

溶胶-凝胶法和微波辐射法制备红色荧光粉及 发光性质的研究

李雅丽 王超男 宋国华 纪宪明*

(南通大学理学院, 江苏 南通 226007)

摘要 采用溶胶-凝胶法和微波辐射法制备了 $\text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 红色发光材料。研究了以 Mg_2SiO_4 为基质, 在单一掺杂 Mn^{2+} 的情况下, 微波合成时间和 Mn^{2+} 的掺杂浓度对材料发光性能的影响。选择最佳微波合成时间和 Mn^{2+} 的掺杂浓度, 研究了共掺 Dy^{3+} 浓度对材料发光性能的影响。通过这种方法制备了在 410 nm 激发下, 发光中心位于 690 nm 的红色发光材料。

关键词 材料; 溶胶-凝胶法; 微波辐射; 红色荧光粉; $\text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

中图分类号 O482.31 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0316001

Luminescent Properties of Red Phosphors Prepared by Sol-Gel and Microwave Radiation Methods

Li Yali Wang Chaonan Song Guohua Ji Xianming

(School of Science, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007, China)

Abstract Sol-gel and microwave radiation methods are used to synthesize red phosphors of Mg_2SiO_4 doped with Mn^{2+} and Dy^{3+} . The effect of the concentration of Mn^{2+} and the microwave synthesis time on luminescence spectra is investigated. In the co-doped samples, the influence of concentration of Dy^{3+} on luminescence spectra is also investigated. The red color phosphors of $\text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, which can be excited effectively under 410 nm radiation, are obtained by means of these two methods. The samples show a red emission peaked at 690 nm.

Key words materials; sol-gel method; microwave radiation; red phosphor; $\text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

OCIS codes 160.2540; 160.5690; 160.6060

1 引 言

自从 1997 年白光发光二极管(LED)问世以来, 由于它的寿命长、节能和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], 有望成为 21 世纪替代传统照明器件的新光源。实现白光 LED 的途径有三个: 1) 将红、绿、蓝三色芯片按比例组合封装产生白光; 2) 用蓝光 LED 芯片激发产生黄色光的 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 荧光粉, 将蓝光、黄光混合成白光^[2]; 3) 用近紫外光 LED 激发蓝色、绿色和红色荧光粉形成蓝光、黄光和红光, 组合而产生白光。第二种是实现白光 LED 常用的方法, 但对于蓝光和黄光组合的白光, 由于 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 发射的黄光

缺少红光部分的辐射, 只能获得低显色指数的二基色白光。提高白光 LED 显色指数的主要途径: 1) 在 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ 荧光粉中加入可被蓝光激发发出红光的荧光粉, 利用加入的红光改善白光的显色指数^[3]; 2) 用可被蓝光激发的发绿光的荧光粉和发红光的荧光粉替代 $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$, 利用蓝光、绿光和红光混合出三基色白光, 从而获得高显色指数的白光^[4]。可见红色荧光粉在调制白光 LED 和改善其显色效果方面起着至关重要的作用。随着近紫外(NUV~400 nm)LED 技术的成熟, 采用近紫外(380~400 nm)InGaN 管芯激发三基色荧光粉实现白光 LED 已经成为目前国际上该领域研究的热点之一, 制造高显色指数、低色温

收稿日期: 2010-03-10; **收到修改稿日期**: 2010-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(10674047)、江苏省自然科学基金(BK2008183)、华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室开放基金、江苏省高校自然科学基金(08KJD430018)和南通市科技局应用研究项目(K2007015)资助课题。

