

近紫外宽带激发LED用红色荧光粉 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ 的制备与性能

吕兆承 李莹 全桂英 郑庆华 周薇薇 赵旺

Preparation and photoluminescent properties of near-UV broadband-excited red phosphor $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ for white-LEDs

Lü Zhao-Cheng Li Ying Quan Gui-Ying Zheng Qing-Hua Zhou Wei-Wei Zhao Wang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 117801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.117801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.117801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锗在吸收边附近的压力-折射率系数

Pressure dependence of refractive index of Ge near the absorption edge

物理学报.2016, 65(16): 167801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.167801>

平面环形谐振腔微光学陀螺结构设计及优化

Design and optimization of integrated micro optical gyroscope based on a planar ring resonator

物理学报.2015, 64(10): 107802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107802>

激光二极管抽运氦气冷却钕玻璃叠片激光放大器热致波前畸变和应力双折射的数值模拟和实验研究

Theoretical and experimental investigations on wavefront distortion and thermal-stress induced birefringence in a laser diode pumped helium gas-cooled multislabs Nd:glass laser amplifier

物理学报.2015, 64(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087801>

锥形光纤激发盘腔光学模式互易性研究

Optical model reciprocity of disk resonator excited by tapered fiber

物理学报.2014, 63(22): 227802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227802>

基于表面等离子激元的超薄金属减色滤波器的研究

Ultrathin metallic subtractive color filters based on surface plasmon primitives

物理学报.2014, 63(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207801>

近紫外宽带激发LED用红色荧光粉 (Gd_{1-x}Eu_x)₆(Te_{1-y}Mo_y)O₁₂的制备与性能*

吕兆承 李营 全桂英 郑庆华 周薇薇 赵旺†

(淮南师范学院电子工程学院, 淮南 232038)

(2016年11月28日收到; 2017年2月25日收到修改稿)

利用高温固相法制备了一种新型红色荧光粉(Gd_{1-x}Eu_x)₆(Te_{1-y}Mo_y)O₁₂, 研究了Eu³⁺单掺和Eu³⁺, Mo⁶⁺共掺Gd₆TeO₁₂荧光粉的结构、形貌和荧光性能. 实验结果表明, 所合成的粉体为纯相. 在393 nm近紫外光激发下, (Gd_{1-x}Eu_x)₆(Te_{1-y}Mo_y)O₁₂荧光粉发出特征红光, 位于632 nm处的发射主峰属于Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F₂跃迁. 当Eu³⁺掺杂浓度超过20%(物质的量分数)时发光出现浓度淬灭, 经证实这是由电偶极-电偶极相互作用造成的. 随着工作温度升高, 荧光粉发光强度减小, 计算得到Eu³⁺热淬灭过程中的激活能为0.1796 eV. 当(Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂中共掺Mo⁶⁺(取代Te⁶⁺), 该荧光粉发射光谱的峰位、强度变化不大, 但是Mo⁶⁺-O²⁻电荷迁移态显著增大了近紫外波段的激发带宽度, 可以有效提高激发效率. 具有近紫外宽带激发特征的(Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆(Te_{0.6}Mo_{0.4})O₁₂是一种潜在的白光LED用荧光粉材料.

关键词: LED, 硝酸盐, 高温固相法, 红色荧光粉

PACS: 78.20.-e, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.66.117801

1 引言

与传统的照明技术(白炽灯、荧光灯、高压气体放电灯等)相比, 白光发光二极管(白光LED)固态照明光源具有使用寿命长、效率高、可抵抗恶劣环境、光谱范围宽、环保节能、安全、显色性好等优点, 被誉为新一代绿色照明光源^[1,2]. 基于工艺、成本及技术现状等因素考虑, 现阶段白光LED研究重点仍然集中于荧光粉转换型白光发光二极管(pc-WLED)^[3-5], 即在LED芯片上涂覆荧光粉, 利用芯片的发射光激发荧光粉从而发出可见光, 并组合产生白光. 目前, 基于蓝光芯片的pc-WLED技术成熟、成本低廉, 但日本Nichia专利限制难以规避. 由于人眼对近紫外光不敏感, 基于近紫外芯片的pc-WLED的颜色主要由荧光粉来决定, 显色

性俱佳、色偏小、成本低且专利局限较小, 因此未来深具发展潜力. 相较于蓝光芯片, 近紫外芯片的显著优点是在高电流密度(大于35 A/cm²)下仍可维持较高的外量子效率^[6]. 无论是何种pc-WLED, 红色荧光粉在调制色温和改善其显色性能方面都发挥着重要作用. 目前已商品化的M₂Si₅N₈: Eu²⁺ (M为Ca, Sr, Ba), MAlSiN₃: Eu²⁺ (M为Ca, Sr)在热稳定性、化学稳定性及发光效率方面表现出优异的性能, 但合成原料昂贵, 制备工艺苛刻(高温高压)^[7], 且发射谱带较宽(半峰全宽50—100 nm)^[8], 在人眼不敏感的650 nm以上波长区域存在的较强发射不利于提高LED产品的流明效率. 因此, 开发新型高效红色荧光粉是这类白光LED发展的关键^[9-10].

