

文章编号: 1000-7032(2009)05-0610-07

LED 用红色发光材料 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ 的制备及性能

高 飞^{1,2,3}, 梁利芳¹, 郭崇峰^{2*}

(1. 广西师范学院 化学系, 广西 南宁 530001; 2. 华中科技大学 武汉光电国家实验室, 湖北 武汉 430074;
3. 常德职业技术学院, 湖南 常德 415000)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成了发光二极管(LED)用的系列红色荧光粉 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$)。利用差热-热重(TG-DTA)分析和粉末 X 射线衍射(XRD)测定了其最佳合成温度和不同温度下所得样品的结构,发现所有样品均具有单斜结构;采用荧光光谱对所得荧光粉发光性能进行了表征,发现在相同条件下所得样品的发光强度顺序为: $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8 > \text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8 > \text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 。它们在 395 nm 和 465 nm 的激发光源激发时均有强的吸收,与 LED 芯片发射波长相匹配。同时分析了柠檬酸及分散剂聚乙二醇(PEG-10000)的用量、 Eu^{3+} 离子的浓度以及焙烧温度等因素对荧光粉发光性能的影响。

关键词: 红色荧光粉; 溶胶-凝胶法; 钼酸盐

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

发光二极管(LED)是近年来发展起来的新型固态照明器件,与传统的照明光源相比,LED 具有效率高、寿命长、无污染、节能等优点,被称为“第四代照明光源”。在全球能源短缺和环境污染日趋严重的情况下,世界上主要发达国家和相关的大型公司均已投入大量的人力和财力进行白光 LED 的研究和开发。目前,商业化的白光 LED 多采用蓝光 LED 芯片+黄光 YAG 荧光粉转换的方法来实现,由于光谱中缺少红光成分,所得白光 LED 器件显色指数低,色彩还原性差并且得不到低色温的器件。为解决此问题,有两种方案,一是用绿光和红光荧光粉取代黄光荧光粉或者是在黄光荧光粉中加入红色荧光粉以得到白光;二是用紫光或近紫外光 LED 芯片激发三基色(红、绿、蓝)荧光粉而实现。由于视觉对紫外光的不敏感性,这种白光器件的颜色由荧光粉决定,因此颜色稳定,色彩还原性和显色指数较高($R_a > 90$),光

效高,是新一代白光 LED 照明的主导^[1~7]。

目前以紫光或近紫外光芯片制作的白光 LED 多以 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 为红光荧光粉,而蓝光 LED 芯片所用的红光荧光粉大部分为二元碱土硫化物 $\text{MS}:\text{Eu}^{2+}$ (M 为碱土金属离子 $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 的一种或多种)。但是, $\text{MS}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的稳定性较差,严重地影响了白光 LED 器件的寿命,因此寻找一种在近紫外区有较强吸收且稳定性较高的红光荧光粉是十分必要的。由于 Eu^{3+} 离子的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 在不同的基质中的发射峰位置分别在 ~ 620 nm 和 ~ 593 nm,具有独特的红色发光性能,常常被用作红光发光材料的激活剂。由于钼酸盐具有良好的化学稳定性和热稳定性,因此 Eu^{3+} 激活的钼酸盐基红光荧光粉是近年来研究的热点。但此类研究多采用传统固相法^[8~14],此法能耗较大,产品粒度不均匀,我们课题组采用溶胶-凝胶法研究了系列钼酸盐体系,得到了具有高亮度且粒度均匀的红光荧光粉^[15~17]。

收稿日期: 2009-01-15; 修订日期: 2009-05-07

基金项目: 教育部博士点新教师基金(20070487076); 华中科技大学校基金(2006M019B); 广西壮族自治区自然科学基金(0728101)资助项目

作者简介: 高飞(1973-), 男, 湖南常德人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: gfl18dry@163.com

*: 通讯联系人; E-mail: gcfzsu@yahoo.com.cn

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) 的红光荧光粉,并研究了其结构及光学性质,发现 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) 红光荧光粉不仅适于紫外(395 nm) LED 芯片激发,而且也适用于蓝光(465 nm) LED 芯片激发。

