文章编号: 0253-2239(2009)Supplement 2-0001-05

溶胶-凝胶法制备 Ca₂MgSi₂O₇: Ce³⁺, Tb³⁺ 荧光粉 及其光学性质的研究

马红萍

(浙江科技学院机械与汽车工程学院,浙江杭州 310012)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了 Ca₂ MgSi₂O₇: Ce³⁺, Tb³⁺荧光粉,利用 X 射线衍射仪、荧光光谱仪、差热分析仪和 透射电镜对其结构和光学性质进行了研究。该荧光粉在 331nm 近紫外光的激发下,出现 5 个主发射峰,分别位于 382,485,544,584 和 619 nm,5 个谱带叠加从而在单一基质中得到了白光。Ce³⁺,Tb³⁺ 中存在着能量传递,Ce³⁺ 作 为供体将能量传递给作为受体 Tb³⁺。通过调节荧光粉中 Ce³⁺,Tb³⁺的掺杂浓度,可以调谐发光体的发光颜色。 当 Ce³⁺,Tb³⁺掺杂浓度分别为 0.01 和 0.05 时,荧光粉的色坐标为(0.31,0.37),接近纯白色点的色坐标为(0.33, 0.33)。该荧光粉是一种新型的单一基质白色荧光粉。

关键词 材料;白色发光二极管(WLED);溶胶-凝胶;单一基质;能量传递

中图分类号 O482.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s2.0001

Optical Properties of Ca₂MgSi₂O₇ : Ce³⁺, Tb³⁺ Phosphors Prepared by a Sol-Gel Method

Ma Hongping

(School of Mechanical & Automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

Abstract $Ca_2 MgSi_2 O_7 : Ce^{3+}$, Tb^{3+} phosphors were prepared by the sol-gel method, and their structure and optical properties were studied by X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectrophotometer, differential termal analysis (DTA) and transmission electron microscopy (TEM) respectively. Excited at the near ultra-violet 331nm light, the emission band consists of five peaks located at 382, 485, 544, 584, 619 nm respectively. The white light can be obtained by mixing the five emission peaks in the single host. Energy transfer exists between Ce^{3+} and Tb^{3+} , and the energy transfers from the Ce^{3+} sensitizer to the Tb^{3+} activator. The emission color can be changed by tuning the concentration of the Ce^{3+} and Tb^{3+} in the $Ca_2 MgSi_2 O_7 : Ce^{3+}$, Tb^{3+} phosphors. When the concentration of the Ce^{3+} and Tb^{3+} in the coordinate of standard pure white (0.33, 0.33). $Ca_2 MgSi_2 O_7 : 0.01Ce$, 0.05Tb phosphor is a promising single-phased white-light emitting phosphor.

Key words materials; white light emitting diode (WLED); sol-gel; single-phased; energy transfer

1 引 言

随着人们对环保、节能要求的提高,白光发光二 极管(WLED)照明得到迅速发展。目前WLED照 明主要采用LED芯片结合荧光粉的方法制备,通过 多种荧光粉将光转换成不同颜色并组合成白光。但 是,多种荧光粉的混合会造成发光再吸收等问 题^[1~4],降低了发光效率;而且产生配比调控等工艺 问题,增加了生产成本。单一基质发白光的荧光粉 能够有效地解决以上问题,在科学和工业生产方面 具有十分重要的意义,引起了人们的广泛关注。

Hong He 等^[5]采用一种荧光粉($Mg_{0.1}$ Sr_{1.9}SiO₄: Eu²⁺)将近紫外光直接转换成白光, Woan-Jen 等^[6]通 过 CaAl₂Si₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺荧光粉实现了单一基质发 白光的现象。但是,这些传统的硅酸盐类粉体主要采

基金项目:浙江省科技计划(2008C21053)资助课题。

作者简介:马红萍(1975—),女,硕士,讲师,主要从事光学材料方面的研究。E-mail: hongpingma@hotmail.com

29 卷

用高温固相法合成,存在烧结温度高、烧结后的粉体容易结块和颗粒粒径不均匀等问题,提高了生产成本,增加了荧光粉涂覆工艺的难度。

针对以上问题,本文以 Ca₂MgSi₂O₇ 为基质,以 Ce³⁺,Tb³⁺为激活离子,通过双掺杂激活离子实现 单一荧光粉发白光的设想。另外,采用溶胶-凝胶这 一湿化学法来合成此类荧光粉体,以达到降低烧结 温度、提高性能和降低成本的目的^[7]。通过对合成 方法和光学性质的深入研究,发现该荧光粉是一种 性能较好的单一基质发白光的材料。