稀土Eu³⁺能发射特征红光. 由于4f电子被外

* 国家自然科学基金(批准号: 61205213, 21201071)、安徽省自然科学基金(批准号: 1708085QE91)、安徽省高等学校自然科学研究重点项目(批准号: KJ2016A673)、安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(批准号: gxyqZD2016259, gxyqZD2016260)、淮南市创新团队建设计划(批准号: 2016A24)和校级科学研究项目(批准号: 2014xj57, 2014xj09zd, 2015xj11zd)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wzhao@hnmu.edu.cn

层的 $5s^2$ 和 $5p^6$ 电子壳层所屏蔽, Eu^{3+} 的 $4f-4f$ 电子跃迁呈现线状光谱特征, 其发射的红光能量主要集中在 590 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) 或 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 附近, 具有较高的光视效能与色纯度. 但 Eu^{3+} 在近紫外至蓝区有效激发范围较窄^[11], 因而对 LED 芯片发射波长控制要求较高. 增大 Eu^{3+} 激发带宽的研究既具有重要的基础研究意义, 也具有潜在的应用价值. 研究发现, 利用宽而强的 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移态 (CTS) 敏化 Eu^{3+} 发光^[12-14], 是克服上述缺点的重要途径. $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ CTS 能量与晶体结构 (尤其是 Mo^{6+} 配位数) 密切相关, 高配位数可以使 CTS 红移至近紫外区甚至蓝区^[12]. 在 $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ (Ln 为 La, Gd, Y, Lu) 晶体结构中, Mo^{6+} 配位数为 6, $\text{Lu}_6\text{MoO}_{12}$ 和 $\text{Y}_6\text{MoO}_{12}$ 的带隙宽度分别为 2.61 eV (475 nm) 和 2.85 eV (435 nm)^[13,14], 即这类化合物的 CTS 位于蓝区和近紫外区, 这为利用 CTS 敏化 Eu^{3+} 发光创造了良好的条件. 但 $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 中由于 $[\text{MoO}_6]$ 基团浓度过大, 浓度淬灭严重, 极大地削弱了敏化效果^[12]. 常规途径是在钨酸盐粉体中用 W^{6+} 替代部分 Mo^{6+} 或在钨酸盐粉体中用 Mo^{6+} 替代部分 W^{6+} , $\text{Mo}^{6+}/\text{W}^{6+}$ 混合, 从而达到稀释 $[\text{MoO}_6]$ 基团的目的^[3,12,13].

考虑到 Te^{6+} (0.59 \AA , $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 和 Mo^{6+} (0.56 \AA) 价态相同, 离子半径相近, 本文提出 $\text{Mo}^{6+}/\text{Te}^{6+}$ 混掺的概念, 选取 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ 作为研究对象, 通过 Mo^{6+} 替代部分 Te^{6+} , 利用 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ CTS 敏化 Eu^{3+} 发光. 我们采用高温固相法合成不同浓度 Eu^{3+} , Mo^{6+} 掺杂的 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ 粉体, 结合 X 射线衍射 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和荧光光谱测试 (PL) 进行了相应的表征, 分析了 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6\text{TeO}_{12}$ 中 Eu^{3+} 发光的浓度淬灭和温度淬灭行为, 研究了 Mo^{6+} 共掺对 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6\text{TeO}_{12}$ 发光性能的影响, 最终实现了粉体的近紫外宽带激发, 进一步改善了 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6\text{TeO}_{12}$ 的荧光性能.

2 实验

2.1 样品制备

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ (x 代表 Eu^{3+} 掺杂浓度, y 代表 Mo^{6+} 掺杂浓度, 均为物质的量分数, 下同) 系列粉体采用高温固相法制备. 实

验所用原料为 Eu_2O_3 (纯度 99.99%), Gd_2O_3 (纯度 99.99%), TeO_2 (纯度 99.99%) 和 MoO_3 (分析纯). 首先按其化学计量比精确配料, 将称量好的各种原料倒入玛瑙研钵, 加入适量乙醇研磨 30 min , 放于刚玉坩埚中分两阶段进行煅烧. 样品先在高温炉中于 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 10 h , 随炉冷却至室温; 取出样品研磨充分, 再次放于刚玉坩埚中在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 20 h , 自然冷却至室温, 研磨后即得到所需的荧光粉样品.

2.2 性能测试

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 多晶粉末 X 射线衍射仪测定样品的结构; 采用日本日立公司 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌; 采用日本日立公司 F-4600 型荧光分光光度计测量样品的室温和高温荧光光谱.