2 实验

2.1 样品制备

将一定化学计量比的原材料 Li_2CO_3 和 Ba_2CO_3 溶于 1:1 的硝酸中。再称取一定量 Gd_2O_3 ($\text{La}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$) 溶于 1:1 的硝酸中,加热除去过量的硝酸,加适量去离子水稀释为透明溶液,并将上述两溶液混合均匀,然后加入一定量 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 并按柠檬酸:金属离子 = 2:1 加入柠檬酸和按比例配好的 PEG-10000 溶液,再加入所需量的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 超声分散后再用稀氨水调节 $\text{pH} \approx 7 \sim 8$, 制成均匀透明溶液,在 80°C 烘箱中保温 2 天,样品逐渐由透明溶液→浅褐色溶胶→棕褐色凝胶,接着 120°C 保温 1 天,得到黑色干胶,将黑色干胶取出在电炉上稍加烘烤,使其碳化,然后在高温炉中于 500°C 预烧 4 h,再分别在 $600 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h 得到目标产物。

2.2 测试仪器

热重-差热分析采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Diamond TG/DTA 热重-差热综合热分析仪(升温速度 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛)。结构分析采用荷兰帕纳科公司 PANalytical B. V. (原飞利浦分析仪器)生产的 X'Pert PRO X 射线粉末衍射仪,射线源为 Cu 靶, $\text{K}\alpha_1$, $\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$, 管电压为 60 kV, 管电流为 55 mA。荧光光谱分析采用日本 Jasco FP-6500 型荧光分光光度计,氙灯为光源,为降低荧光相对强度的测试误差,所有样品均测三次。以上测试均在室温下测定。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 前驱物干胶的差热-热重分析

图 1 为 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 前驱物干胶在空气气氛中的差热-热重(TG-DTA)曲线,与 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) 前驱物干胶的 TG-DTA 曲线相似。由图 1 可知,随着温度从室温到 600°C 左右, TG 曲线有两个明显的失重

过程,一个是从室温到 205°C 左右,此失重过程可归于干胶的自由水或吸附水蒸发,在 DTA 曲线中表现为 135°C 附近小的吸热峰;第二个失重过程是从 $205 \sim 620^\circ\text{C}$ 左右,此过程可能是由于有机物的分解、燃烧及相关硝酸盐的分解所致,在 DTA 曲线中体现为多个复杂的吸热和放热过程,在 565°C 处有个强的放热峰,说明在该温度下 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 的晶体已经开始形成,前驱物中的有机成分已氧化完全。随着温度的继续升高,其重量为一常数,无明显的失重过程,说明 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 已形成,与 XRD 结果一致。

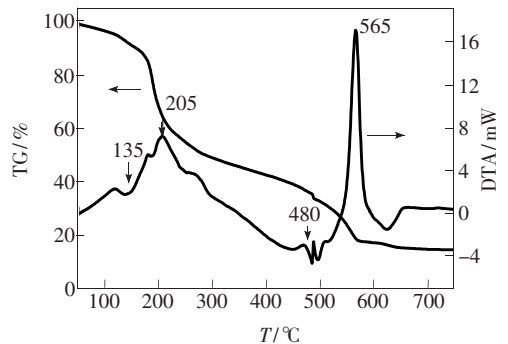


图 1 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 前驱物干胶差热-热重曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of the $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ dried precursor gel in air

3.2 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 样品的物相分析

图 2(a) 为 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 前驱物在不同温度下焙烧 4 h 所得样品的 XRD 图谱。由图可知 550°C 时 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 样品的 XRD 谱与标准的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ 特征峰一致(JCPDS No. 77-0830), 表明 550°C 时样品晶体结构已形成,与差热-热重曲线相符合。随着温度进一步升高, XRD 谱中衍射峰的位置无明显变化,说明在 $550 \sim 800^\circ\text{C}$ 的范围内无相变,具有单斜结构的样品,由于 Eu^{3+} 的半径与 Gd^{3+} 相近, Eu^{3+} 部分的取代 Gd^{3+} 对其结构无影响。当焙烧温度高于 800°C 时,样品变为玻璃态,可知溶胶-凝胶法在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 可得到完整单斜结构的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 。

图 2(b) 为 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 前驱物在 650°C 下焙烧 4 h 所得样品的 XRD 图谱。由图可见样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} =$

