

Cd_xZn_{1-x}O:Eu³⁺ 荧光粉的制备及其发光性质

楚广生^{1,2}, 张家骅^{1*}, 陈力¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033

2 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用高温固相法在 1 100 °C 下合成了 Eu³⁺ 掺杂的 Cd_xZn_{1-x}O 发光材料。采用 X 射线衍射对所合成样品的结构进行了表征。分析了不同浓度 Cd²⁺ 的掺杂对于样品发光及激发峰位置的影响。通过对荧光光谱的测试, 表明 Cd²⁺ 的引入使得体系的禁带宽度变窄, 并且通过 Cd²⁺ 掺杂浓度的变化, 可以对样品的激发光谱峰值在 380~410 nm 进行调制, 样品的发光以 520 nm 处的宽带发射为主, 并没有明显的 Eu³⁺ 的特征发射, 表明基质与 Eu³⁺ 之间的能量传递并不有效。在加入 Li⁺ 作为电荷补偿剂之后, 出现了来自 Eu³⁺ 的特征发射, 相应的发射光谱的发射主峰位于 609 nm。样品 380~410 nm 的激发峰范围覆盖了紫外 LED 芯片的输出波长。因此, 这种荧光粉是一种可能应用在白光 LED 上的红色荧光粉材料。

关键词: Cd_xZn_{1-x}O:Eu³⁺; 稀土; 白光 LED; 荧光粉

中图分类号: O482 331

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引言

自从 1997 年, 第一支白光 LED 问世以来, 由于它的寿命长、节能、绿色环保等显著优点得到了越来越广泛的重视与研究, 应用前景十分广阔^[1]。

目前, 随着近紫外 (nUV ~ 400 nm) LED 技术的成熟, nUV LED 激发三基色荧光粉而产生白光的方案将会更加引人注目。由于与 nUV 管芯匹配的荧光粉缺乏, 探索这类发光材料具有重要的应用意义。

近年来 ZnO 掺杂稀土离子的多晶材料在基础研究和实际应用领域都得到了极大的关注。ZnO 是一种重要的半导体发光材料, 它是宽禁带的半导体材料, 其直接带隙为 3.3 eV, 激子结合能为 60 meV^[2,3]。ZnO 对紫外光的吸收率极强, 其物理性质和化学性质非常稳定, 能够适应各种气氛环境。CdO 的禁带宽度仅为 2.3 eV, 在 ZnO 基质中掺杂 7% 的 Cd²⁺ 可以使 Cd_xZn_{1-x}O 体系的禁带宽度降至 2.9 eV^[4]。相应的其激发峰值也从 380 nm 移到 400 nm 左右, 这与 400 nm 的近紫外 LED 芯片相匹配。由于三基色荧光粉中的红

色荧光粉在调制白光的色温及改善其显色性等方面起着重要作用^[5], 因此本文探讨了一种新型的近紫外 LED 激发的红色荧光粉。用 ZnO 作为基质材料, 掺杂 Eu³⁺ 作为激活剂, 研究了掺杂不同浓度的 Cd²⁺ 对于材料激发谱的影响, 以及电荷补偿剂 Li⁺ 的掺杂对于样品发光的影响。

2 实验

采用高温固相法合成 Cd_xZn_{1-x}O:Eu³⁺ 荧光粉。以氧化锌 (ZnO)、氧化镉 (CdO)、氧化铕 (Eu₂O₃) 为起始原料, 按照化学计量比分别称取氧化锌、氧化镉 (共 0.03 mol)、氧化铕 (0.000 3 mol), 混匀, 在玛瑙研钵中充分研磨后装入坩锅中, 在 1 100 °C 空气气氛下灼烧 3 h 得到所需样品。

采用 Hitachi F-4500 荧光光谱仪进行样品的激发和发射光谱的测试。

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 图

图 1 为样品的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 从图中

收稿日期: 2008-03-25; 修订日期: 2008-05-24

基金项目: 国家自然科学基金 (10504031, 10574128); 国家“973”课题 (2006CB601104); 国家“863”课题 (2006AA03A138) 资助项目

作者简介: 楚广生 (1980-), 男, 吉林人, 主要从事半导体发光材料的研究。

E-mail: chugsl982@163.com, Tel: (0431) 86176566

*: 通讯联系人; E-mail: zjiahua@public.cc.jl.cn, Tel: (0431) 86176317

可以看出,所合成的样品为单一的 ZnO 物相,并未出现 CdO、Eu₂O₃ 的杂相峰。由此表明,少量掺杂 Cd²⁺、Eu³⁺,并没有改变 ZnO 的晶格结构。掺杂的离子占据 ZnO 中的 Zn 位或间隙位。