作者简介: 李雅丽(1961—), 女, 副教授, 主要从事发光材料和原子分子光学等方面研究。E-mail: liyali@ntu.edu.cn

* **通信联系人**。E-mail: jixm@ntu.edu.cn

和大功率白光 LED 是白光 LED 发展的总趋势。但是目前缺少能够被现有的蓝光、紫外光和近紫外光 LED 芯片激发的高效红色荧光粉,开发能够被蓝光、紫外光和近紫外光 LED 芯片激发的红色荧光粉是白光 LED 发展的关键因素^[5]。然而在三基色荧光粉中,红色荧光粉的性能与绿色和蓝色荧光粉无法相提并论,是制约白光 LED 发展的瓶颈所在^[5]。因此人们一直力图寻找新的基质,开发新组分的红色荧光粉,同时也在不断对现有红色荧光粉进行合成方法等方面的改进。长期以来,红色是由氧化钇铕和铝酸盐提供的。氧化钇铕价格贵,发射波长较短,仅为 610~620 nm,能够找到替代氧化钇发深红色光的荧光粉,从而降低成本这一直是人们努力的方向。铝酸盐红色发光材料,虽然具有亮度高、性能稳定和不含放射性等优点,但是铝酸盐本身存在一些功能性缺失和不足,如耐久性和抗高温氧化性能差等^[6],制约了其在不同领域中的进一步应用。相比之下硅酸盐,具有良好的化学稳定性、耐化学腐蚀和热稳定性能好^[7~14],合成工艺简单,而且高纯二氧化硅原料价廉、易得,烧结温度低,有着明显好于铝酸盐和氧化钇铕发光材料的应用前景。在强晶场的硅酸盐基质中, Mn^{2+} 呈现有效的红色发光,且发射波长很容易被晶场调控,选择的余地较大。 Mn^{2+} 的激发谱除了 3d-3d 激发带外(位于近紫外和可见光区)外,在近紫外容易被激发^[15],适合近紫外-蓝光芯片激发^[16]。研究新型的具有高发光效率的 Mn^{2+} 掺杂材料,对于其在蓝绿光波段的激发以及绿色照明等领域的应用极为重要^[17]。 Dy^{3+} 的共掺杂可以改变晶场,从而影响 Mn^{2+} 的发光性质。本文采用溶胶-凝胶法和微波辐射法制备了 Mn^{2+} , Dy^{3+} : Mg_2SiO_4 红色发光材料,研究了合成时间、 Mn^{2+} 浓度及 Dy^{3+} 的掺杂浓度对该材料发光性能的影响。

2 实 验

2.1 实验试剂

正硅酸乙酯[(C_2H_5)₄SiO₄, TEOS]、无水乙醇(C_2H_5OH)、硝酸(HNO_3)、氧化镁(MgO)和硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$),这些药品均为国产 AR 级,氧化镱(Dy_2O_3)为国产 3N 级,用 Fe_3O_4 作微波吸收剂。

2.2 材料制备

将固态 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 溶解于高纯水中制成水溶液;将浓硝酸倒入烧杯,边磁力搅拌边慢慢加入 MgO,待反应完全后,再加入 $MnSO_4$ 溶液得到透明的混合溶液。将一定量的乙醇一次性加入上述混合溶液中,在

75 °C 恒温下磁力搅拌,待充分搅拌后,滴加 TEOS 使液体逐渐变得粘稠,最后得到凝胶。将凝胶置于恒温干燥箱中干燥后,研磨得到前驱粉末。把前驱粉末装进小坩锅,再套到大号坩锅中,中间填充微波吸收剂,然后放到微波炉中,将微波炉的功率调到 720 W,微波加热不同的时间后即制备得到最终产物。

在实验过程中,物料配比按 Mg_2SiO_4 的化学计量比称量,其他物料按给定掺杂浓度称量。文中所有元素的含量均用相对 Mg 的原子数分数(%)表示。分别研究了微波加热时间、 Mn^{2+} 掺杂浓度及 Mn^{2+} , Dy^{3+} 共掺杂时 Dy^{3+} 掺杂浓度的改变对样品发光性质的影响。

2.3 仪器及设备

利用英国爱丁堡公司生产的 FLS920 瞬态/稳态荧光分光光度计测量样品的激发谱和发射谱。X 射线衍射(XRD)图采用丹东奥龙射线仪器有限公司生产的 Y-2000 型 X 射线衍射仪进行测量。实验中所用的微波炉型号为广东格兰仕集团有限公司的 WG900DSL 23D-K6。

3 结果与讨论

3.1 Mn^{2+} : Mg_2SiO_4 样品的结构分析

图 1 为微波加热 7 min 制备的 Mn^{2+} (1%): Mg_2SiO_4 荧光粉的 XRD 图,从图中可以看出,制备得到的样品主相为 Mg_2SiO_4 ,含有少量的 $MgSiO_3$ 相。众所周知,硅酸盐晶相与发光之间密切相关,根据已有的研究报道^[18],此处的发光相应为 Mg_2SiO_4 。

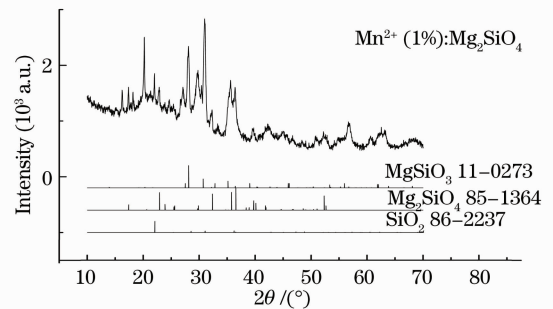


图 1 Mn^{2+} (1%): Mg_2SiO_4 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of Mn^{2+} (1%): Mg_2SiO_4 synthesized

