

文章编号: 1000-7032(2015)04-0377-05

$K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ 红色荧光粉的制备及发光性能

杨志平^{1*}, 冉争瑞², 王天洋¹, 侯春彩¹, 董宏岩¹

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002; 2. 河北大学 电子信息工程学院, 河北 保定 071002)

摘要: 采用高温固相法合成了适合近紫外光、蓝光激发的 $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ 红色荧光粉, 研究了该荧光粉的发光特性。XRD 结果显示, 所合成的荧光粉主晶相为 K_2ZnSiO_4 。样品的激发光谱由 $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ 电荷迁移带 (200 ~ 350 nm) 和 Eu^{3+} 离子的特征激发峰 (350 ~ 500 nm) 组成, 最强峰位于 396 nm, 次强峰位于 466 nm。在 396 nm 和 466 nm 激发下, 样品均呈多峰发射, 分别由 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4)$ 能级跃迁产生, 其中 619 nm 处峰值最大。增加 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度, 荧光粉的发光逐渐增强。在实验测定的浓度范围内, 未出现浓度猝灭现象。不同 Eu^{3+} 浓度样品的色坐标均位于色品图红光区, 非常接近 NTSC 标准。

关键词: 荧光粉; 红色; Eu^{3+} 掺杂; 高温固相法

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20153604.0377

Synthesis and Luminescence Properties of $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ Red Phosphor

YANG Zhi-ping^{1*}, RAN Zheng-rui², WANG Tian-yang¹, HOU Chun-cai¹, DONG Hong-yan¹

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

* Corresponding Author, E-mail: yzp_7715@163.com

Abstract: The red phosphor $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ which could be effectively excited by ultraviolet and blue light was synthesized by high temperature solid state reaction, and its luminescent characteristics were also investigated. The principal crystalline phase of the samples is K_2ZnSiO_4 . The excitation spectra of the sample consist of $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ charge transitions (200 – 350 nm) and Eu^{3+} ion excitation peak (350 – 500 nm). The maximum peak appears at 396 nm and the second peak appears at 466 nm. The phosphor presents several emission peaks under 396 nm and 466 nm excitation, which correspond to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4)$ transition of Eu^{3+} , respectively, and the strongest emission is located at 619 nm. The luminescent intensity increases with the increasing of Eu^{3+} content. The concentration quenching does not occur. The CIE coordinates of $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ are very close to the NTSC standard.

Key words: phosphor; red; Eu^{3+} doping; high temperature solid state reaction

1 引 言

新一代绿色照明光源白光 LED, 以其绿色环

保、体积小、能耗低、寿命长等优点受到人们的广泛研究和关注^[1-2]。但是目前获得白光的技术水平仍不成熟, 主要有两种方法: 第一种是广泛使用

收稿日期: 2015-01-07; 修订日期: 2015-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(51202053); 河北省自然科学基金(Q2012061)资助项目

的通过蓝光芯片激发黄光荧光粉来实现白光发射,这种方法得到的光谱在红光区域的发光太弱,显色指数及色彩还原性较低,色温较高;第二种是用紫外-近紫外光芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉,但是目前能够被紫外-近紫外-蓝光激发的红光荧光粉比较缺乏,而且性能不稳定,寿命不长。因此,研究一种高效稳定而且能被紫外-近紫外-蓝光有效激发的红光荧光粉成为三基色白光 LED 发展的重要课题^[3-4]。

以硅酸盐为基质的荧光粉物理化学性质稳定,耐紫外线轰击,具有较宽的发射光谱,原材料廉价,是当前较为重要的发光材料^[5-7]。 Eu^{3+} 是一种重要的发光激活剂,能够被紫外-近紫外-蓝光有效激发,并发射出较强的红光。本文用高温固相法制备了 Eu^{3+} 掺杂的 K_2ZnSiO_4 荧光粉,并研究了其发光性质。