2 实 验

按照化学计量比称取一定量的 Tb(NO₃)₃・ 6H₂O(摩尔分数 99.99%),Ce(NO₃)₃・6H₂O(摩尔 分数 99.99%),Ca(NO₃)₂・4H₂O(摩尔分数 99%), Mg(NO₃)₂・6H₂O(摩尔分数 99%)溶于适量的乙醇 中,通过磁力搅拌器将溶液混合均匀,然后加入 Si(OC₂H₅)₄,继续搅拌3h形成无色透明溶胶。将 该溶胶放入干燥箱在65℃下干燥16h,得到半透明 状干凝胶。将干凝胶研磨成粉末,放入刚玉坩埚中 于空气中500℃下预烧2h。将预烧后的粉体研磨 成粉末,在4(H₂)/4(N₂)5/95还原气氛下,在800~ 1200℃温度下,焙烧2h得到目标样品。

采用美国 Thermo ARL XTRA 型自动 X 射线 衍射仪(XRD)对样品进行物相鉴定,测试条件为: 铜靶,管压为 40 kV,管流为 30 mA,波长为 0.15415 nm,步长值为 0.02°,扫描范围从 10°~ 80°。采用德国 NETZSCH 公司生产的 DTA404PC 差热分析仪对样品进行差热分析,升温速率为 10 ℃/min。采用法国 Y-J 公司 FL3-211-P 型荧光 光谱仪在室温下测量样品的激发光谱和发射光谱, 激发源为氙灯。采用日本岛津公司生产的 UV-3150 型分光光度计测量样品的反射光谱,测量范围 为 200~2500 nm。

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 物相分析

图 1 所示 是样品 Ca₂ MgSi₂O₇ : 0.01Ce³⁺, 0.05Tb³⁺的 XRD 曲线,从图中可以看出,当焙烧温 度低于 800 ℃时,样品 XRD 主要呈现宽的衍射包 峰,表明样品为非晶态结构。900 ℃焙烧时,样品的 XRD 曲线呈现多锐锋,温度继续升高至 1000 ℃, 1100 ℃和 1200 ℃时,主要峰形无明显变化,通过与 标准粉末衍射卡片对比,温度高于 900 ℃后,所得样 品的 XRD 衍射峰数据与 JCPDS 88-0777 卡片数据 基本一致(a = 0.78338 nm,c = 0.50082 nm),说明 样品为 Ca₂MgSi₂O₇ 晶体,空间点群为 P-42₁ m。此 外,由于 Ce³⁺的离子半径(0.103 nm)和 Tb³⁺的离 子半径(0.092 nm)与 Ca²⁺的离子半径(0.099 nm) 相近,Ce³⁺和 Tb³⁺取代 Ca²⁺进入晶格后,不会引起 晶格常数的很大变化。所以,所得样品晶型仍为 CaMgSi₂O₇ 晶体。样品的结晶相可由 Scherrer 方 程给出

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{1}$$

式中 D_{hkl} 表示结晶相在[hkl] 晶向上的尺度,K 为常 数取 0.90, λ 为 X 射线的波长($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$), β 为(hkl) 晶面对应的衍射峰半峰全宽, θ 为 Bragg 衍 射角。根据(1)式计算可得表 1 Ca₂MgSi₂O₇ : 0.01Ce³⁺,0.05Tb³⁺不同焙烧温度下的晶粒平均尺 寸,从表中可以看出样品的平均晶粒大小在 26 nm 左右。随着温度的升高,样品的晶粒平均尺寸有增 大的趋势,这有可能是样品焙烧温度的升高促使晶 粒逐渐长大有关。



图 1 Ca₂MgSi₂O₇: 0.01Ce³⁺, 0.05Tb³⁺ 不同焙烧温度下的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $Ca_2\,MgSi_2\,O_7$: 0.01Ce^{3+} ,