La, Y, Gd) XRD 图谱与标准的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_8$ (JCPDS No. 77-0830) 图谱一致, 保持着单斜结构, 说明 La, Y 完全取代 Gd 对晶体的结构无明显的影响。与标准的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_8$ XRD 谱相比, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 的衍射峰有小的红移, 说明它们的晶胞参数变小; 当 $Ln = \text{La}$ 时, 其衍射峰有个小的蓝移, 说明其晶胞参数变大。通过对其晶胞参数计算 (如表 1 所示), 进一步证明了我们的结论, 三者晶胞参数大小顺序为: $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8 > \text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8 > \text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 。这主要是由于部分或全部的 Gd^{3+} 被较其半径小的 Y^{3+} 或半径较大 La^{3+} 取代所致, 三者离子半径大小顺序为: La^{3+} (0.106 nm) $> \text{Gd}^{3+}$ (0.094 nm) $> \text{Y}^{3+}$ (0.089 nm)。由布拉格方程: $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知, 随着晶胞参数增大, θ 值相应就会减小, 衍射峰蓝移, 反之则红移。由图 2(b) 可以看到, 晶胞参数最小的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 衍射峰明显红移, 而晶胞参数最大

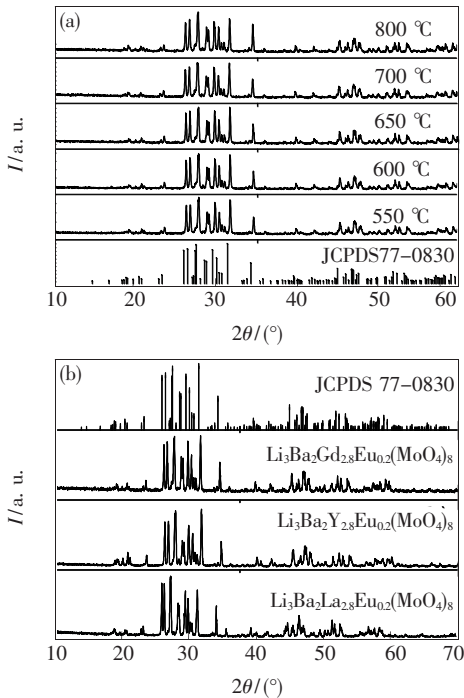


图 2 不同样品的 XRD 图谱 (a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ 前驱物在不同温度下焙烧 4 h 和 (b) $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($Ln = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 前驱物在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h

Fig. 2 XRD patterns of phosphors $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_8$ obtained at different temperature (a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($Ln = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) sintered at $650\text{ }^\circ\text{C}$ (b) for 4 hours

表 1 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h 所得样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($Ln = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 的晶胞参数

Table 1 Parameters of crystal cell of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($Ln = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) samples obtained at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

样品	a/nm	b/nm	c/nm	v/nm ³
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$	0.523 8	1.276 6	1.918 1	1.282 36
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$	0.523 6	1.274 5	1.917 3	1.279 68
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$	0.524 2	1.275 6	1.917 3	1.281 83
JCPDS # 77-0830	0.523 8	1.275 8	1.915 1	127.955

的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 则蓝移。

3.3 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱分析

3.3.1 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ 的发射光谱分析

图 3 为 395 nm 激发时, 前驱物在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 4 h 所得 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ 样品的发射光谱。从图 3 可清楚的看到 Eu^{3+} 位于 $593, 616, 655, 703\text{ nm}$ 的特征发射, 这些发射峰分别对应于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2, {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 能级跃迁。对不同 Eu^{3+} 掺杂浓度, 发射光谱形状和位置没有变化, 仅有强度变化, Eu^{3+} 浓度在 $0.10 \sim 0.20$ 范围内变化时, 发射光谱强度不断增强, 到 0.20 时达到最大值。此后再增加 Eu^{3+} 浓度, 发光强度将会因浓度猝灭而降低。

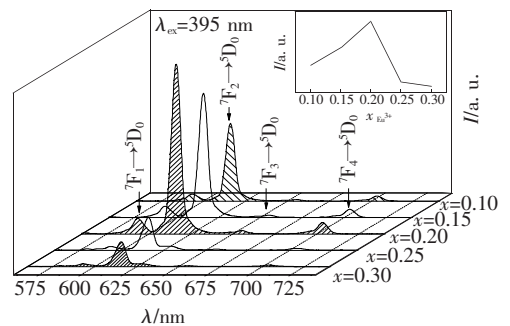


图 3 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ 的前驱物在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h 所得样品的发射光谱图 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$)

