

硼酸对亚微米级 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 绿色荧光粉的制备及发光性能的影响*

刘元红 庄卫东[†] 高文贵 胡运生 何 涛 何华强

(北京有色金属研究总院稀土材料国家工程研究中心, 有研稀土新材料股份有限公司, 北京 100088)

(2010 年 1 月 8 日收到; 2010 年 3 月 22 日收到修改稿)

采用凝胶-燃烧法合成了 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 绿色 LED 用荧光粉, 用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、荧光光谱仪等对合成产物进行了分析和表征. 结果表明: 通过添加 H_3BO_3 做助熔剂, 制得的荧光粉晶相纯正, 颗粒形貌均呈现为较规则的类球形, 而且所得荧光粉的粒径均小于 $1\ \mu\text{m}$. 发射光谱呈现为一宽带, 发射主峰位于 $505\ \text{nm}$, 该宽峰对应于 Ce^{3+} 离子的 $5d^2F_{5/2}$ 及 $5d^2F_{7/2}$ 能级跃迁. Ce^{3+} 的最佳掺杂浓度为 $x=0.1$. $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的热稳定及相对发光强相对于 YAG:Ce 有明显改善.

关键词: 白光 LED, 荧光粉, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 发光

PACC: 7855

1. 引 言

1993 年日本 Nichia 公司^[1] 超高亮度的蓝(绿)光 GaInN ($\lambda_{\text{em}} = 450\ \text{nm}$) 发光二极管 (LED) 的成功开发, 成为白光 LED 诞生的标志. 短短几年的时间, 白光 LED 的光通、光效和成本价格已取得了举世瞩目的成就^[2, 3]. 白光 LED 相对于传统的白炽灯、荧光灯具有节能(低电压、低电流启动)、环保(无汞, 无热辐射)和长寿命(100 kh, 光衰为初始的 50%) 等优点. 因此 LED 将作为本世纪新的主要照明光源, 拥有着庞大的未来照明市场, 受到广泛关注^[4-6], 当前白光 LED 主要是利用 LED 的发射光去激发荧光粉而实现白光发射, 其中主要以蓝光 LED 配合黄色荧光粉 (YAG:Ce) 为主流产品^[7, 8]. 然而这种白光 LED 的实现方式的发射光谱中红色成分相对较少, 红色成分的缺少使其难以制作高显色指数, 低色温白光 LED.

基于以上两个不足, 三菱化学目前提出一种新型石榴石相硅酸盐荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ^[9-11], 兼备了硅酸盐荧光粉光色可调幅度较大的特性和 YAG 这种晶体场结构与 Ce^{3+} 发光所展现的良好匹

配性. 本课题组已用凝胶燃烧法合成了该荧光粉, 与高温固相法相比该方法所得的样品粒径小, 发光强度高^[12], 然而颗粒形貌尚需要进一步改善. 本文对通过添加 H_3BO_3 做助熔剂使其形貌得到了明显的改善, 并对该荧光粉的物相结构, 发光性质进行了研究.

2. 实 验

主要原料是: 正硅酸乙酯 (TEOS), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Sc_2O_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 , 尿素, 无水乙醇.

具体制备方法: 首先将 Sc_2O_3 溶于浓硝酸, 制成 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 然后在氧化铝坩埚内加入一定体积的共溶剂无水乙醇, 按目标产物的化学计量比准确量取一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 以及正硅酸乙酯 (TEOS), 最后加入燃烧剂尿素和助熔剂 H_3BO_3 , 充分搅拌使各反应物完全溶解并混合均匀, 在 65°C 烘箱内加热蒸发, 直至形成凝胶. 将此凝胶在烘箱中于 85°C 下干燥, 形成干凝胶. 然后将盛有干凝胶的坩埚置于马弗炉中, 在 700°C 下起火点燃, 干凝胶剧烈自燃, 同时有大量气体放出, 整个过程持续约 2 min, 充分燃烧后, 将样品冷却至室温, 得到

* 国家科技部(批准号:2006CB601104, 2006AA03A133)和工信部(半导体照明器件研发及产业化)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wdzhuang@126.com