3 结果与讨论

3.1 样品的结构和形貌表征

图 1 所示为 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱. 由图 1 可知, 当 $x = 0.2, y = 0, 0.4$ 时, 样品所有的衍射峰峰位与 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ 的标准卡片 (JCPDS Card No. 50-0269, 空间群为 $P63, a = b = 0.98907 \text{ nm}, c = 0.94212 \text{ nm}$) 基本一致, 没有杂相存在, 表明用 Eu^{3+} 单一掺杂或 $\text{Eu}^{3+}, \text{Mo}^{6+}$ 共掺杂并未影响 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ 晶体结构. 但当 $x = 0.2, y = 1$ 时, 样品属于 $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$ (JCPDS Card No. 24-1085, 空间群为 $Fm\bar{3}n, a = 0.5393 \text{ nm}$) 结构.

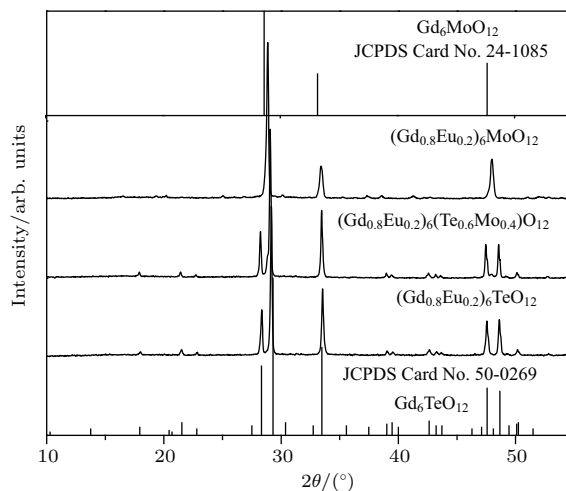


图 1 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ 的 XRD 图谱
Fig. 1. XRD patterns of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$.

图2为(Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂样品的SEM图片。可以看出,样品为近似的球状结构,颗粒粒径在10 μm左右,晶粒尺寸较均匀,无明显团聚现象发生,结晶良好。

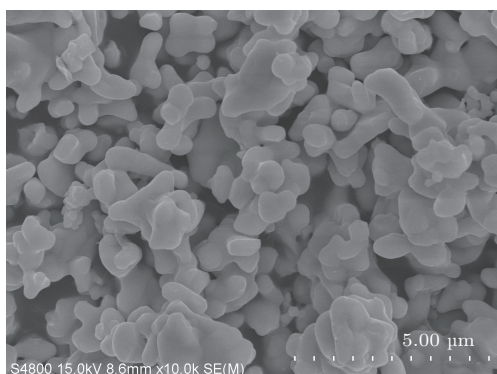


图2 (Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂的SEM图像
Fig. 2. SEM image of (Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂.

3.2 (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ 荧光粉的发光性质

图3为(Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂荧光粉的激发和发射光谱,图中左侧曲线是样品在632 nm波长监测下的激发光谱,右侧曲线是样品在393和465 nm光激发下的发射光谱。从图中可以看出,激发光谱由一个位于200—300 nm区间的宽激发带和一系列在350—500 nm区间的锐线激发峰组成。前者属于Eu³⁺-O²⁻和Te⁶⁺-O²⁻ CTS,后者归属于Eu³⁺的4f-4f特征电子跃迁^[11],其中位于393和465 nm处的激发峰强度较大。位于393 nm处的激发峰对应Eu³⁺的⁷F₀ → ⁵L₆跃迁,与近紫外LED芯片的发射相匹配,位于465 nm处的激发峰对应Eu³⁺的⁷F₀ → ⁵D₂跃迁,与蓝光芯片的发射相符合,这说明样品在白光LED领域具有潜在应用价值。

由发射光谱可以看到,393 nm光激发样品的发射强度明显高于465 nm,但发射谱的峰位没有变化,谱线形状也基本相同。发射光谱由5组发射带组成,分别对应Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4)跃迁。受⁷F_J能级晶体场分裂的影响,每组发射带由若干数目的发射峰构成,例如⁵D₀ → ⁷F₂跃迁包括605, 618, 632 nm发射。与Gd₆TeO₁₂结构类似的Ln₆XO₁₂: Eu³⁺ (Ln为Y, Lu; X为Mo, W)也具有相似的发射特征,⁵D₀ → ⁷F₂跃迁发射均位于605—640 nm波长区间,如606, 609, 617.75, 632.5, 634 nm^[13,14],该现象产生的根源在于Eu³⁺

