

白光 LED 用 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的制备及其发光性能*

齐智坚 黄维刚†

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(2013 年 4 月 22 日收到; 2013 年 5 月 19 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法制备了可用于白光 LED 的新型 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉, 通过对样品的 X 射线衍射谱及光致发光光谱的测试和表征, 研究了 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的物相结构和发光性能. 结果显示, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱是由位于 483 nm 和 577 nm 处的主峰构成的双峰谱线, 激发光谱为多峰宽谱, 谱峰位于 290—480 nm 范围内. Dy^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 发光性能有明显的影响, 随着 Dy^{3+} 浓度的增大, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的发光强度和黄、蓝光发射强度比 (Y/B) 均呈现先增大后减小的规律, 最大发光强度值对应的 Dy^{3+} 浓度为 1 mol%. 电荷补偿剂 Li^+ 能提高 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的发光强度, 特别当 Li^+ 浓度为 2—4 mol% 时, 荧光粉的蓝光发射强度显著增大.

关键词: 白光 LED, 溶胶-凝胶法, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$, 发光特性

PACS: 78.55. -m

DOI: 10.7498/aps.62.197801

1 引言

近年来, 白光 LED 因其节能、高效、无污染等一系列特点而成为人们研究的热点, 它作为新一代固体光源正逐渐取代传统照明方式. 目前, 白光的获得主要是通过用发紫外光或蓝光的二极管芯和荧光粉复合来实现^[1-3], 如蓝色 InGaN 芯片和黄色荧光粉 ($\text{YAG}:\text{Ce}^{2+}$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[3] 等) 组合, 或者是紫外二极管芯片和红、绿、蓝三基色荧光粉 (分别如 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ^[4], $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ^[5], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ^[6]) 组合. 然而第一种组合方式获得的白光显色指数和发光效率偏低, 第二种组合需要考虑荧光粉之间的调控和配比等问题. 最近, 文献中报道了一些 Dy^{3+} 掺杂的硅酸盐基荧光粉, 如 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ ^[7], $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ ^[8] 等, 这些单一基质的白色荧光粉性能稳定, 发光效率高, 可以和紫外光芯片很好的组合直接实现白光输出, 有效的避免上述问题^[9]. 因此, 本实验通过溶胶-凝胶法首次合成了可被近紫外光 (350—400 nm) 有效激发

的白色 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉, 通过改变 Dy^{3+} 的掺杂量即可调节材料的黄、蓝光发射强度比, 获得良好的白光, 用于白光 LED. 文中还讨论了电荷补偿剂 Li^+ 其对 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响.

2 实验

采用溶胶-凝胶法, 以分析纯的硝酸钙 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镝 ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸乙酯 (TEOS)、 HNO_3 、无水乙醇以及去离子水为原料. 先将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按化学计量比溶解在无水乙醇和去离子水体积比为 3:1 的混合液中, 并搅拌均匀. 再向溶液中滴加一定量的稀 HNO_3 , 调节溶液的 pH 值约为 2.5. 最后将正硅酸乙酯加入到溶液中, 搅拌 1 h 至澄清后, 放入 60 °C 的水浴中加热 4 h, 得到透明的干凝胶. 将干凝胶在 120 °C 下干燥 12 h 即得到前驱体. 然后在电阻炉中于 1300 °C 焙烧 2 h, 得到最终的 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉.

采用 PhilipsPC-APD 型 X 射线衍射仪分析样

* 四川省科技支撑项目 (批准号: 2008GZ0173) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: huangwg56@163.com

品的物相组成, 测试参数为 Cu 靶, $K\alpha$ 谱线 ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 电流 40 mA; 样品的光谱性质测试采用日本日立公司生产的 F-4600 型荧光分光光度计 (photoluminescence spectroscopy, PL).

3 结果与分析

3.1 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的晶体结构

图 1 为 1300°C 焙烧后所得 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 粉末的 X 射线衍射图谱 (XRD), Dy^{3+} 的掺杂浓度为 2 mol%. 通过与 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 的标准 PDF 卡片 ICSD#74-0874 对比, 可以看出样品的 XRD 衍射峰数据与其基本一致. 表明合成的产物为 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ 相, 属于三斜晶系, 而且所得产物的相纯度较高.