蓬松的呈海绵态的前驱物,然后将前驱物研细,在 1100°C 还原处理 2 h 后,将所得产物用热的稀硝酸浸泡一定时间后,用蒸馏水洗至中性,过滤,烘干,即得目标产物,样品呈浅黄绿色。

用 Bruker D8 型全自动 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 测定样品的物相结构,测试条件为: $25^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$, 电压 40 kV, 电流 40 mA; 用 JEOL-JSM 6335F 型 SEM 扫描电镜观察样品的形貌; 用 FLS920P 荧光光谱仪测定样品的激发和发射光谱,测试条件: 室温; 交流稳压电源, 220 V, 50 Hz; 狭缝为 0.5 nm, 步长 1.0 nm; 把样粉填满样品槽压实,进行测试,每组数据测试 3 次,各次之间峰值波长的差值不超过 ± 1 nm。

3. 结果与讨论

3.1. 物相结构分析

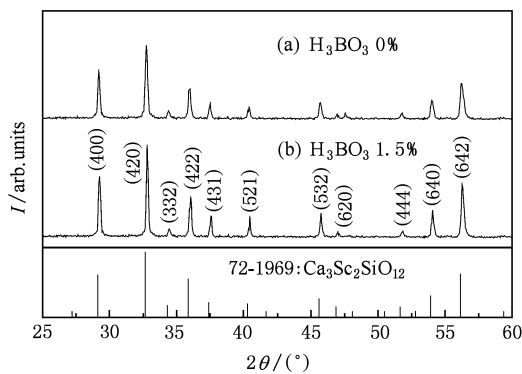


图1 不同 H_3BO_3 用量 1100°C 还原处理下 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的 XRD 图谱

不同 H_3BO_3 用量 1100°C 还原处理下所得样品的 X 射线粉末衍射图如图 1 所示,从中可以看出,所得样品的 X 射线衍射数据与 JCPDS 标准衍射卡片 (卡片号: 72-1969) 基本一致,说明所得样品 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的晶体结构与 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 相同属于立方晶系,具有 $1a3d$ 空间群. 所得样品的衍射峰与卡片上的衍射峰相比,略向大角度方向移动. 这是由于还原气氛所产生的氧缺陷,使得样品的晶胞参数变小^[13]. 由布拉格方程

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta_i} \times \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (1)$$

可知,晶胞参数减小致使衍射峰的大角度移动. 从图 1 中还可以看出,加入 H_3BO_3 后衍射峰变得尖锐,衍射强度加强,说明合成产物的结晶性变得更好。

3.2. 形貌粒度分析

图 2 为所得 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 样品的 SEM 照片,其中在 (b) 的合成中添加了助熔剂 H_3BO_3 . 从中可以看出,样品颗粒的形貌为类球形,分散性较好,尺寸均小于 $1 \mu\text{m}$. 通过添加助熔剂,颗粒的形貌与前期未添加 H_3BO_3 的产品相比,得到了明显的改善. 这是由于在干凝胶的燃烧过程中产生的大量气体有效阻碍了颗粒之间的团聚,助熔剂的加入有利于降低晶粒结晶成核的温度,进而使晶粒的形貌得到改善^[12]. 使用助熔剂 H_3BO_3 所得到的亚微米级,类球形的荧光粉更有利于白光 LED 封装过程中荧光粉的涂敷。