 $0.\,05\,Tb^{3+}$ at different sintered temperature

表 1 Ca₂ MgSi₂O₇: 0.01Ce³⁺,0.05Tb³⁺不同焙烧温度 下的晶粒平均尺寸

Table 1 Average size of crystal particles of $Ca_2 MgSi_2O_7$: 0.01Ce³⁺, 0.05Tb³⁺ at different sintered temperature

	Average size
Sample(Ttemperature)	of crystal
	particles / nm
$Ca_2 MgSi_2O_7$: 0.01 Ce^{3+} ,0.05 Tb^{3+} (900 °C)	25.51
$Ca_2MgSi_2O_7$: 0. $01Ce^{3+}$,0. $05Tb^{3+}$ (1000 ${}^\circ\!C$)	25.85
$Ca_2MgSi_2O_7$: 0. $01Ce^{3+}$,0. $05Tb^{3+}$ (1100 ${}^\circ\!C$)	27.86
$\rm Ca_2MgSi_2O_7$: 0.01Ce^{3+} ,0.05Tb^{3+} (1200 \ ^{\circ}C)	28.12

图 2 为 Ca₂MgSi₂O₇ : 0.01Ce³⁺,0.05Tb³⁺的 TEM 图,从图中可以看出样品的颗粒大小在 30 nm 左右,这与根据(1)式计算所得样品的颗粒平均尺寸 吻合。



图 2 $Ca_2MgSi_2O_7$: 0.01 Ce^{3+} , 0.05 Tb^{3+} 的 TEM 图

Fig. 2 TEM of the $Ca_2 MgSi_2O_7 : 0.01Ce^{3+}, 0.05Tb^{3+}$

3.2 差热分析

图 3 为荧光粉 Ca₂ MgSi₂O₇ : 0.01Ce³⁺,0.05Tb³⁺ 的前驱体进行的示差扫描量热法(DSC)分析曲线。 图 3中可见,在 DSC 曲线上 123 ℃时出现了一个吸热 峰,这是由于前驱体脱去乙醇和吸附水挥发所致。在 393 ℃和 548 ℃时分别出现了两个吸热峰,这与体系中 硝酸盐的分解有关。而在 865 ℃处出现了一个比较 大的放热峰,这主要是同 Ca₂ MgSi₂O₇ 的结晶相关, 说明高于此温度时,Ca₂ MgSi₂O₇ 晶相开始形成,此 结果与 XRD 的物相分析一致。





3.3 光谱分析

样品 Ca₂ MgSi₂O₇: 0.05Ce³⁺在紫外光激发下 呈 蓝 紫 色 发 光。图 4 中 a, b 曲 线 分 别 为 Ca₂ MgSi₂O₇: 0.05Ce³⁺ 在室温下的激发光谱和发 射光谱。激发光谱(监测波长为 401 nm)是位于 294 和 331 nm 处的宽谱带构成,是 Ce³⁺离子的 4f→5d 跃迁产生的紫外近紫外区的吸收,能够有效吸收激 发光。发射光谱由主峰值是由位于 384 nm 处的不 对称峰构成,属于 5d→4f 跃迁发射。从 5d 激发态 跃迁到 2 $F_{7/2}$ 和 2 $F_{7/2}$ 基态特征不明显。Kutty^[8]在 研究基质 Ca₃Al₃B₆O₂₄中 Ce³⁺的发光时也发现类似 现象,并把此现象归结为 Ce³⁺周围具有强烈的晶体 场所致。因此,这里 Ce³⁺的特征发射双峰不明显, 同样表明 Ce³⁺周围具有较强的晶体场,使 4f 能级 劈裂较大,从而导致 5d→4f 跃迁双峰重叠较大。



图 4 Ca₂MgSi₂O₇: 0.05Ce 的激发光谱和发射光谱 Fig. 4 Excitation and emission spectra of CaAl₂SiO₆: 0.05Ce

图 5 中 a,b 曲线分别为 Ca₂ MgSi₂ O₇ : 0.05Tb³⁺ 的 激发光谱和发射光谱。从图 5 可知,激发光谱(监测波 长为 543 nm)在近紫外紫外区主要由 348,370 和 450 nm的宽谱带构成,是 Tb³⁺离子的 4f→5d 跃迁吸 收。发射光谱在 351 nm 激发下呈现出较强的荧光光 谱。其峰分别为 618,584,544 和 441 nm,分别对应于 Tb³⁺的 5D₄→7F_{*j*}(*j*=3,4,5,6)的特征跃迁,485 nm 处 对应于 Tb³⁺的 5D₃→7F₆ 的特征跃迁。其中 545 nm 是 Tb³⁺的 5D₄→7F_{*j*} 的特征跃迁。其中 545 nm 是