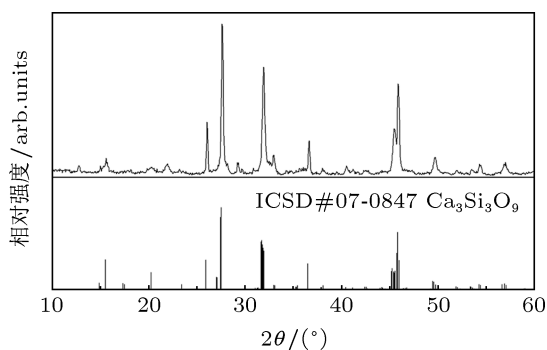


图 1 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的 XRD 图谱

3.2 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的发光性能

图 2 和图 3 分别是 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 在不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下的发射光谱与激发光谱. 从图中可以看出, 改变 Dy^{3+} 的掺杂量, 荧光粉发射峰和激发峰的位置不改变, 以 351 nm 的紫外光为激发源时, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱呈双峰发射, 分别为 483 nm 处的蓝光和 577 nm 处的黄光, 分别对应于 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁, 同时在 665 nm 处还有微弱的红光发射, 对应于 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 跃迁. 以 577 nm 发射峰监测时, 样品的激发光谱为多峰宽谱, 激发峰分别位于 294 nm, 324 nm, 351 nm, 387 nm, 426 nm, 452 nm 和 472 nm 处, 分别对应于 Dy^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ 跃迁. 因此, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 可被近紫外光有效的激发, 发射黄色、蓝色以及微弱的

红色光, 因而可以很好的和近紫外光 LED 芯片复合实现白光输出, 是一种可用于白光 LED 的荧光粉.

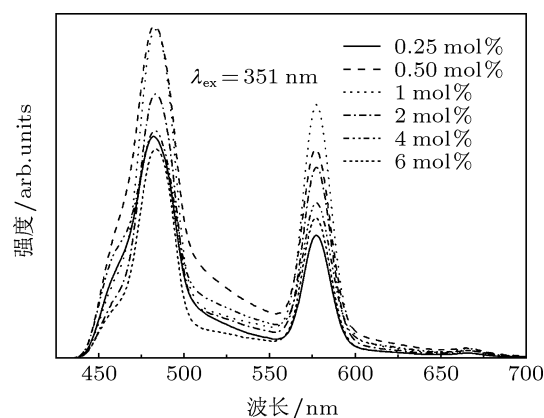


图 2 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱

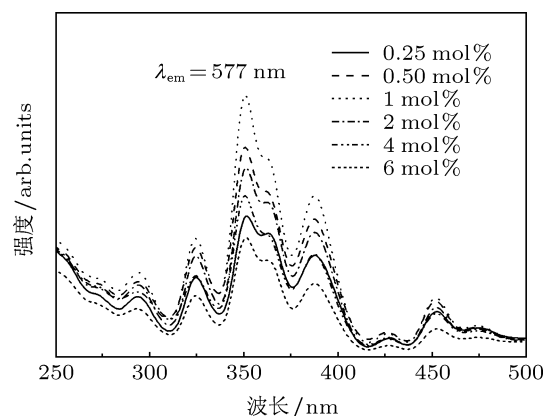


图 3 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱

随着 Dy^{3+} 浓度从 0.25 mol% 增加到 6 mol%, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的黄、蓝光发射强度变化曲线如图 4 所示. 可见, 样品的发光强度受 Dy^{3+} 浓度的影响明显, 随着 Dy^{3+} 浓度的增大, 荧光粉的黄、蓝光发射强度均先增大, 在 Dy^{3+} 浓度超过 1 mol% 时, 开始明显减小, 出现了浓度猝灭现象. 分析其原因认为, 荧光粉的发光强度主要取决于基质和激活离子, Dy^{3+} 作为 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 材料的激活中心, 其浓度是影响材料发光强度的主要因素, 随着 Dy^{3+} 浓度的增加, 样品的放光中心逐渐增多, 故而发光强度增大, 当 Dy^{3+} 离子继续增多时, 处于激发态的 Dy^{3+} 之间距离减小, 产生相互作用, 发生能量传递导致发光强度开始下降. 对于非导电性无机材料, 其激活离子间的作用性质, 即浓度猝灭机理可以由发光强度 I 与 Dy^{3+} 摩尔浓度 x 的关系式 $I/x \propto (\beta x^{\theta/3})^{-1}$ 或 $\lg(I/x) \propto c - \theta/3 \lg x$ 来确定 [7,8,11], 其中, β 为常数, $\theta = 6, 8, 10$ 时, 分别对应着电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极的相互作