Fig. 3 PL spectra of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ samples obtained at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$)

3.3.2 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($Ln = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 的光谱分析

图 4 为 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($Ln = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 前驱物在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 h 所得样品的荧光光谱图。图 4 左半部分为样品的激发 ($\lambda_{\text{em}} =$

616 nm)光谱图,从线形和位置上看,三者并没有太多的差别,样品激发光谱由位于 250 ~ 350 nm 的 O-Mo、O-Eu 基质电荷迁移重叠带以及位于 380 ~ 500 nm 的 Eu^{3+} 离子 4f-4f 跃迁特征吸收带组成,其中 Eu^{3+} 离子 4f-4f 跃迁特征吸收带以 395 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) 和 465 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) 吸收最强。

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 三者仅表现为基质吸收带吸收强度的不同, Eu^{3+} 位于 395 nm 和 465 nm 的特征吸收窄带强度基本相同。基质吸收带强度顺序为: $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8 > \text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8 > \text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 。造成这种情况的原因主要是因为: $\text{Ln}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{An}^+$ 电荷迁移带的产生是由于 O^{2-} 离子 2p 轨道的电子,吸收一定能量后跃迁到 An^+ 离子部分充满的壳层而产生电荷迁移能量吸收带^[18]。此 p 电子迁移的难易及所需能量大小与 $\text{O}^{2-} - \text{Ln}^{3+}$ 键的共价程度有关,如果 Ln^{3+} 是电荷高、半径小、电负性大的离子,则 $\text{O}^{2-} - \text{Ln}^{3+}$ 键长缩短, $\text{O}^{2-} - \text{Ln}^{3+}$ 键共价程度提高,从而使得 $\text{O}^{2-} - \text{An}^+$ 的电子云重叠程度有所降低,键长增加,此时 O^{2-} 的 P 电子需要较大能量才能迁移到 An^+ (Eu^{3+} 离子的 4f、 Mo^{6+} 离子的 4d) 壳层中,从而造成一方面基质吸收带蓝移,另一方面基质吸收电荷迁移带吸收能量增加^[19]。 $\text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 三者离子半径大小顺序为: $\text{La}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Y}^{3+}$, 电负性大小顺序为: $\text{Y}^{3+} (1.3) > \text{Gd}^{3+} (1.1) \approx \text{La}^{3+} (1.1)$, 因而形成了上述基质吸收带强度顺序。

图 4 右半部分为样品的发射 ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$)

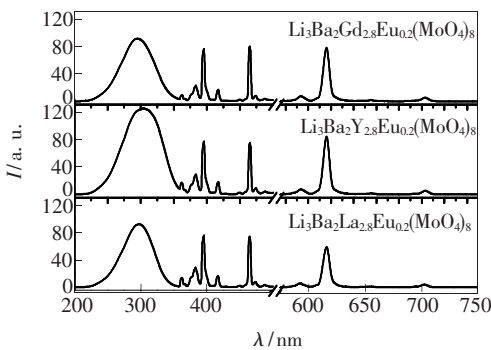


图 4 650 °C 下焙烧 4 h 得到的荧光粉 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 的激光和发射光谱
Fig. 4 The PLE ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$) and PL ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$) spectra of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) phosphors obtained at 650 °C for 4 h

光谱图,从图中可以看到 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 三者发射光谱的峰形和峰位一致。其发射光谱主要由 4 组 Eu^{3+} 的本征 f-f 跃迁谱线组成,它们分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1, {}^7\text{F}_2, {}^7\text{F}_3$ 和 ${}^7\text{F}_4$ 的能级跃迁,由 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极子跃迁发射强度与 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极子跃迁发射红橙比可以推知 Eu^{3+} 在晶格中位于非对称性格位。从图 3 中可以明显的看到 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 样品 616 nm 处的发射强度最大。而 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 三者激发光谱中 Eu^{3+} 位于 395 nm 和 465 nm 的特征吸收窄带基本相同,由此我们可以得知: $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 基质中存在着较大的基质与 Eu^{3+} 间的能量传递。通过对发射谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 465 \text{ nm}$) 计算可知色坐标均为 $x = 0.67, y = 0.33$, 非常接近于标准红点坐标。该材料作为白光 LED 用红色荧光粉,不仅适合于 395 nm LED 芯片的激发,同时也适合于 465 nm LED 芯片的激发。该荧光粉一方面可以作为蓝光 LED 与黄色 YAG: Ce^{3+} 组合型白光 LED 的红色光的补偿荧光粉,以提高显色指数,降低色温;另外,也可以作为近紫外 LED 与三基色荧光粉组合型白光 LED 的红色荧光粉,和目前应用的白光 LED 用硫化物体系的红色荧光粉相比,该体系更加稳定,但作为实际应用尚有待于进一步研究。

