 1997, 64(4): 417–418.
- [4] ZHANG X G, ZHOU F X, SHI J X, et al. $\text{Sr}_{3.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{Cl}_4:\text{Eu}^{2+}$ Bluish-Green Emitting Phosphor for NUV-Based LED [J]. Materials Letters, 2009, 63(11): 852–854.
- [5] 翟永清, 孟媛, 曹丽莉, 等. 蓝色长余辉发光材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Ln^{3+} 的合成和性质 [J]. 材料导报, 2007, 21(8): 125–128.
- [6] 翟永清, 焦芳芳, 张张, 等. 新型蓝色长余辉发光材料 $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 的制备及性质 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(12): 1758–1763.
- [7] HAFERKORN B, MEYER G. $\text{Li}_2\text{EuSiO}_4$, Ein Europium (II)-Dilithosilikat: $\text{Eu}[(\text{Li}_2\text{Si})\text{O}_4]$ [J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1998, 624(7): 1079–1081.
- [8] SARADHI P M, VARADARAJU U V. Photoluminescence Studies on Eu^{2+} -Activated $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ a Potential Orange Yellow Phosphor for Solid State Lighting [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(22): 5267–5272.
- [9] ZHANG Q Y, PITA K, YE W, et al. Influence of Annealing Atmosphere and Temperature on Photoluminescence of Tb^{3+} or Eu^{3+} -activated Zinc Silicate Thin Film Phosphors via Sol-gel Method [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 351(3, 4): 163–170.
- [10] 余锡宾, 杨良准, 杨仕平, 等. $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, Li^+ 长波紫外激发红光荧光体的合成及发光性能研究 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 533–536.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20675023)

收稿日期: 2010-04-12; 修订日期: 2010-10-31

作者简介: 翟永清(1970—), 女, 教授, 博士, 主要从事稀土功能材料的制备及性质研究. 联系地址: 河北大学化学与环境科学学院(071002), E-mail: zhaiyongqinghbu@163.com