在该类基质中的位置对称性较低,且晶体场能级分裂较大^[14]。

图4为(Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂样品的国际照明委员会(CIE)色度图。根据图3发射光谱的数据,计算得到该样品在393和465 nm激发波长下的色度坐标值分别为(0.647, 0.353)和(0.646, 0.354),如图4所示,两点基本重合,都位于红光区域。与商用的红色荧光粉Y₂O₂S: Eu³⁺ (0.631, 0.350)相比,更接近美国国家电视标准委员会(NTSC)的标准红光色度坐标值(0.67, 0.33)^[15,16]。这说明样品具有良好的红光色纯度,能够满足白光LED的要求。

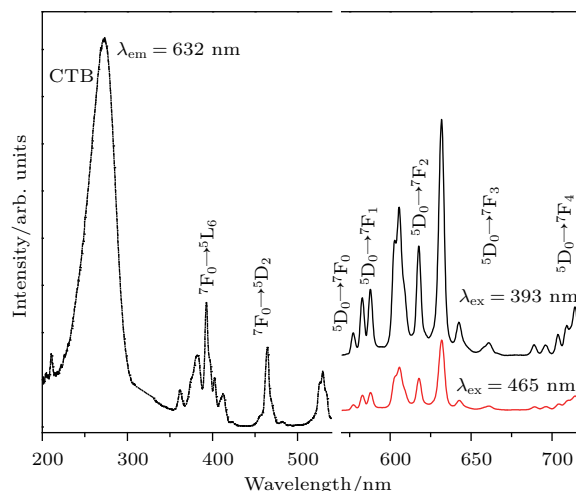


图3 (网刊彩色)(Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂的激发光谱和发射光谱
Fig. 3. (color online) Excitation and emission spectra for (Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂.

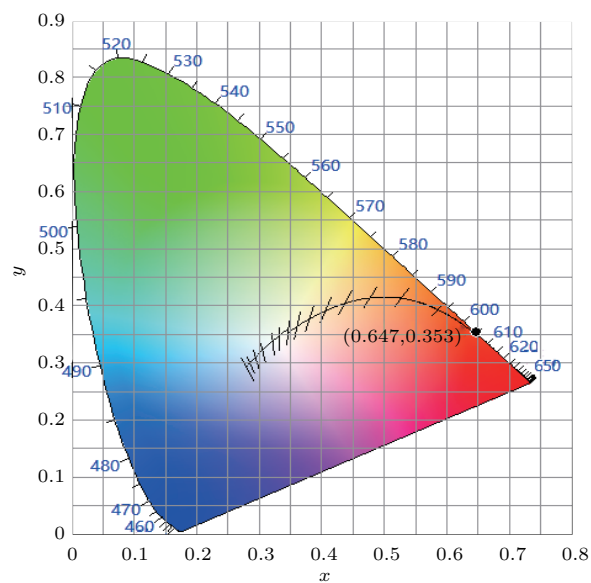


图4 (网刊彩色)(Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂在393和465 nm光激发下的色度学坐标
Fig. 4. (color online) CIE chromaticity coordinates of (Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂ excited at 393 and 465 nm.

3.3 激活剂 Eu³⁺ 浓度对 Gd₆TeO₁₂ 荧光粉发光性能的影响

在荧光粉 (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ 中, Eu³⁺ 作为激活剂(即发光中心), 其含量的多少直接影响样品的发光强度^[17]. 图5所示为 (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ 在 393 nm 光激发下的发射光谱及其在 618 和 632 nm 处发光强度随 Eu³⁺ 浓度的变化曲线. 可以看出, 随着 Eu³⁺ 浓度的变化, 样品发射光谱的形状及谱峰位置基本不变, 只是发光强度随 Eu³⁺ 浓度的增加先增强后减小, 当 Eu³⁺ 掺杂浓度为 20% 时达到最大. 因此, 在 Gd₆TeO₁₂ 基质材料中, Eu³⁺ 的最佳掺杂浓度为 20%.

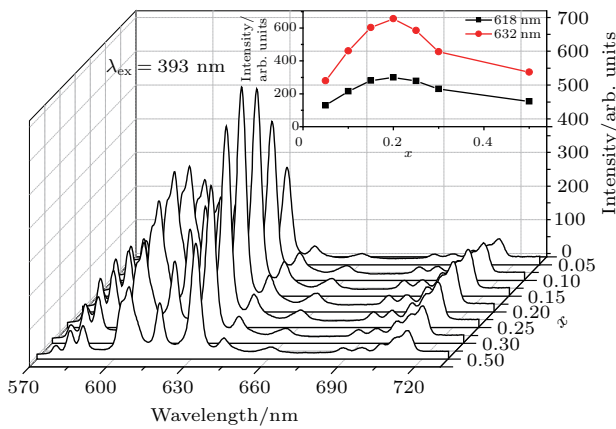


图5 (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5$) 的发射光谱 (激发波长 393 nm)

Fig. 5. Emission spectra ($\lambda_{ex} = 393$ nm) of (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5$).