2 实 验

利用高温固相法合成了荧光粉 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 。所用试剂主要有 K_2CO_3 (A. R.)、 ZnO (A. R.)、 SiO_2 (A. R.) 和 Eu_2O_3 (99.99%)。按所设计的化学计量比称取以上各原料,在玛瑙研钵中充分研磨均匀后,放入刚玉坩埚内,并置于电阻炉中在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 1 h,冷却至室温,取出样品研磨,再以相同的条件二次煅烧 1 h,即得到不同 Eu^{3+} 掺杂浓度的 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品。

采用日本岛津公司产 XRD6000 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)测定样品粉末的衍射图谱,辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线($\lambda = 0.15406\text{ nm}$),管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描 2θ 范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $0.05^\circ/\text{s}$,步长为 0.06° 。使用 Jade 5.0 软件,将测定样品的 XRD 图谱与标准卡片 JCPDS No. 39-0268 进行对比。采用日本 Hitachi 公司 F-4600 型荧光光谱仪测定样品的激发光谱与发射光谱(激发光源为 150 W 氙灯,激发和发射狭缝宽度均为 2.5 nm,扫描速率为 $1200\text{ nm}/\text{min}$)。用 CIE1931 色坐标软件对样品的色坐标进行分析。以上测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 样品的物相分析

图 1 给出了不同 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数的

K_2ZnSiO_4 样品的 XRD 谱,可以看出其与标准卡片 JCPDS No. 39-0268 基本一致,说明在本实验设定的条件下可以合成 K_2ZnSiO_4 晶体结构,少量 Eu^{3+} 的掺入并未改变基质的晶格结构,所得的样品仍为纯相的 K_2ZnSiO_4 晶体。根据标准卡片 JCPDS No. 39-0268 可知, K_2ZnSiO_4 属于立方晶系,晶胞参数为 $a = 7.688\text{ nm}$ 。

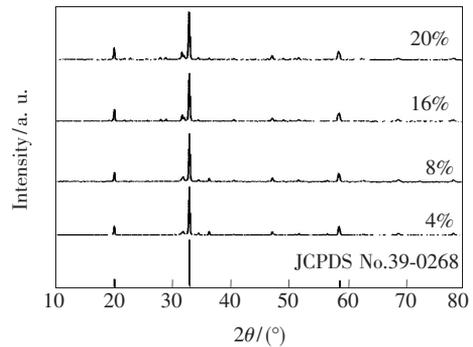


图 1 不同 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数的 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ samples with different doping mole fraction of Eu^{3+}

3.2 样品的光谱分析

图 2 是在监测 619 nm 的发射波长下,测得的 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:20\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的激发光谱。该激发光谱由两部分构成。其中在 $200 \sim 350\text{ nm}$ 范围内有一个较宽的激发谱带,该谱带是由于配位体 O^{2-} 的电子从 2p 轨道迁移到 Eu^{3+} 的 4f^6 壳层中而形成的,属于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带 (CTB),最高峰位于 297 nm 。在 $350 \sim 500\text{ nm}$ 范围内有 5 个激发峰,均属于 Eu^{3+} 的 f-f 高能级特征跃迁吸收,峰值分别为 $364, 385, 396, 415, 466\text{ nm}$, 分别对应 Eu^{3+} 的基态 $^7\text{F}_0$ 到激发态 $^5\text{D}_4, ^5\text{G}_2, ^5\text{L}_6, ^5\text{D}_3, ^5\text{D}_2$ 的跃迁。其中最强激发峰位于 396 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$),

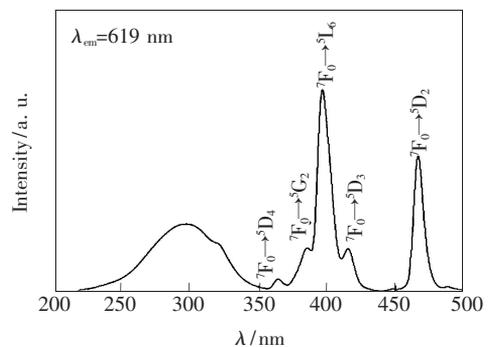


图 2 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:20\%\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectrum of $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:20\%\text{Eu}^{3+}$