用. 以 Dy^{3+} 浓度大于 1 mol% 时的黄色发光强度为 I , 作出 $\lg x - \lg(I/x)$ 曲线, 如图 5 所示. 由图中的直线斜率可得 $\theta \approx 6$, 说明黄光发射的浓度猝灭机理是电偶极-电偶极相互作用, 同理可得出蓝光发射的浓度猝灭机理也是电偶极-电偶极相互作用. 而蓝光的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 跃迁和黄光的 ${}^4F_{2/9} \rightarrow {}^6H_{15/3}$ 跃迁能量差比较匹配, 因此, 当 Dy^{3+} 之间距离较近产生电偶极-电偶极相互作用时, 会发生交叉弛豫, 从而导致荧光粉自身的发光猝灭 [11].

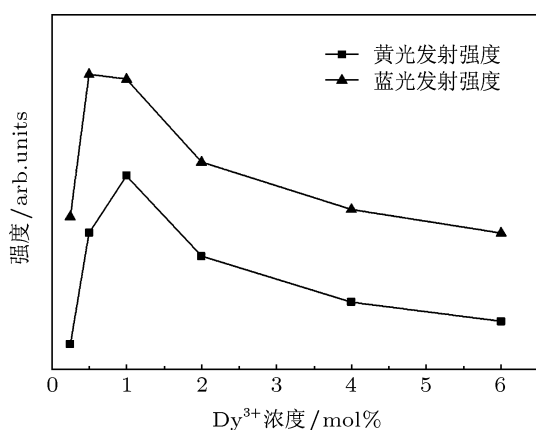


图 4 Dy^{3+} 浓度对 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 发光强度的影响

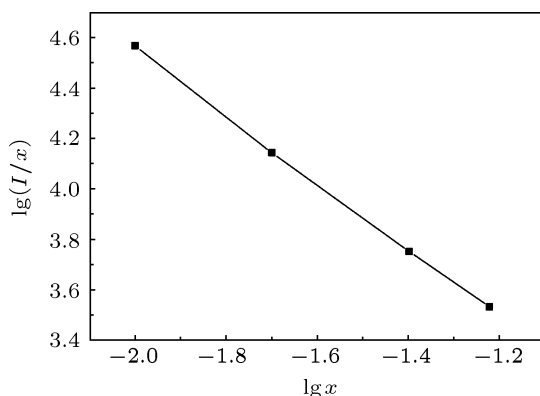


图 5 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 关系

表 1 为不同 Dy^{3+} 掺杂浓度 (0.25 mol%—5 mol%) 下, 以 351 nm 紫外光作为激发源, 所得出的 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉发射光谱中黄、蓝光发射强度比 (Y/B) 及其相应的色坐标值. 可见, 不同 Dy^{3+} 浓度荧光粉的色坐标均位于白光区内, 并且随着 Dy^{3+} 浓度的增大, Y/B 值先增大后减小, 相应的色坐标也随之改变, 当 Dy^{3+} 浓度为 1 mol% 时, 荧光粉的色坐标最接近纯白光 (0.33, 0.33), 且其发光强度最大.