当 Eu³⁺ 浓度较小时, 相邻的 Eu³⁺ 中心间距较长, Eu³⁺ 将吸收的大部分能量以辐射跃迁的形式释放, 在 x 从 0.05 增加到 0.2 的过程中, 随着 Eu³⁺ 浓度的增加, 发光中心增多, 发光强度增高; 而当 Eu³⁺ 浓度较大时, 相邻的 Eu³⁺ 中心间距小于临界距离, 它们会产生级联能量传递, 使得能量在传递过程中以非辐射形式耗散, 在 x 超过 0.2 之后, 继续增大 x 会出现 Eu³⁺ 的浓度淬灭现象, 发光强度减小. 这种浓度淬灭现象可能是通过辐射再吸收作用、交换相互作用或电多极-电多极相互作用来实现的. 当施主的发射光谱和受主的激发光谱存在较大重叠时, 离子间的能量传递为辐射再吸收^[17]. 由图3可知, (Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂ 的激发光谱和发射光谱无明显重叠现象, 所以 Eu³⁺ 之间的无辐射能量传递不可能基于该作用.

离子间能量传递临界距离 (R_c) 可近似表达为^[18]

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

式中 N 代表晶胞中稀土离子的数目, x_c 为激活剂最佳掺杂浓度, V 表示晶胞体积. 在 (Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂ 晶体中, $N = 18$, $x_c = 0.2$, $V = 0.79816 \text{ nm}^3$, 计算得到 Eu³⁺ 在 (Gd_{0.8}Eu_{0.2})₆TeO₁₂ 中的能量传递临界距离为 0.75 nm. 交换相互作用发生的前提是 $R_c \leq 0.5 \text{ nm}$ ^[19,20], 所以 (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ 的浓度淬灭现象并非交换相互作用所致. 可以推断, Eu³⁺ 之间的无辐射能量传递是由电多极-电多极相互作用造成的.

当 Eu³⁺ 掺杂浓度 x 大于淬灭浓度时, 发光强度 I 与掺杂浓度 x 之间的关系可近似表达为^[21]

$$\frac{I}{x} \approx Kx^{-\frac{Q}{3}}. \quad (2)$$

式中 I 为发射光谱在 550—750 nm 区间中的积分强度, K 在同种晶体结构的相同激发条件下为常数; Q 为激活剂离子间电多极-电多极相互作用的类型, $Q = 6, 8, 10$, 分别代表电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极之间的相互作用. 图6为 (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ 的发光亮度与掺杂浓度的关系, $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 在 $x = 0.2$ 后呈线性依赖关系, 斜率为 -1.675, 即 $Q = 5.025$. 该值接近 6, 因此, 在 (Gd_{1-x}Eu_x)₆TeO₁₂ 中, Eu³⁺ 产生浓度淬灭是由电偶极-电偶极相互作用造成的.

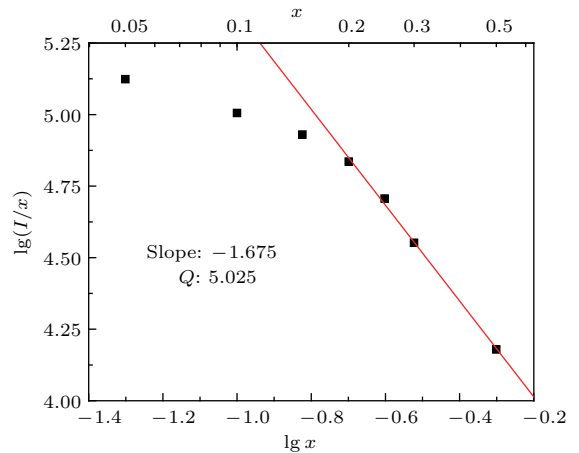


图6 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系

Fig. 6. Relationship between $\lg(I/x)$ and $\lg x$.

3.4 工作温度对 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6\text{TeO}_{12}$ 荧光粉发光性能的影响

在白光LED的实际使用中,一般在连续发光半小时左右后,整个LED芯片的温度可以升高到100—200 °C,致使荧光粉产生温度淬灭效应^[21].图7为 $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6\text{TeO}_{12}$ 在不同温度下的发射光谱.随着温度升高,样品发光强度逐渐下降.当温度升高到423 K时,样品发光强度和室温下的发光强度相比降低约30%.

研究表明发光强度 I 随温度的变化满足^[22,23]

$$I(T) = I_0 \{1 + A \exp[-E/(kT)]\}^{-1}, \quad (3)$$

式中 A 为常数, E 为热淬灭过程的激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度.以 $1/(kT)$ 为横坐标, $\ln[I_0/I(T) - 1]$ 为纵坐标作图,如图7中插图所示,可以得到 $E = 0.1796$ eV.