3.4 聚乙二醇对 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 样品表面形貌的影响

图 5(a) 和图 5(b) 分别为传统固相法和溶胶-凝胶法不加聚乙二醇 (PEG-10000) 的前驱物在 650 °C 下焙烧 4 h 所得样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 的扫描电镜 (SEM) 照片。两者对比可知,溶胶-凝胶法所得样品颗粒表面形貌比较规则,粒度较小 (2 μm 左右),分布均匀,而固相法则粒度偏大 (4 μm 左右),颗粒分布范围大,且有明显的烧结粘连情况存在,这对粉体的均匀分散将产生很大影响。

图 5(c) 和图 5(d) 分别为溶胶-凝胶法加聚乙二醇 (PEG-10000) 0.03 g/mL 和 0.09 g/mL 的前驱物在 650 °C 下焙烧 4 h 所得样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 的扫描电镜 (SEM) 照片。通过对比,可以看到,加聚乙二醇 0.03 g/mL 样品 (粒度 1.3 μm 左右) 比加聚乙二醇 0.09 g/mL 样品 (粒

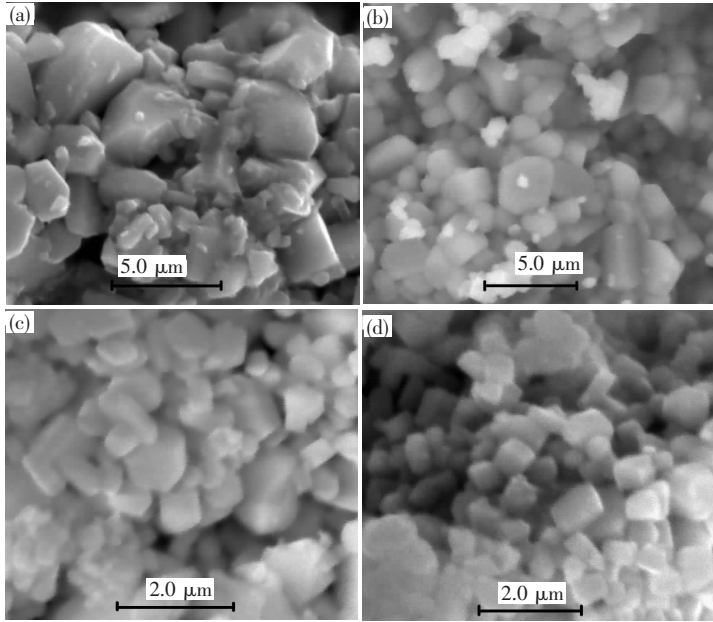


图 5 前驱物在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h 所得 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 的扫描电镜图: (a) 固相法; (b) 溶胶-凝胶法不加分散剂; (c) 溶胶-凝胶法加 0.03 g/mL 分散剂; (d) 溶胶-凝胶法加 0.09 g/mL 分散剂

Fig. 5 SEM images of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$: (a) solid-state reaction; (b) sol-gel without polyethylene glycol; (c) with 0.03 g/mL polyethylene glycol; (d) with 0.09 g/mL polyethylene glycol.