分析认为, Dy^{3+} 在可见光范围的特征发射为 483 nm 的蓝光 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) 和 577 nm 的黄

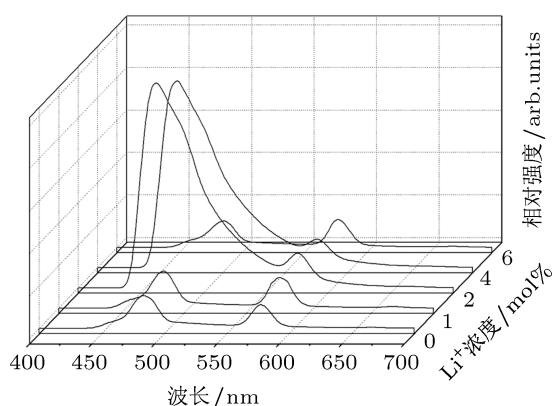
光 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), 其中黄光的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/3}$ 跃迁, 总轨道量子数之差 $\Delta L = 2$, 总角动量量子数之差 $\Delta J = 2$, 符合电四极跃迁的选择定则, 为超灵敏跃迁, 受周围环境的晶体场影响很大, 而蓝光的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 跃迁属于磁偶极跃迁, 其跃迁遵守的选择定则为 $\Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = \pm 1$, 是非超灵敏跃迁, 几乎不受所处周围环境晶体场的影响. 因此, 增加 Dy^{3+} 掺杂浓度时, 激活离子周围的晶体场环境发生改变, Dy^{3+} 的黄光发射 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/3}$ 跃迁) 强度明显提高, 而蓝光发射 (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 跃迁) 强度提高相对较小, 即 Y/B 值随着 Dy^{3+} 浓度的增大而变大. 当 Dy^{3+} 浓度过高时, Dy^{3+} 离子之间相互靠近并产生浓度猝灭效应, 导致了黄光超灵敏跃迁强度的降低较多, 而蓝光的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 跃迁强度下降较小, Y/B 值逐渐减小. 由上可以看出, 通过改变 Dy^{3+} 的掺杂量, 调节 Y/B 值, 即可使 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 显示出良好的白光.

表 1 不同 Dy^{3+} 浓度下的 Y/B 值及其色坐标

$x_{\text{Dy}^{3+}}/\text{mol}\%$	Y/B	色坐标 (x, y)
0.25	0.55	(0.242, 0.313)
0.5	0.63	(0.259, 0.343)
1	0.77	(0.289, 0.357)
2	0.72	(0.281, 0.350)
4	0.68	(0.263, 0.337)
6	0.65	(0.275, 0.342)

3.3 电荷补偿剂 Li^+ 浓度对 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响

三价的 Dy^{3+} 离子掺杂在 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 中, 取代了 Ca^{2+} 的位置, 会引起电荷不平衡, 从而影响荧光粉的发光性能. 为此, 引入了离子半径与 Ca^{2+} 半径 (0.10 nm) 相近的碱金属 Li^+ (0.076 nm) 为电荷补偿剂, Li^+ 在基质晶格占据部分 Ca^{2+} 的位置, 使材料内部的电荷不均匀得到补偿. 图 6 为 Li^+ 浓度对 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 发射光谱的影响, Dy^{3+} 浓度为 2 mol%, Li^+ 浓度为 0—6 mol%. 从图中看出, 随着 Li^+ 浓度的增大, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的黄、蓝光发射强度均先增大后减小, 在 Li^+ 浓度为 2 mol% 时达到最大值. 分析认为, 当 Li^+ 作为电荷补偿剂进入基体晶格后, 晶格产生了畸变, 提高了 Dy^{3+} 的跃迁概率, 样品的发光强度增大 [8,14]. 但是发光强度没有随着 Li^+ 浓度的增大而一直增大, 而是在超过一定值后开始减小, 这是可能是由于当 Li^+ 的量超过

图6 Li^+ 对 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 发射光谱的影响

Dy^{3+} 浓度时, 多余的 Li^+ 占据 Ca^{2+} 的位置, 产生过量的负电荷, 并会造成更大的点阵畸变而使发光强度下降^[12-14]. 另外, 值得注意的是, 在 Li^+ 浓度为 2 mol%—4 mol% 时, 材料的 483 nm 发射峰异常增大, 这说明参入一定量的 Li^+ 时, 可以显著提高激活离子在 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 能级的跃迁概率, 增强荧

光粉的蓝光发射强度, 使 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 呈现蓝色发光.