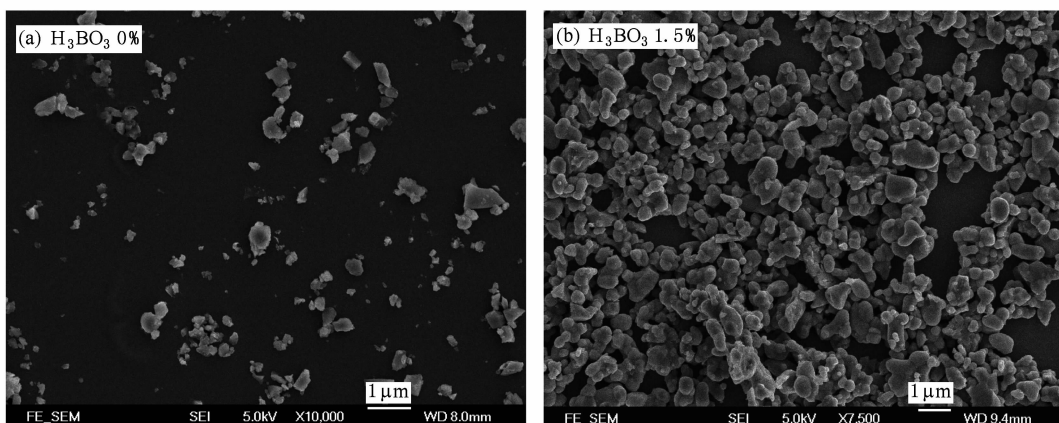


图2 不同 H_3BO_3 用量 1100°C 还原处理下 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 样品的 SEM 照片

3.3. $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的发光性质

3.3.1. $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的发射光谱

不同 H_3BO_3 用量下 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的发射光谱如图 3 所示. 由图 3 可见, 在 450 nm 激发下, $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的发射光谱呈现为 470—650 nm 的宽带, 发射主峰位于 505 nm. Ce^{3+} 离子的电子组态是 $[\text{Xe}]4f^1$, 由于 4f 电子的自旋方向不同, 故可以形成两个能级, 即 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$. 发射光谱中的宽峰发射是由 Ce^{3+} 离子的 $5d-^2F_{5/2}$ 及 $5d-^2F_{7/2}$ 能级跃迁产生. 从图 3 中还可看出, 加入 H_3BO_3 使得 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的相对发光强度逐渐增强, 在 H_3BO_3 的含量为 1.5% 时相对发光强度达到最大, 进一步增加 H_3BO_3 的用量, 相对发光强度反而降低. 相对于未使用 H_3BO_3 的产品, 使用 H_3BO_3 后所得的荧光粉其相对发光强度有明显改善, 这是由于 H_3BO_3 的加入使得 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的结晶度得到明显的改善 (见图 1, 2), 从而使其发光得到增强.

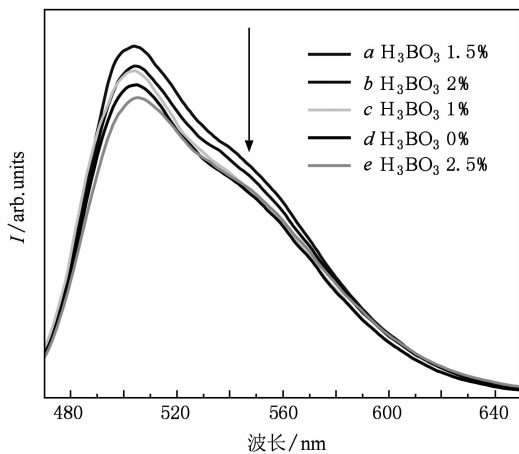


图 3 不同 H_3BO_3 用量下 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 样品的发射光谱

3.3.2. $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的 Ce^{3+} 掺杂浓度实验

使用 H_3BO_3 做助熔剂, 不同 Ce^{3+} 掺杂浓度下 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉位于 505 nm 的主峰发射的相对发光强度如图 4 所示. 从图中可见, Ce^{3+} 的掺杂浓度对主发射峰的相对发光强度有很大的影响, 随着 Ce^{3+} 的掺杂浓度从 $x=0.05$ 增加到 $x=0.1$, 随着晶体中的发光中心增多, 发射峰的相对发光强度逐渐增强, 当 Ce^{3+} 的掺杂浓度为 $x=0.1$ 时样品的主发射峰的相对发光强度达到最大, 此后 Ce^{3+} 的浓度进一步升高, 由于产生 Ce^{3+} 同核离子间的浓度猝灭, 样品的主峰发射的相对发光强度反而降低. 因

此可以确定激活剂离子 Ce^{3+} 的最佳掺杂浓度是 $x=0.1$. 最佳掺杂浓度下, 所得样品 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 与商用 YAG:Ce (有研稀土新材料股份有限公司 Grirem GP-0754) 的发射光谱如图 4 中的插图所示. 从图中可以看出, $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的相对发光强度与 YAG:Ce 相比有明显的提高.