恰与 UV-LED 紫外管芯匹配,次强峰 466 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) 可与 GaN 蓝色管芯匹配^[8-9]。

图3是在 396 nm 波长激发下,测得的 $K_2ZnSiO_4:20\% Eu^{3+}$ 样品的发射光谱。从图中可以看出,该发射光谱由峰值位于 583, 597, 619, 65, 708 nm 的 5 个 Eu^{3+} 的特征跃迁发射峰构成,分别对应 Eu^{3+} 离子的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 的特征跃迁发射,其中以 619 nm 处发射峰最强,材料呈红色发射。用 297 nm 和 466 nm 的蓝光对样品进行激发,得到的发射谱的峰形和峰位与 396 nm 激发的谱线相似,只是强度略小。

Eu^{3+} 的激发态为 5D_0 和 5D_1 , 基态为 7F_0 。由高能级 5D_1 和 5D_0 跃迁到低能级 ${}^7F_J (J=0 \sim 5)$ 属于 f-f 跃迁,这种跃迁呈线状光谱发射,且受到的晶体场的影响较小,并发出各种不同波长的光。其中 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=2, 4, 6)$ 跃迁是电偶极跃迁,为允许跃迁; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁是磁偶极跃迁。材料的发射颜色与 Eu^{3+} 离子在基质晶格中所处的位置有关:根据电偶极和磁偶极的跃迁选择定则,如果 Eu^{3+} 在基质晶格中占据反演对称中心位置, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁占主要部分,即磁偶极跃迁,样品将会发射出橙色光,波长位于 590 nm 左右;如果 Eu^{3+} 离子在基质晶格中占据非反演对称中心位置,相反宇称的 5d 组态被晶体场奇次项混合到了 $4f^6$ 组态能级中,晶体中的宇称选择定则被放宽,从而使禁戒的电偶极跃迁被部分解除^[10],那么 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 则占发射光谱的主要部分,即电偶极跃迁,此时样品发射出红色光,波长位于 616 nm 左右^[8]。从图3中的两种跃迁的强度来看,电偶极跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的光谱强度最大,表明 Eu^{3+} 在 K_2ZnSiO_4 中取代 Zn^{2+} 并处于非反演中心的格位^[11-13]。

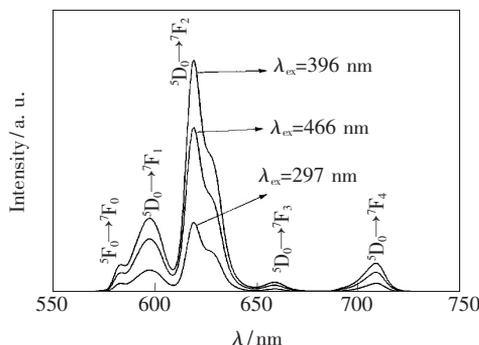


图3 $K_2ZnSiO_4:20\% Eu^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 3 Emission spectrum of $K_2ZnSiO_4:20\% Eu^{3+}$

由激发谱和发射谱可见,本实验合成的 $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ 红色荧光粉可以很好地被近紫外光和蓝光有效激发,发光颜色纯正,可匹配 UV-LED 和 GaN 两种管芯,用于白光 LED 有望改善其显色性,具有很高的应用价值。