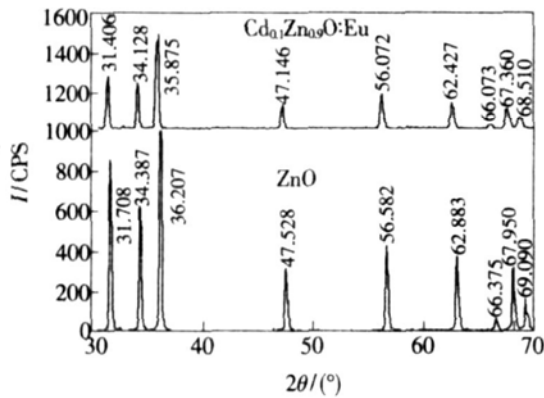


图 1 Cd_{0.1}Zn_{0.9}O:Eu 样品的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of Cd_{0.1}Zn_{0.9}O:Eu samples

Cd²⁺ 掺杂浓度为 10% 时的 XRD 衍射峰与纯 ZnO 相比,向小角度发生了移动。这是由于金属镉离子 (Cd²⁺) 的半径 (0.097 nm) 比金属锌离子 (Zn²⁺) 的半径 (0.074 nm) 大,当镉离子占据锌离子格位时,使各面空间距离增大引起的。

3.2 Cd_xZn_{1-x}O:Eu 的发光性质

室温下以 Eu³⁺ 的 ⁵D₀-⁷F₂ 跃迁 (609 nm) 为监测波长,测定了不同浓度 Cd²⁺ 掺杂的样品激发光谱,如图 2 所示。从图中可以看出,纯 ZnO 的激发主峰位于 380 nm 处,随着 Cd²⁺ 掺杂浓度增加到 5%, 10% 和 20%,其相应的激发主峰位置分别红移到了 387, 397, 411 nm,说明随着 Cd²⁺ 掺杂浓度的增加,体系的禁带宽度逐渐变窄。

样品的激发光谱中,在 250 nm 附近出现了一个宽的激发带,这主要来源于 O²⁻-Eu³⁺ 的电荷迁

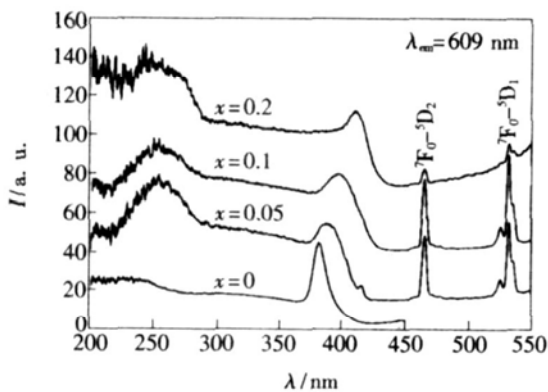


图 2 不同浓度 Cd²⁺ 掺杂 Cd_xZn_{1-x}O:Eu 样品的激发光谱

Fig 2 Excitation spectra of Cd_xZn_{1-x}O:Eu with different concentration of Cd²⁺.

移带吸收。而其他的激发峰对应于 Eu³⁺ 的 f-f 跃迁吸收峰,而最强的激发峰值 387, 397, 411 nm 对应于基质的带边吸收。466 nm 处的激发峰对应于 Eu³⁺ 的 ⁷F₀-⁵D₂ 的跃迁吸收,533 nm 处的激发峰对应于 Eu³⁺ 的 ⁷F₀-⁵D₁ 的跃迁吸收。

图 3 是不同浓度 Cd²⁺ 掺杂的 Cd_xZn_{1-x}O:Eu 样品的发射光谱,其激发波长分别为 381, 387, 398, 410 nm。从图中可以看出,样品的发射光谱中主要是来自于基质的宽带发射,且由于 Cd²⁺ 的掺杂,其发射峰从 500 nm 红移到了 520 nm 左右。发射光谱中并没有发现 Eu³⁺ 的特征发射,这表明基质与 Eu³⁺ 之间的能量传递并不有效。

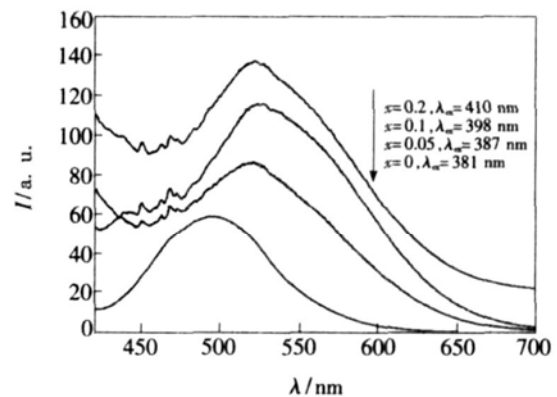


图 3 不同浓度 Cd²⁺ 掺杂 Cd_xZn_{1-x}O:Eu 样品的发射光谱

Fig 3 Emission spectra of Cd_xZn_{1-x}O:Eu with different concentration of Cd²⁺.