3.2 激发光谱和发射光谱

3.2.1 单掺 Mn^{2+} 的 Mg_2SiO_4 样品的激发和发射光谱

以 660 nm 为监测波长,测量了 Mn^{2+} 掺杂相对 Mg 的原子数分数为 1%,微波加热时间分别为 5, 6 和 7 min 的样品的激发谱,如图 2 所示。波长小于 300 nm 的强激发峰源于 Mn^{2+} - O^{2-} 之间的电荷迁移跃迁。位于 366 nm 和 410 nm 的激发峰对应于

Mn^{2+} 基态 6A_1 到 $^4T_2(4D)$ 和 $^4A_1(4G)$ 激发态的跃迁。由于自旋选择定则和宇称选择定则的禁戒,这两个激发峰的强度要相对弱一些。图2的插图为样品在300~600 nm波段激发谱的放大图,从中可以看到,当只微波加热5 min时,3d组态内的跃迁激发峰非常弱。但是随着微波加热时间的增加,激发峰显著增强,微波加热7 min制备的样品在410 nm

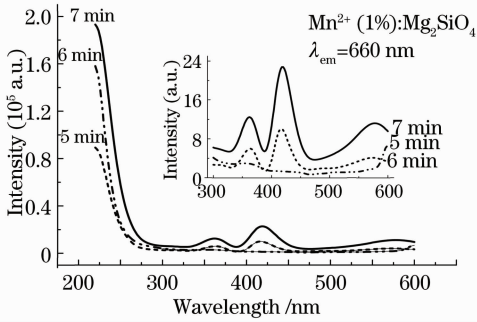


图2 微波不同时间制备的样品的激发光谱
Fig. 2 Excitation spectra of samples prepared with different microwave time

处存在非常有效的激发。微波加热时间越长,原子有更多的时间发生迁移生长,晶粒中缺陷就越少,越有利于减少激发能的无辐射跃迁,因此激发谱增强。

图3(a),(b)分别为以366 nm和410 nm为激发光,经不同微波时间制备的 $Mn^{2+}(1\%):Mg_2SiO_4$ 的发射光谱图。 $Mn^{2+}(1\%):Mg_2SiO_4$ 的发光峰为大约位于690 nm的宽谱带,高斯拟合的结果显示,这个宽发射峰由位于671 nm和723 nm的两个发射峰叠加而成[如图3(a)插图所示],分别对应于占据 Mg_2SiO_4 晶格中 M_2 和 M_1 格位的 Mn^{2+} 的发光。在366 nm和410 nm激发下,微波加热5 min得到的样品的发光强度都很弱,在实验上几乎探测不到发光信号,因此在图中没有给出5 min样品的发光谱。当微波加热时间延长为6 min时,发光明显增强,微波加热7 min时,发光继续增强。从图3(a),(b)的对比可见,同样样品在410 nm激发下的发光比在366 nm激发下的发光要强得多,与激发谱中激发峰的相对强度相一致。在接下来的实验中均选择410 nm为激发光,因为410 nm光波长与近紫外InGaN管芯的发光波长非常接近。

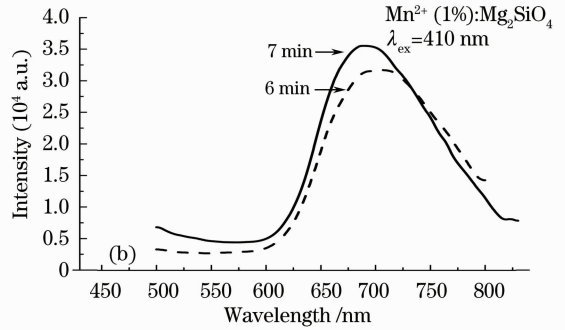
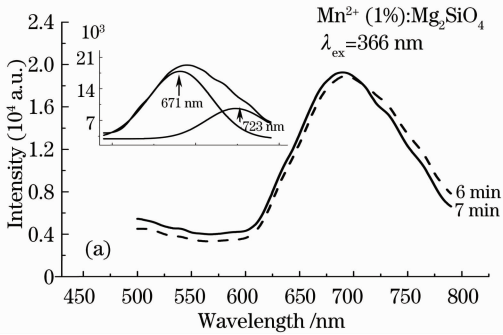