3.3 Eu^{3+} 掺杂量对样品发光性能的影响

稀土离子(激活剂)的掺杂量,即发光中心的多少,决定了荧光粉的发射强度。因此,荧光粉的发射强度主要受到 Eu^{3+} 掺杂浓度的影响。本试验通过合成 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数从 3% 到 20% 的 7 个 $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ 样品,来研究不同 Eu^{3+} 掺杂浓度对 $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ 样品发光性能的影响。图4为在 396 nm 波长光的激发下测得的 7 个 $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ 样品的发射光谱。从图4可以看出,随着基质中 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大,各样品的发射光谱形状并未改变,且峰形基本一致,但是材料的发光强度却有很大差别。当 Eu^{3+} 掺杂浓度较低时,由于 Eu^{3+} (即发光中心)较少,样品发光强度较弱。随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, Eu^{3+} 占据了越来越多的非反演对称中心位置, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的电偶极跃迁逐渐增强,样品的发光强度随之增大。在实验测定的浓度范围内(3% ~ 20%)并未出现浓度猝灭现象。原因可能是 K_2ZnSiO_4 基质具有某种独特的晶格结构,掺杂离子 Eu^{3+} 在 K_2ZnSiO_4 基质中以一维或二维的形式排列,从而抑制了由共振传递引起的激发能量的再迁移,因此浓度猝灭效应并未发生^[14]。

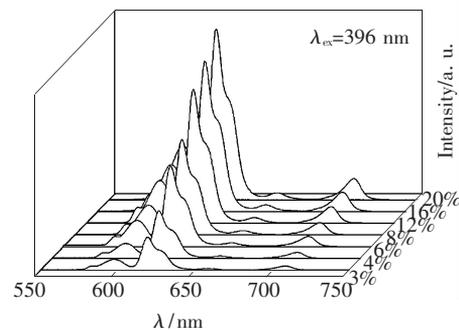


图4 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数对 $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ 发光性能的影响

Fig. 4 Effect of Eu^{3+} doping mole fraction on the emission spectra of $K_2ZnSiO_4:Eu^{3+}$ phosphors

3.4 样品的色度分析

利用 CIE1931 色坐标软件计算 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数为 3%、4%、6%、8%、12%、16%、20% 的 7

个 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品的色坐标。图 5 为各样品在 396 nm 激发下对应色坐标的位置。表 1 为色坐标中的相关数据。结合图 5 和表 1 内容可以看出,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大,样品的荧光在色

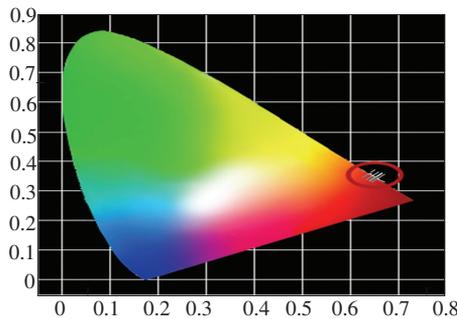


图 5 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的 CIE 图谱

Fig. 5 Representation of the CIE chromaticity coordinates of $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

表 1 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的色坐标

Table 1 CIE chromaticity coordinates of $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ samples

| Mole fraction of Eu^{3+} | x | y |
|-----------------------------------|---------|---------|
| 3% | 0.637 6 | 0.358 2 |
| 4% | 0.645 8 | 0.351 2 |
| 6% | 0.651 4 | 0.346 7 |
| 8% | 0.653 4 | 0.344 8 |
| 12% | 0.656 3 | 0.342 3 |
| 16% | 0.656 6 | 0.342 2 |
| 20% | 0.656 8 | 0.342 2 |

品图上均位于明亮的红色区域,且发光颜色越来越稳定。目前商用红光荧光粉主要有 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ (0.68, 0.31)、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ (0.64, 0.35)、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.64, 0.35) 等,而美国电视系统委员会 NTSC (National Television System Committee) 规定的红色标准值为 $x = 0.67, y = 0.33$ 。由此可见,本试验合成的 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红光荧光粉较商用红粉更接近于红色标准值,具有很高的市场应用价值^[15]。