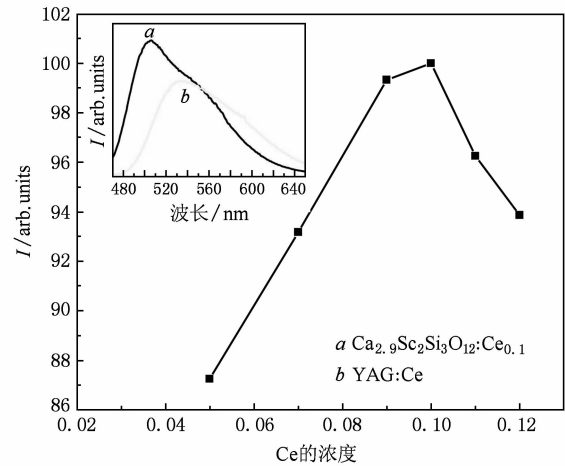


图 4 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ 的相对发光强度 (505 nm) 随 Ce 浓度的变化关系

3.3.3. $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的热稳定性

白光 LED 的封装以及使用会在一定的温度下进行, 因此要求荧光粉具有良好的温度特性. 图 5 是 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 荧光粉在不同温度下发光强度变化. 选择 YAG:Ce (有研稀土新材料股份有限公司 Grirem GP-0754) 作为参比对象, 实验中, 两种荧光粉分别被加热到不同的温度, 然后测试它们的发光强度. 如图 5 所示, 随着温度的增加, 两种荧光粉的发光强度都逐渐下降, 当温度达到 150℃ 的时候, $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 荧光粉的发光强度大约是室温

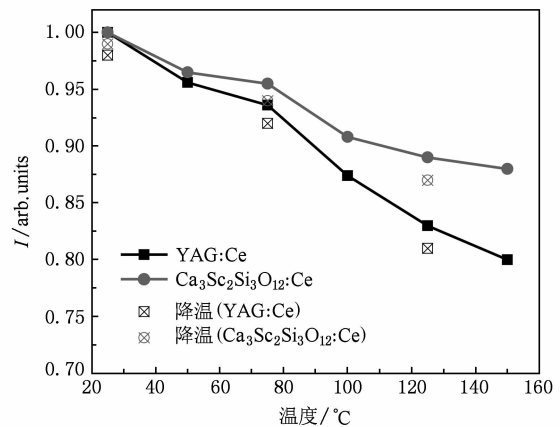


图 5 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 和 YAG:Ce 荧光粉的温度特性比较

时的 88%, 而 YAG:Ce 荧光粉的发光强度则只有室温时的 80%. 并且通过考察降温过程中 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉发光性质, 测试结果显示该荧光粉的发光具有良好的可回复性. 由此可知, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉的温度特性要优于 YAG:Ce 荧光粉.

不同温度下 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的发射光谱如图 6 所示, 从图中可以看出随着温度升高, 样品的相对发光强度逐渐减低, 且发射波长逐渐向长波方向发生移动, 从 505 nm 移动到 511 nm, 此现象的机理可以用公式表示为

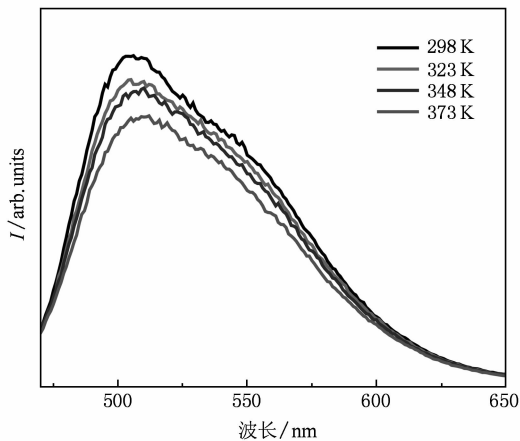


图 6 不同测试温度下 $\text{Ca}_{2.9}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 的发射光谱

$$E(T) = E_0 - \frac{aT^2}{T + b}, \quad (1)$$

其中 $E(T)$ 为在 T 温度时基态与激发态之能量差, E_0 为在 0 K 时基态与激发态之能量差, a 和 b 为常数. 由此公式得知当温度升高时, 激发态的能量 $E(T)$ 逐渐降低, 基态与激发态之能量差变小, 发射光谱的能量降低, 即产生红位移现象.