以 Eu³⁺ 的 ⁷F₀-⁵D₂ (466 nm) 的跃迁吸收为激发波长,得到样品在此波长激发下的发射光谱,如图 4 所示。

在样品的发射光谱中,以 Eu³⁺ 在 609 nm 处的红色发光为主,它归属于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀-⁷F₂ 的跃迁

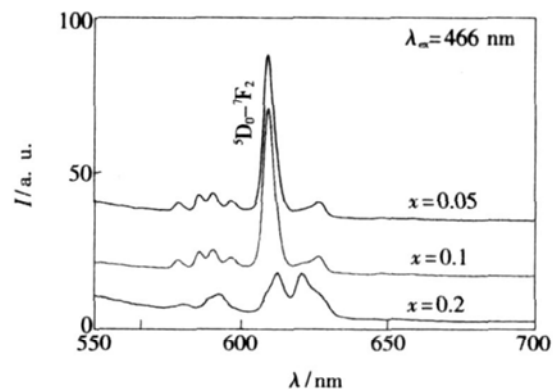


图 4 不同浓度 Cd²⁺ 掺杂 Cd_xZn_{1-x}O:Eu 样品在 466 nm 激发下的发射光谱

Fig 4 Emission spectra of Cd_xZn_{1-x}O:Eu with different concentration of Cd²⁺ excited by 466 nm.

发射。众所周知, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 的发射是电偶极跃迁, 该跃迁遵循 $|\Delta J| = 2$ $|\Delta L| \leq 2$ 的选择定则, 在镧系离子光谱中称为“超灵敏跃迁”; $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 跃迁是磁偶极跃迁。当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的格位时, 将以允许的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ (约 590 nm) 的磁偶极跃迁为主, 当 Eu^{3+} 处于无反演中心的格位时, 常以 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ (约 609 nm) 的电偶极跃迁发射红光为主^[6], 根据 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 与 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁的强度比可以知道 Eu^{3+} 在 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 基质中处于非反演对称中心格位。

为了产生基质向 Eu^{3+} 的能量传递, 在材料制备时引入 Li^+ , 希望起到电荷补偿作用, 增强稀土离子与基质的相互作用。

3.3 Li^+ 离子对 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}$ 发光性能的影响

在合成 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}$ 样品时, Eu^{3+} 离子取代 Zn^{2+} 离子, 由于电价不匹配, 需要进行电荷补偿。在样品中掺杂 Li^+ 离子作为电荷补偿剂可以提高样品的发光强度, 图 5 为在 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度为 1%, Cd^{2+} 离子浓度分别为 5%, 10%, 20%, 共掺杂 Li^+ 离子浓度为 3% 时, 所得到的样品的发射光谱。

对比图 3 可以看出, 没有 Li^+ 离子掺杂的样品, 其发射光谱中只有基质的宽带发射, 并没有出现来自于 Eu^{3+} 离子的特征发射。在样品中掺杂 Li^+ 离子作为电荷补偿剂后, 出现了来自 Eu^{3+} 离子的特征发射, 其中以 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 的红光发射为主,

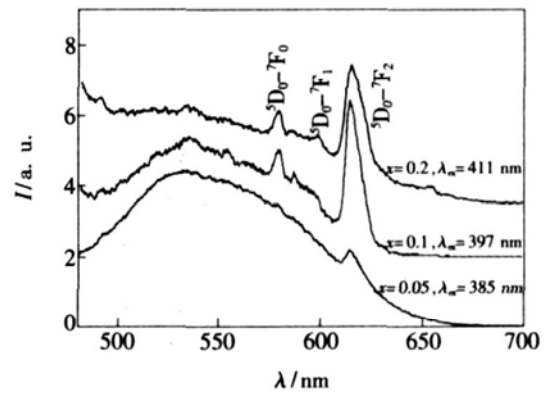


图 5 掺杂 Li^+ 的 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}$ 的发射光谱

Fig 5 Emission spectra of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$.