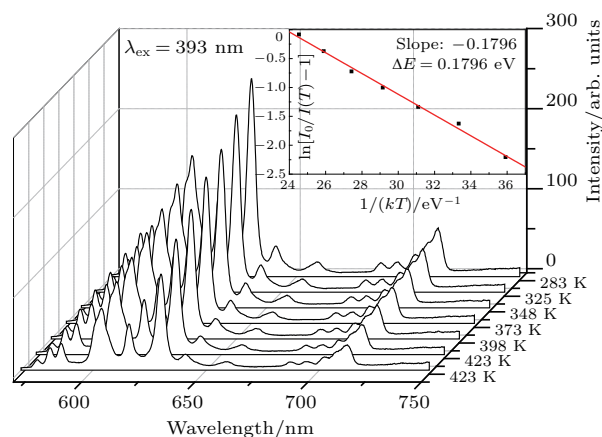


图7 不同工作温度下 $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6\text{TeO}_{12}$ 的发射光谱 (插图为 $\ln[I_0/I(T) - 1]$ 和 $1/(kT)$ 之间的关系)

Fig. 7. Emission spectra of $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6\text{TeO}_{12}$ at different temperatures (the inset shows the relationship between $\ln[I_0/I(T) - 1]$ and $1/(kT)$).

3.5 共掺 Mo^{6+} 对 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6\text{TeO}_{12}$ 荧光粉发光性能的影响

由图8可以看出,在393 nm光激发下共掺 Mo^{6+} 对发射光谱的峰型、峰位、强度的影响不大.图9为 $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 在632 nm波长监测下的激发光谱,主要由 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Te}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 的宽带CTS以及 Eu^{3+} 的4f-4f跃迁激发峰组成.随着 Mo^{6+} 掺杂量 y 的增加,位于273 nm的 $\text{Te}^{6+}-\text{O}^{2-}$ CTS不断减弱,当 $y = 0.4$ 时,几乎完

全消失.伴随着 Te^{6+} 浓度降低 (y 增加),一方面依据朗伯-比尔定律 $\text{Te}^{6+}-\text{O}^{2-}$ CTS对光的吸收随 Te^{6+} 浓度降低而减弱,另一方面CTS向 Eu^{3+} 的能量传递速率随二者之间平均距离的增加而减小,这两方面都损害了 $\text{Te}^{6+}-\text{O}^{2-}$ CTS对 Eu^{3+} 发光的敏化,最终导致273 nm处CTS的降低.与此同时,位于400 nm左右的 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ CTS使得 Eu^{3+} 的近紫外激发带得到显著加宽,当 Mo^{6+} 的掺杂浓度为40%时, Eu^{3+} 的近紫外激发带最宽最强,效果最明显;当 Mo^{6+} 的掺杂浓度大于80%时,一方面会引起晶体结构由 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ ($P6_3$) 向 $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$ ($Fm\bar{3}n$) 的转变,另一方面过高的 $[\text{MoO}_6]$ 基团浓度导致浓度淬灭,发光强度反而急剧降低.LED芯片的发光光谱受到制备工艺、

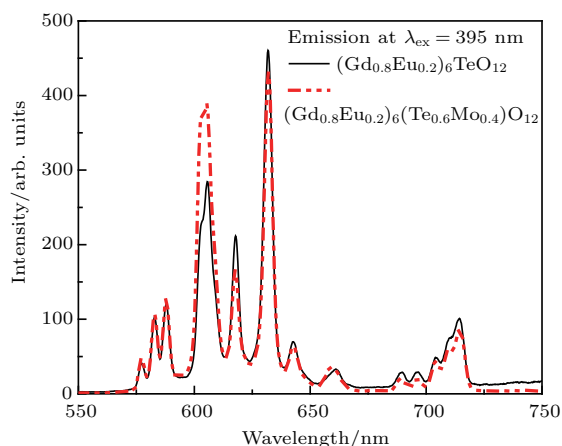


图8 (网刊彩色) $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{TeO}_{12}$ 和 $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{0.6}\text{Mo}_{0.4})\text{O}_{12}$ 的发射光谱

Fig. 8. (color online) Emission spectra of $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{TeO}_{12}$ and $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{0.6}\text{Mo}_{0.4})\text{O}_{12}$.

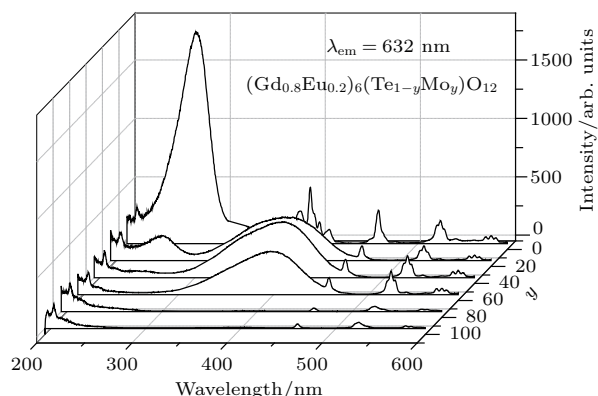


图9 $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 的激发光谱

Fig. 9. Excitation spectra of $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).