4. 结 论

1. 使用凝胶-燃烧法合成了 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 该方法反应时间短, 反应温度低. 通过添加助熔剂 H_3BO_3 所得到的荧光粉晶相纯正, 粒径小于 $1 \mu\text{m}$, 形貌规则, 大多呈现为类球形的颗粒, 有利于白光 LED 封装过程中荧光粉的涂敷.

2. 该荧光粉的发射光谱中位于 505 nm 的宽峰发射是由 Ce^{3+} 离子的 $5d-^2F_{5/2}$ 及 $5d-^2F_{7/2}$ 能级跃迁产生. $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的相对发光强度受 Ce^{3+} 的掺杂浓度影响较大, 在 $x=0.1$ 时相对发光强度达到最大, Ce^{3+} 的浓度过大会产生浓度猝灭, 发光强度反而降低.

3. 本文得到的 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光粉的热稳定性以及相对发光强度均明显优于商用 YAG:Ce (有研稀土新材料股份有限公司 Girem GP-0754).

- [1] NaKamura S, MuKai T 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 1687
- [2] Hu X S, Zhuang W D, Ye X Y, Gao W G, Huang X W 2008 *Adv. Mater. Ind.* **5** 50 (in Chinese) [胡运生、庄卫东、叶信宇、高文贵、黄小卫 2008 新材料产业 **5** 50]
- [3] Su Q, Wu H, Pan Y X, Xu J, Guo C F, Zhang X M, Zhang J H, Wang J, Zhang M 2005 *J. Rare Earth* **23** 513
- [4] Piao X Q, Horikawa T, Hanzawa H, Machida K 2006 *Chemistry Letters* **35** 334
- [5] Wei X D, Cai L Y, Lu F C, Chen X L, Chen X Y, Liu Q L 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3555
- [6] Schlotter P, Baur J, Hielscher C, Kunzer M, Obloh H, Schmidt R, Schneider J 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **59** 390
- [7] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xing Z J, Xu X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰、王利伟、余泉茂、熊志军、徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
- [8] Zhang S S, Zhuang W D, Zhao C L, He H Q, Huang X W 2004 *J. Rare Earth* **1** 129
- [9] Shimomura Y, Kijima N 2007 *U. S. Patent* 007189340 B2
- [10] Shimomura Y, Honma T, Shigeiwa M, Akai T, Okamoto K 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** 35
- [11] Shimomura Y, Kurushima T, Shigeiwa M, Kijima N 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** 45
- [12] Liu Y H, Hao J H, Zhuang W D, Hu Y S 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 245102
- [13] Liu Y H, Zhuang W D, Hu Y S, Gao W G *J. Rare Earths* **28** 181

Effect of H_3BO_3 on preparation and luminescence properties of submicron green-emitting $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphor*

Liu Yuan-Hong Zhuang Wei-Dong[†] Gao Wen-Gui Hu Yun-Sheng He Tao He Hua-Qiang

(National Engineering Research Center for Rare Earth Materials General Research Institute for Nonferrous Metals,
and Girem Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 100088, China)

(Received 8 January 2010; revised manuscript received 22 March 2010)

Abstract

Green-emitting $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for white LED are successfully synthesized by a gel-combustion method. The as-synthesized phosphors are investigated by XRD, SEM, and fluorescence spectrophotometer. The results indicate that the crystal structure of the phosphor is pure. The particle morphology of the sample is basically spherical in shape. The particle size is smaller than $1\mu\text{m}$. The emission spectrum shows a broad band emission, and the main emission peak locates at 505 nm. Bright green-emission broadening is attributed to the characteristic emissions $5d - {}^2F_{5/2}$ and $5d - {}^2F_{7/2}$ transitions of Ce^{3+} . The optimal doping concentration of Ce in $\text{Ca}_{3-x}\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ is $x = 0.1$. The thermal stability and the luminescence intensity of the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ are significantly improved compare with those of YAG:Ce.

Keywords: white LED, phosphor, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, luminescence

PACC: 7855

* Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2006CB601104, 2006AA03A1334), the Ministry of Industry and Information Technology (R and D and Industrialization of the Semiconductor Lighting Device).

[†] Corresponding author. E-mail: wdzhuang@126.com