度 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 左右)的颗粒度要大,颗粒分布范围前者也比后者大。对比图 5 (b、c、d) 可以看到加入聚乙二醇有助于减小材料颗粒大小,缩小粒径分布范围,改善颗粒烧结粘连及表面形貌。规则的表面形貌、较小的粒径尺寸、良好的粒径分布,无疑对荧光粉在器件上的应用是有好处的,均匀小尺寸易分散的荧光粉可以改善作为 LED 用荧光粉在树脂中的分散性能,使其在器件上发光更均匀。

3.5 聚乙二醇及柠檬酸用量对 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 样品红光发射强度的影响

图 6(a) 为不同柠檬酸用量时前驱物在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h 所得 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 样品的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$)。柠檬酸作为螯合剂并非越多越好,从图 5 (a) 可以推知柠檬酸:金属离子 = 1:1 时具有最好发光强度。

图 6(b) 为不同聚乙二醇 (PEG-10000) 用量时 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h 样品的发射光谱。聚乙二醇作为一种有效的高分子分散剂,有助于离子在溶液中更好的分散,使制备样品具有更好的均匀性,有利于改善颗粒大小及表面状态,从而有助于改善荧光粉分散性能,改善在 LED 器件封装时荧光粉在树脂中的分散性,

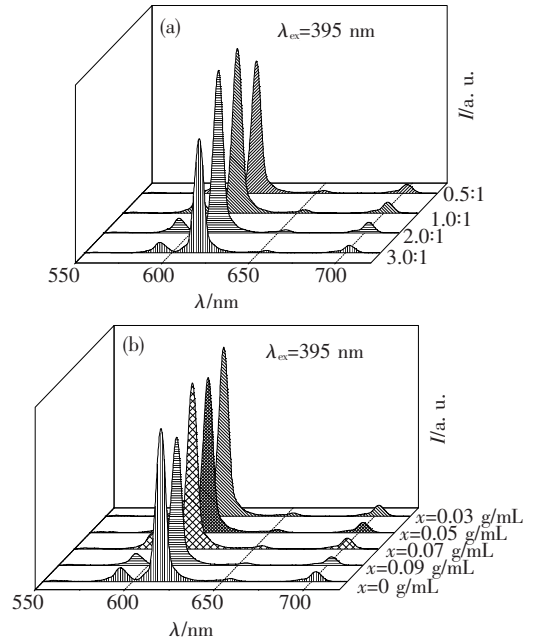


图 6 前驱物在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 4 h 所得 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 395\text{ nm}$): (a) 不同柠檬酸用量; (b) 不同 PEG-10000 用量

Fig. 6 The emission spectra of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ samples synthesized with difference amount of citric acid obtained at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h (a); The emission spectra of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ samples synthesized with difference amount of polyethylene glycol obtained at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h (b).

提高器件发光性能。从图6(b)中可以推断,加入PEG-1000不超过0.03 g/mL时,能明显提高样品发光强度。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法合成了可用于395 nm及465 nm激发的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 红色荧光粉。研究表明:

1. $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$) 红色荧光粉,具有很强的基质吸收带,并且在616 nm处有很好的红光发射强度,当 $x = 0.20$ 时,

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ 样品具有最好的红光发射强度。色坐标为 $x = 0.67, y = 0.33$, 与标准红光色坐标非常接近。

2. 柠檬酸:金属离子 = 1:1 时可以得到较好的红光发射强度。

3. 溶胶-凝胶法制备样品较传统固相法制备样品表面形貌规则、粒度小、粒径分布均匀。

4. 加入适量聚乙二醇(PEG-10000)有助于改善样品表面状态及其粒径大小,改善荧光粉的分散性能,减少团聚,改善样品发光性能。PEG-1000用量为0.03 g/mL时,能明显提高样品发光强度。

参 考 文 献:

- [1] Wu H, Pan Y, Guo C, *et al.* Fabrication and properties of rare earth phosphors and their applications in white-light LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(2):201-205 (in Chinese).
- [2] Li G, Wang Z, Quan Z, *et al.* Growth of highly crystalline $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphor layers on spherical SiO_2 particles via sol-gel process: structural characterization and luminescent properties [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**(9):1797-1802.
- [3] Zhang Z, Chen H, Yang X, *et al.* Preparation and luminescent properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions in the host of CaMoO_4 [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, **145**(1-3):34-40.
- [4] Song M, Wang G, Lin Z, *et al.* Growth and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ crystal [J]. *J. Crystal Growth*, 2007, **308**(1):208-212.
- [5] Liu Xingren. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):291-301 (in Chinese).
- [6] Yang Yi, Jin Shangzhing, Shen Changyu, *et al.* Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):800-804 (in Chinese).
- [7] Li Kuezheng, Wang Dajian, Gu Tiecheng, *et al.* Sol spray-microwave calcining and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ hosted phosphors for white light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):989-995 (in Chinese).
- [8] Pang M L, Lin J, Cheng Z Y, *et al.* Patterning and luminescent properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor films by sol-gel soft lithography [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2003, **100**(2):124-131.
- [9] Yang Zhiping, Yang Chanwei, Wang Shaoli, *et al.* Preparation and luminescent properties of $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ salmon pink-emitting phosphor [J]. *Chem. J. Chin. Universities* (高等学校化学学报), 2007, **28**(9):1631-1633 (in Chinese).
- [10] Wang Z, Liang H, Zhou L, *et al.* $\text{NaEu}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}(\text{MoO}_4)_2$ as a promising red-emitting phosphor for LED solid-state lighting prepared by the pechini process [J]. *J. Lumin.*, 2008, **128**(1):147-154.
- [11] Zhang Guoyou, Zhao Xiaoxia, Meng Qingyu, *et al.* Preparation and properties of red emitting phosphor $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):57-61 (in Chinese).
- [12] Wang Z L, Liang H B, Zhou L Y, *et al.* Luminescence of $(\text{Li}_{0.333}\text{Na}_{0.334}\text{K}_{0.333})\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ and its application in near UV InGaN-based light-emitting diode [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **412**(4-6):313-316.
- [13] Thongtem T, Phuruangrat A, Thongtem S. Characterization of MMoO_4 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation [J]. *Materials Lett.*, 2008, **62**(3):454-457.
- [14] Cheng L, Zhong H, Sun J, *et al.* Flux and concentration effect on Eu^{3+} doped $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphor [J]. *J. Rare Earths*, 2008, **26**(2):211-214.
- [15] Yu Min, Lin Jun, Zhou H M. Preparation and luminescent properties of ZnGa_2O_4 doped with $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ by the citric-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2002, **23**(3):287-290 (in Chinese).

- [16] Bertran C A, Da S N, Thim G P. Citric acid effect on aqueous sol-gel cordierite synthesis [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **273**(1-3):140-144.
- [17] Driesen K, Vandeun R, Gorller-walrand C, *et al.* Near-infrared luminescence of lanthanide calcein and lanthanide dipicolinate complexes doped into a silica-PEG hybrid material [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(8):1531-1535.
- [18] Zhang Xiyun. *Rare Earths Luminescent Materials* [M]. Beijing: Defense Industries Press, 2005, 6-11.
- [19] Wang Z, Liang H, Gong M, *et al.* Luminescence investigation of Eu^{3+} activated double molybdates red phosphors with scheelite structure [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2007, **432**(1-2):308-312.

Preparation and Luminescence of Red Light-emitting Phosphors Based on $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ by Sol-gel Method

GAO Fei^{1,2,3}, LIANG Li-fang¹, GUO Chong-feng²

(1. Department of Chemistry, Guangxi Teachers College, Nanning 530001, China;

2. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University for Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. Changde Vocational Technical College, Changde 415000, China)

Abstract: A novel red light-emitting phosphors of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ were synthesized by sol-gel method. According to X-ray diffraction, the materials belongs to monoclinic system. The structure and luminescent properties of these phosphors were investigated by emission and excitation spectra in details. The main emission peak of the samples is at 616 nm. Effect of the dosage of citric acid and polyethylene glycol and the activator concentration on the crystal structure, morphology and luminescent properties were investigated by using XRD, SEM. These results showed that this phosphor can be effectively excited by ultraviolet (UV) (395 nm) and blue (465 nm) light, matching the output wavelengths of ultraviolet or blue LED chips. Integrated emission intensity of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{MoO}_4)_8$ is the strongest in the series of the $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) phosphors. The $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) phosphors might be a better candidate for solid state lighting application.

Key words: red phosphor; sol-gel; molybdate

CLC number: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A

Received date: 2009-01-25

重要启示

本刊为方便广大作者的论文进行国际交流,并进一步加快我刊国际化进程,现向广大作者征集相关英语全文写作论文。对专家和编委审查合格的论文,我们将采取优先发表等优惠措施,欢迎广大作者踊跃投寄英语全文写作的学术论文。论文征集范围仍参见《发光学报》征稿简则。