驱动电流、结温等因素影响, 很难精确控制. 单掺 Eu^{3+} 的样品激发带较窄, 易出现芯片发光波长偏离 Eu^{3+} 最佳激发区域的现象, 从而降低了发光效率. Mo^{6+} 的引入使得样品在近紫外波段的吸收带显著加宽, 有效提高了材料的激发效率.

4 结 论

采用高温固相法制备 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ 系列荧光粉, 采用 XRD, SEM, PL 等表征手段对粉体的结构、形貌和发光性能等进行了研究, 评估其作为白光 LED 用荧光粉的潜力.

XRD 结果表明, $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{0.6}\text{Mo}_{0.4})\text{O}_{12}$ 荧光粉具有单一晶相, Eu^{3+} 和 Mo^{6+} 分别作为激活剂和敏化剂进入 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ 晶格中. SEM 结果表明, 粉体颗粒结晶良好, 形貌较规则, 粒径为 $10\ \mu\text{m}$ 左右. 通过 Eu^{3+} 掺杂量对 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ 发光性能的影响, 得出 Eu^{3+} 离子的最佳掺杂浓度为 20%, 并证实了浓度淬灭是由电偶极-电偶极相互作用造成的. 通过分析荧光粉的发光热淬灭行为, 计算得到 Eu^{3+} 热淬灭过程中的激活能为 $0.1796\ \text{eV}$. 另外, 共掺 Eu^{3+} , Mo^{6+} 使得 $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ 红色荧光粉在近紫外波段的激发带显著加宽, 有效克服了 Eu^{3+} 的固有缺陷, 提高了材料的激发效率. 因此, 具有近紫外宽带激发特征的 $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{0.6}\text{Mo}_{0.4})\text{O}_{12}$ 荧光粉有望成为一种新型白光 LED 用红色荧光粉的候选材料.

参考文献

- [1] Pust P, Schmidt P J, Schnick W 2015 *Nat. Mater.* **14** 454
- [2] Mckittick J, Shea-Rohwer L E 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 1327
- [3] Ye S, Xiao F, Pan Y X, Ma Y Y, Zhang Q Y 2010 *Mater. Sci. Eng. R.* **71** 1
- [4] Smet P F, Parmentier A B, Poelman D 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** R37
- [5] Peng M Y, Yin X W, Tanner P A, Brik M G, Li P F 2015 *Chem. Mater.* **27** 2938
- [6] McKittrich J, Hannah M E, Piquette A, Han J K, Choi J I, Anc M, Galvez M, Lu-gauer H, Talbot J B, Mishra K C 2013 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** R3119
- [7] Liu W Q, Chao K F, Wu W J, Bao F Q, Zhou B Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 207801 (in Chinese) [刘文全, 朝克夫, 武文杰, 包富泉, 周炳卿 2016 物理学报 **65** 207801]
- [8] Xie R J, Hirosaki N 2007 *Sci. Technol. Adv. Mat.* **8** 588
- [9] Qin L, Wei D, Huang Y L, Sun I K, Yu Y M 2013 *J. Nanopart. Res.* **5** 1
- [10] Liu Y, Wang Y, Wang L, Yu S H 2014 *RSC Adv.* **4** 4754
- [11] Zhao C, Meng Q Y, Sun W J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 107803 (in Chinese) [赵聪, 孟庆裕, 孙文军 2015 物理学报 **64** 107803]
- [12] Dutta P S, Khanna A 2013 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** R3153
- [13] Li H Y, Yang H K, Moon B K, Jeong J H 2011 *Inorg. Chem.* **50** 12522
- [14] Li H Y, Yang H K, Moon B K, Choi B C, Jeong J H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 4531
- [15] Hao M R, Li G F, He W W 2013 *J. Chin. Ceram. Soc.* **12** 1730 (in Chinese) [郝敏如, 李桂芳, 贺文文 2013 硅酸盐学报 **12** 1730]
- [16] Sha R, Gao W, Liu Y P 2013 *Chinese Journal of Luminescence* **34** 1469 (in Chinese) [莎仁, 高娃, 刘叶平 2013 发光学报 **34** 1469]
- [17] Meng Q Y, Zhang Q, Li M, Liu L F, Qu X R, Wan W L, Sun J T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107804 (in Chinese) [孟庆裕, 张庆, 李明, 刘林峰, 曲秀荣, 万维龙, 孙江亭 2012 物理学报 **61** 107804]
- [18] Dou X H, Zhao W R, Song E H, Fang X B, Deng L L 2011 *Proceedings of 2011 China Functional Materials Technology and Industry Forum*, Chongqing, November 16–19, 2011 p463 (in Chinese) [豆喜华, 赵韦人, 宋恩海, 方夏冰, 邓玲玲 2011 中国功能材料科技与产业高层论坛, 重庆, 11月16–19日, 2011 p463]
- [19] Blasse G 1986 *J. Solid State Chem.* **62** 207
- [20] Zhang N M, Guo C F, Zheng J M, Su X Y, Zhao J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 3988
- [21] Chang Y C, Liang C H, Yan S A, Chang Y S 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3645
- [22] Baginskiy I, Liu R S 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** G29
- [23] Thangaraju D, Durirajan A, Balaji D, Babu S M, Hayakawa Y 2013 *J. Lumin.* **134** 244