图 6 为 Ca₂MgSi₂O₇ : *x*Ce³⁺, 0. 05Tb³⁺ (*x* = 0.01, 0. 03, 0. 05)的激发光谱和发射光谱。从图 6(b)可知,荧光粉的发射光谱(激发波长为 331 nm)由 5 个主发射峰组成,其中 382 nm 对应 Ce³⁺的特征跃迁, 619, 584, 544 nm 分别对应于



图 5 Ca₂ MgSi₂O₇: 0.05Tb³⁺的激发光谱和发射光谱 Fig. 5 Excitation and emission spectra of Ca₂ MgSi₂O₇: 0.05Tb³⁺

Tb³⁺的⁵D₄→⁷F_j(*j*=3,4,5)的特征跃迁。485 nm 处对应于 Tb³⁺的 5D₃→7F₆的特征跃迁。随着 Ce³⁺浓度的增加,Tb³⁺的特征发射峰强度增加。当 *x*逐渐增大到 0.03 时,Ce³⁺和 Tb³⁺的特征峰的强度都 增大,但当 *x* 增大到 0.05 时,Ce³⁺和 Tb³⁺的特征峰的 强度降低,出现了浓度淬灭现象。图7 所示为 Ca₂MgSi₂O₇: 0.01Ce³⁺,yTb³⁺(y=0.07,0.09,0.11)的 激发光谱和发射光谱。从图 7(b)可知,随着 Tb³⁺浓度 的增加,Ce³⁺的特征发射峰强度降低,而 Tb³⁺的特征 发射峰强度增加,这表明 Ce³⁺和 Tb³⁺之间存在着能量 转移,Ce³⁺作为供体将能量传递给作为受体的 Tb³⁺。 当 y逐渐增大到 0.09 时, Tb³⁺的特征峰的强度都增 大,但是当 y 增大到 0.11 时,Tb³⁺的特征发射峰强度 减小,出现了浓度淬灭现象。



图 6 Ca₂MgSi₂O₇: xCe³⁺,0.05Tb³⁺的(a)激发光谱和(b)发射光谱





图 7 Ca₂ MgSi₂O₇: 0.01Ce³⁺, yTb³⁺的(a)激发光谱和(b)发射光谱

Fig. 7 (a) Excitation and (b) emission spectra of $Ca_2 MgSi_2O_7$: 0.01Ce³⁺, yTb³⁺

3.4 CIE 色度坐标

表 2 给出了系列样品 $Ca_2 MgSi_2O_7 : xCe^{3+}$, yTb³⁺(x=0.01-0.05,y=0.05-0.11)的色坐标,比 较了荧光粉体色度随 Ce^{3+} ,Tb³⁺浓度的变化,从表 1 中可以看出 $Ca_2 MgSi_2O_7 : 0.01Ce^{3+}$,0.05Tb³⁺的色 坐标是(0.31,0.37),与 1931 年国际照明委员会 (CIE)色度图上给出的纯白色点的色坐标(0.33, 0.33)相近,表明 Ca₂MgSi₂O₇: 0.01Ce³⁺,0.05Tb³⁺ 样品发出较强的白光,是一种新型的单一基质发白色 的荧光粉体。

表 2 荧光粉 Ca₂ MgSi₂O₇: xCe³⁺, yTb³⁺(x=0.01-0.05, y=0.05-0.11)的色坐标 Table 2 CIE of the Ca₂ MgSi₂O₇: xCe³⁺, yTb³⁺(x=0.01-0.05, y=0.05-0.11)

Phosphors	CIE Chromaticity x	Coordinate y
$CaMgSi_2O_7$: 0.01Ce ³⁺ 0.05Tb ³⁺	0.31	0.37
$CaMgSi_2O_7$: 0.03 Ce^{3+} 0.05 Tb^{3+}	0.30	0.36
$CaMgSi_2O_7$: 0.05 Ce^{3+} 0.05 Tb^{3+}	0.30	0.36
$CaMgSi_2O_7$: 0.05 Ce^{3+} 0.07 Tb^{3+}	0.30	0.35
$CaMgSi_2O_7$: 0.05 Ce^{3+} 0.09 Tb^{3+}	0.30	0.36
$CaMgSi_2O_7$: 0. 05 Ce^{3+} 0. 11 Tb^{3+}	0.30	0.38