4 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉, 样品的发射光谱和激发光谱均为多峰宽谱, 发射光谱主峰为 483 nm 处的蓝色发射峰和 577 nm 处的黄色发射峰, 激发光谱的谱峰从紫外光延伸到蓝光区 (290—480 nm), 可以很好的与近紫外光芯片匹配, 用于白光 LED. 提高 Dy^{3+} 的掺杂浓度, 荧光粉的发光强度和黄、蓝光发射强度比 (Y/B) 均先增大后减小, 其浓度猝灭是由 Dy^{3+} 的电偶极-电偶极相互作用引起的交叉弛豫所致. 引入电荷补偿剂 Li^+ 可以提高材料发光强度, 随着 Li^+ 浓度的增大, 发光强度呈现先增大后减小的规律, 当 Li^+ 浓度为 2 mol%—4 mol% 时, 材料的蓝光发射强度显著增大.

- [1] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, Guo Q L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1135
- [2] Nishiura S, Tanabe S, Fujioka K, Fujimoto Y 2011 *Opt. Mater.* **33** 688
- [3] Zhang X H, Lu Z M, Meng F B, Lu F, Hu L, Xu X W, Tang C C 2012 *Mater. Lett.* **66** 16
- [4] Lei F, Yan B 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 855
- [5] Luo Y Y, Jo D S, Senthil K, Tezuka S, Kakihana M, Toda K, Masaki T, Yoon D H 2012 *J. Solid State Chem.* **189** 68
- [6] Zhang Z H, Feng J G, Huang Z L 2010 *Particuology* **8** 473
- [7] Zhang X H, Lu Z M, Meng F B, Hu L, Xu X W, Lin J, Tang C C 2012 *Mater. Lett.* **79** 292
- [8] Wang Z J, Li P L, Wang G, Yang Z P, Guo Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军, 李盼来, 王刚, 杨志平, 郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [9] Li P L, Wang Y, Guo Q L 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 488 (in Chinese) [李盼来, 王颖, 郭庆林 2011 科学通报 **56** 488]
- [10] Yu Y, Liu Z J, Chen Q Q, Dai N L, Li J Y, Yang L Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017804 (in Chinese) [余阳, 刘自军, 陈乔乔, 戴能利, 李进延, 杨旅云 2013 物理学报 **62** 017804]
- [11] Yang H, Zhang L, Han P D, Zhang Q T 2012 *J. Nanjing Univ. Tec.* **34** 16 (in Chinese) [杨浩, 张乐, 韩鹏德, 张其土 2012 南京工业大学学报 **34** 16]
- [12] Yang F, Liang Y J, Liu M Y, Li X J, Wang N, Xia Z G 2012 *Ceram. Int.* **38** 6197
- [13] Liu H L, Hao Y Y, Wang H, Zhao J F, Huang P, Xu B S 2011 *J. Lumin.* **131** 2422
- [14] Zhai Y Q, You Z J, Wang X, Xing R S, Lü J P 2011 *J. Chin. Ceram. Soc.* **39** 1887 (in Chinese) [翟永清, 游志江, 王欣, 邢瑞思, 吕佳佩 2011 硅酸盐学报 **39** 1887]

Preparation and luminescent properties of $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for white LED*

Qi Zhi-Jian Huang Wei-Gang[†]

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 22 April 2013; revised manuscript received 19 May 2013)

Abstract

A novel $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ phosphor for white LED was prepared by sol-gel method. The structure and luminescent properties of $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ phosphors with different concentration of Dy^{3+} and charge compensator Li^+ were characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectra. Results show that the emission spectrum consists of two main band peaks located at 483 nm and 577 nm, while the peaks of excitation spectrum are located in the range of 290–480 nm. Both of luminescent intensity and the ratio of yellow to blue emission (Y/B) increase first and then decrease with increasing Dy^{3+} concentration; and the luminescent intensity reaches a maximum when Dy^{3+} concentration is of 1 mol%. The luminescent intensity of $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ can be enhanced by Li^+ , and the blue emission increases greatly when Li^+ concentration is within the range of 2 to 4 mol%.

Keywords: white LED, sol-gel method, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$, luminescent properties

PACS: 78.55.–m

DOI: 10.7498/aps.62.197801

* Project supported by the Key Technology Research and Development Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2008GZ0173).

[†] Corresponding author. E-mail: huangwg56@163.com