Preparation and photoluminescent properties of near-UV broadband-excited red phosphor $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ for white-LEDs*

Lü Zhao-Cheng Li Ying Quan Gui-Ying Zheng Qing-Hua Zhou Wei-Wei Zhao Wang[†]

(School of Electronic Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)

(Received 28 November 2016; revised manuscript received 25 February 2017)

Abstract

Generally, the Eu^{3+} -activated red phosphors suffer narrow 4f-4f excitation lines ranging from near-UV to blue part of the spectrum, resulting in poor spectral overlapping with the emission spectrum of the pumping LED and low energy conversion efficiency. In this paper, the strategy of $\text{Te}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ mixing is adopted to enhance the excitation bandwidth of Eu^{3+} via the energy transfer from $\text{Mo}^{6+}\text{-O}^{2-}$ charge transfer state to Eu^{3+} , which is crucial for LED applications. A series of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ red phosphors are synthesized by the solid state method at 1200 °C. The crystal structure, morphology and luminescent properties are investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescent spectrum. The XRD patterns of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6(\text{Te}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_{12}$ ($x = 0.2, y = 0, 0.4$) match well with that of $\text{Gd}_6\text{TeO}_{12}$ (JCPDS No. 50-0269), but differ from that of $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$ (JCPDS No. 24-1085). The phosphor consists of irregular particles with an average size of 10 μm . Upon excitation at 393 nm, the $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6\text{TeO}_{12}$ phosphors emit red light corresponding to the intraconfigurational 4f-4f transitions of Eu^{3+} , and the color coordinates are calculated to be (0.647, 0.353). The ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ electron-dipole transition dominates the emission spectrum, which reveals that Eu^{3+} occupies a crystallographic site without an inversion center. Moreover, this transition gives rise to three distinguishable emission lines situated at 605, 618, and 632 nm, respectively. This unusual spectral splitting is supposed to originate from the strong interaction exerted by the crystal field of host on the 4f electrons. The optimum doping content of Eu^{3+} in $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_6\text{TeO}_{12}$ phosphor is 20% (mole fraction), the critical distance for energy transfer is 0.75 nm, and the concentration quenching is confirmed to be induced by the dipole-dipole interaction from the linear relationship between $\lg(I/x)$ and $\lg x$ (I represents the luminescence intensity, and x represents the doping concentration of Eu^{3+}). As the temperature increases, the emission intensity decreases gradually due to thermal quenching. The integrated emission intensity at 423 K is 70% of the initial value at ambient temperature. The thermal activation energy is determined to be 0.1796 eV from the temperature dependence of luminescence intensities. The partial substitution of Te^{6+} by Mo^{6+} does not change the emission position nor intensity significantly, but promotes the excitation bandwidth and conversion efficiency remarkably. Compared with $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6\text{TeO}_{12}$, the composition-optimized $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{0.6}\text{Mo}_{0.4})\text{O}_{12}$ presents a relatively flat excitation spectrum in the near-UV region. It also provides more intense emission since $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6\text{MoO}_{12}$ undergoes the strong concentration quenching arising from the high density of $[\text{MoO}_6]$ groups. In conclusion, the results indicate that $(\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_6(\text{Te}_{0.6}\text{Mo}_{0.4})\text{O}_{12}$ can serve as a broadband-excited red phosphor for near-UV-based white LEDs.

Keywords: LED, tellurate, solid state method, red phosphor

PACS: 78.20.-e, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.66.117801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61205213, 21201071), the Natural Science Foundation of Anhui Province (Grant No. 1708085QE91), the Natural Science Foundation of Higher Education of Anhui Province (Grant No. KJ2016A673), the Youth Talent Support Program of Anhui Province (Grant Nos. gxyqZD2016259, gxyqZD2016260), the Innovative Team Building Project of Huainan (Grant No. 2016A24), and the Scientific Research Foundation of Huainan Normal University (Grant Nos. 2014xj57, 2014xj09zd, 2015xj11zd).

[†] Corresponding author. E-mail: wzhao@hnnu.edu.cn