5

4 结 论

采用溶胶-凝胶法成功合成了 $Ca_2 MgSi_2O_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} 系列荧光粉。900 ℃焙烧后样品即可形成 $Ca_2 MgSi_2O_7$ 晶体。 $Ca_2 MgSi_2O_7$: 0. 01 Ce^{3+} , 0.05 Tb^{3+} 发射光谱由5个主发射峰组成,其中 382 nm对应 Ce^{3+} 的特征跃迁,618,584,544 nm 分别 对应于 Tb^{3+} 的节 $D_4 \rightarrow^7 F_j$ (j = 3, 4, 5)的特征跃迁。 485 nm处对应于 Tb^{3+} 的⁵ $D_3 \rightarrow^7 F_6$ 的特征跃迁,5个 谱带叠加在单一基质中得到了白光。 Ce^{3+} , Tb^{3+} 中 存在着能量传递, Ce^{3+} 作为供体将能量传递给作为受 体的 Tb^{3+} 。通过比较荧光粉体色度随浓度的变化, 当 Ce^{3+} , Tb^{3+} 掺杂浓度分别为 0.01 和 0.05 时,荧光 粉的色坐标为(0.31,0.37),接近纯白色点的色坐标 为(0.33,0.33),可以作为紫外发光二极管(UV-LED)用单一基质发白的荧光粉体。

参考文献

- 1 Jiao Haiyan, Wang Yuhua, Zhang Jiachi. Synthesis and luminescent characteristics of Sr₂CeO₄ : Sm³⁺ phosphors for light-emitting diode[J]. J. Inorganic Materials, 2008, 28(3): 471~474
 - 焦海燕,王育华,张加驰.发光二极管用荧光材料 Sr₂CeO₄: Sm³⁺的合成及其发光特性[J].无机材料学报,2008,**28**(3):

 $471\!\sim\!474$

- Yang Zhiping, Liu Yufeng, Xiong Zhijun *et al.*. Properties of the single white emitting phosphor luminescence Sr₂MgSiO₅: (Eu²⁺, Mn²⁺)[J]. J. Chinese Ceramic Society, 2006, 34(10): 1195~1198
 杨志平,刘玉峰, 熊志军. Sr₂MgSiO₅(Eu²⁺, Mn²⁺)单一基质白
- 物志干,刈玉疃,熊志车. Sr2MgSIO5(Ed⁻¹,Mh⁻¹)車一基页日 光荧光 粉 的 发光 性 质 [J]. 硅 酸 盐 学 报, 2006, **34** (10): 1195~1198
- 3 WoanJen Yang, Tengming Chen. White-light generation and energy transfer in SrZn₂(PO₄): Eu,Mn phosphor for ultraviolet light-emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 88 (10): 101903
- 4 Yuho Won, Hoseong Jang, Wonbin Lm *et al.*. Tunable fullcolor-emitting La_{0.827} Al_{11.9} O_{19.09} : Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor for application to warm white-light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 231909
- 5 Hong He, Renli Fu. White light-emitting Mg_{0.1}Sr_{1.9}SiO₄ : Eu²⁺ phosphors[J]. J. Luminescence, 2008, **128**(3): 489~493
- 6 W. J. Yang, L. Y. Luo, T. M. Chen *et al.*. Luminescence and energy tansfer of Eu- and Mn-cactivated CaAl₂Si₂O₈ as a ptential posphor for wite-lght UVLED [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(15): 3883~3888
- 7 Xiaoming Liu, CuiKun Lin, Jun Lin. White light emission from Eu³⁺ in CaIn₂O₄ host lattices [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 081904
- 8 You Hongpeng, Hong Guangyan. Luminescent characteristics of several rare earths in CaAl₃BO₇ : RE(RE = Ce, Gd, Tb)[J]. *Chinese J. Luminescence*, 1997, **18**(3): 22~25 尤洪鹏, 洪广言. CaAl₃BO₇ : RE(RE=Ce, Gd, Tb)中稀土离子

的光谱特性[J]. 发光学报, 1997, 18(3): 22~25