这是因为 Li^+ 离子的半径特别小, 容易进入到基质的晶格中去, 增加 Eu^{3+} 在基质中的溶解性和起到电荷补偿作用, 增强了基质与 Eu^{3+} 离子之间的能量传递, 使得 Eu^{3+} 的发光强度增强。

4 结 论

采用高温固相法合成了 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料。研究了掺杂不同浓度的 Cd^{2+} 对于样品发光的影响。结果表明, 共掺 Cd^{2+} 后, 样品的激发带向长波方向发生红移, 从 ZnO 的 380 nm 移到 411 nm 左右。在样品中掺杂 Li^+ 作为电荷补偿剂后, 发现样品的发光以 609 nm 的红色发光为主, 这归属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 的发射, 这表明 Eu^{3+} 在 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 中处于无反演对称的格位上。因此, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ 可望成为近紫外激发红光荧光体。

参 考 文 献:

- [1] Zhang Guoyou, Zhao Xiaoxia, Meng Qingyu, et al. Preparation and properties of red emitting phosphor $\text{Gd}_2\text{Mg}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ for white LEDs [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2007, **28**(1): 57-61 (in Chinese).
- [2] Chen P, Meng J, Guo L. Oriented growth and luminescence of $\text{ZnO}:\text{Eu}$ film prepared by sol-gel process [J]. *J. Lum in.*, 2007, **122-123**: 168-171.
- [3] Veaceslav U, Emil R, Victor Z, et al. Photoluminescence of Eu doped ZnO structures [J]. *SPIE*, 2005, **5822**: 148-154.
- [4] Özgür Ü, Aliyov Ya I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl Phys.*, 2005, **98**(4): 041301-1-103.
- [5] Wu Huaq, Pan Yuexia, Guo Chongfeng, et al. Fabrication and properties of rare earth phosphors and their applications in white-light LEDs [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(2): 201-205 (in Chinese).
- [6] Yu Xibin, Yang Liangzhun, Yang Shiping, et al. Synthesis and luminescence of $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphor by long wavelength UV excitation [J]. *J. Chin. Rare Earth Society* (中国稀土学报), 2005, **23**(5): 534-535 (in Chinese).
- [7] Yu Likun, Cao Lin, Yang Dianfan, et al. Luminescent properties of $\text{CaSrD}_3:\text{Eu}$ [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (中国陶瓷), 2003, **31**(9): 900-901 (in Chinese).

Synthesis and Luminescent Properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor

CHU Guang-sheng^{1,2}, ZHANG Jia-hua¹, CHEN Li¹

(1 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics

Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China;

2 Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract Nowadays, along with the maturity of the nUV technology, the project that nUV LED excite tricolor phosphor to make white light will be more noticeable. For the lack of phosphors matching the nUV LED chip, it is important significantly to explore this kind of phosphor. So, a new-style red phosphor excited by nUV LED is discussed in this paper.

Since the band-gap of CdO (2.3 eV) is smaller than that of ZnO (3.3 eV), the band-gap of the material with Zn^{2+} as host can be narrowed by doping Cd^{2+} . And by codoping Eu^{3+} and Li^+ , the red-light phosphor $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ is produced. Eu^{3+} -doped $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ phosphor was prepared by solid-state method at 1100 °C in atmosphere. The effect of Cd^{2+} doping on the luminescence and the excitation spectra of this phosphor has been analyzed.

The XRD pattern of the sample shows that the phase of the sample is the simple ZnO phase; the doped ions lock-in Zn site or interstitial site. For the ion radius of Cd^{2+} (0.097 nm) is larger than that of Zn^{2+} (0.074 nm), when Cd^{2+} take place of the lattice of Zn^{2+} , the lattice parameter is expanded. So the XRD peaks of Cd-doped ZnO shift to small angles compared with that of pure ZnO.

The excitation spectra for 609 nm emission of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}$ is measured at room temperature. The addition of the Cd^{2+} narrow the band-gap of the system, and by changing the concentration of Cd^{2+} , the peak of

Li^+ was co-doped as charge compensator.

The emission of Eu^{3+} is detected in the emission spectra of the sample adulterating Li^+ as charge compensator. The main peak of the emission spectra locates at 609 nm. It belongs to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} . For the ion radius of Li^+ is very small, it's easy to enter into the crystal lattice of the host. The dopant enhances the energy-transfer between the host and Eu^{3+} and also enhances the luminescence intensity.

The excitation range of the sample from 380 nm to 410 nm covers the emission wavelength of the ultraviolet LED chip. The intensity of emission was enhanced when Li^+ is introduced into the system, and the photoluminescence of the phosphor is red. So this luminescence phosphor is a possible kind of red fluorescent powder applying to white LED.

Key words $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Eu}^{3+}$; rare earth; white-light LED; phosphor