4 结 论

采用高温固相法合成了适合近紫外及蓝光激发的 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,研究了 Eu^{3+} 掺杂量对 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响。所合成的 K_2ZnSiO_4 属于立方晶系,其激发光谱由 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 电荷跃迁的宽激发带和 Eu^{3+} 的 f-f 特征跃迁锐线两部分组成,最强峰位于 396 nm 处,次强峰位于 466 nm 处。在波长为 396 nm 的紫外光和 466 nm 的蓝光激发下, $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品均发射出 Eu^{3+} 的特征光谱,主峰位于 619 nm 处,发出强烈的红光,属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁。 $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大而增大,在实验测量的浓度范围内没有出现浓度猝灭现象。样品的色坐标显示, $\text{K}_2\text{ZnSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品在色品图上均位于明亮的红色区域,非常接近于 NTSC 的红色标准值。

参 考 文 献:

- [1] He X H. Synthesis and photoluminescence properties of red-emitting phosphor $\text{SrZnO}_2:\text{Sm}^{3+}$ by Li^+ doping for LED [J]. *Rare Mater. Eng.* (稀土材料与工程), 2007, 36(9):1574-1577 (in Chinese).
- [2] Du N, Huang H Y, Han Z. Luminescent properties of $\text{BaMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ red-emitting phosphor [J]. *J. Funct. Mater. Dev.* (功能材料与器件学报), 2012, 18(3):209-213 (in Chinese).
- [3] Zhao D, Feng Y L, Wang Y G, et al. Electrochemical performance comparison of LiFePO_4 supported by various carbon materials [J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 88(15):632-638.
- [4] Jin Y H, Hu Y H, Chen L, et al. A novel emitting color tunable phosphor $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ based on energy transfer [J]. *Physica B*, 2014, 436(1):105-110.
- [5] Huang G L, Li W, Sun H Z, et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted synthesized nano- LiFePO_4/C composite with enhanced low temperature performance [J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 97(1):92-98.
- [6] Rao B V, Nien Y T, Hwang W S, et al. An investigation on luminescence and energy transfer of Ce^{3+} and Tb^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(11):J338-J341.
- [7] Chandramouli K, Asish K S, Kee-sun S. Effect of local structures on the luminescence of $\text{Li}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(3):J52-J56.

- [8] Patra A, Baker Gary A, Baker Sheila N. Synthesis and luminescence study of Eu^{3+} in Zn_2SiO_4 nanocrystals [J]. *Opt. Mater.*, 2004, 27(1):15-20.
- [9] Zhou L Y, Wei J S, Gong F Z, *et al.* A potential red phosphor $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for light-emitting diode application [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, 181(6):1337-1341.
- [10] Zhai Y Q, Wang X, Feng S H, *et al.* Synthesis and properties of novel red-emitting phosphor $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ for white LED [J]. *J. Mater. Eng. (材料工程)*, 2011(3):24-27 (in Chinese).
- [11] Ji H X, Yang D M, Hu W Y, *et al.* Luminescence characterization and synthesis of $\gamma\text{-LiAlO}_2:\text{Eu}^{3+}$ by gel combustion [J]. *J. Wuhan Univ. Technol.*, 2011, 26(3):434-438.
- [12] Hu W Y, Yang D M, Liu X, *et al.* Homogeneous co-precipitation synthesis and photoluminescence of nano $\text{ZnO}:(\text{Eu}, \text{Li})$ phosphor with red luminescence [J]. *J. Chin. Ceram. Soc. (硅酸盐学报)*, 2009, 37(8):1419-1423 (in English).
- [13] Su F H, Ma B S, Ding K, *et al.* Luminescence temperature and pressure studies of Zn_2SiO_4 phosphors doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions [J]. *J. Lumin.*, 2006, 116:117-126.
- [14] Yu X B, Yang L Z, Yang S P, *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 Soc. (中国稀土学报)*, 2005, 23(5):533-536 (in Chinese).
- [15] Song E H, Zhao W R, Zhou G X, *et al.* Luminescence properties of red phosphors $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J. Rare Earths*, 2011, 29(5):440-443.



杨志平(1957 -),男,河北石家庄人,研究员,1982年于河北大学获得学士学位,主要从事发光材料与光信息材料的研究。

E-mail: yzp_7715@163.com

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部