图3 分别以(a) 366 nm和(b) 410 nm光为激发光,测得样品的发射光谱
Fig. 3 Emission spectra of samples excited with (a) 366 nm and (b) 410 nm light

在微波加热7 min条件下,制备了 Mn^{2+} 掺杂相对Mg的原子数分数分别为0.5%,1%,1.5%和2%的一组样品,其发射谱如图4所示,激发波长为410 nm。从图中可以看到, Mn^{2+} 掺杂相对Mg的原子数分数从0.5%增加为1%时,发光显著增强。但是随着 Mn^{2+} 浓度的继续增加,由于浓度猝灭, Mn^{2+} 的发光逐渐减弱。而且随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加,发光峰发生明显红移,从原子数分数为1%时的690 nm红移到原子数分数为2%时的720 nm。这是由于两个叠加峰的相对强度发生了变化,同时由于 Mn^{2+} 之间交换相互作用使两个峰都往长波方向移动造成的。此处,相对Mg的 Mn^{2+} 原子数分数

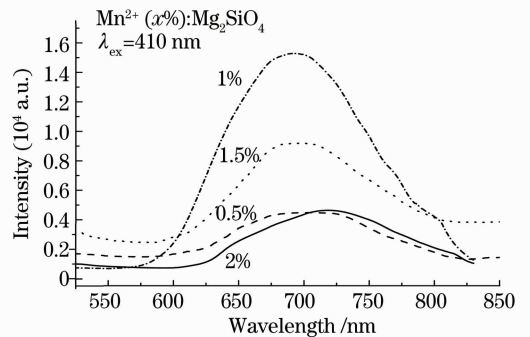


图4 不同掺杂浓度的 $Mn^{2+}:Mg_2SiO_4$ 的发射光谱
Fig. 4 Emission spectra of $Mn^{2+}:Mg_2SiO_4$ with different doping concentration

仅从 1% 增加为 2% 即使其发生明显红移, 因此, 可以通过对 Mn^{2+} 掺杂浓度更精细的调控得到特定波长的发光。

3.2.2 Dy^{3+} , Mn^{2+} 共掺的 Mg_2SiO_4 样品的发射光谱

图 5 为微波加热 7 min, Mn^{2+} 相对 Mg 的原子数分数为 1%, 不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 Mg_2SiO_4 在 410 nm 激发下的发射光谱。共掺了 Dy^{3+} 样品的发光都比单掺 Mn^{2+} 的样品发光要强, 且在 Dy^{3+} 相对 Mg 的原子数分数小于 4% 时, 随着 Dy^{3+} 浓度的增加, 发光逐渐增强。当掺入一定量的 Dy^{3+} 之后, Mn^{2+} 发光增强可能是由于 Dy^{3+} 离子破坏了晶格对称性^[19,20], 使选择定则禁戒被部分解除。但是, 当 Dy^{3+} 共掺相对的 Mg 的原子数分数为 6% 时, 发光又比共掺相对 Mg 的 4% 的样品有所减弱。这可能是由于过量的 Dy^{3+} 掺杂, 在晶格中形成缺陷, 构成发光的猝灭中心, 使得发光又有所减弱造成的。

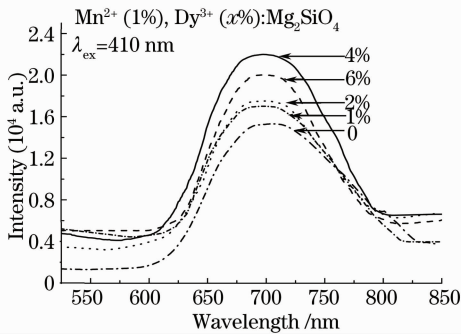


图 5 Mn^{2+} (1%) : Mg_2SiO_4 中掺杂不同浓度的 Dy^{3+} 的发光光谱

Fig. 5 Mn^{2+} (1%) : Mg_2SiO_4 phosphors co-doped with different concentration of Dy^{3+}

4 结 论

用溶胶-凝胶法和微波辐射加热法成功制备了红色荧光粉 Mn^{2+} , Dy^{3+} : Mg_2SiO_4 , 研究了微波加热时间、 Mn^{2+} 掺杂浓度和 Dy^{3+} 共掺杂对样品发光性质的影响。样品的激发和发射谱显示, 微波加热时间的小变动会对样品的发光产生重要影响。把微波加热时间从 5 min 延长为 7 min 可以使样品的发光得到显著增强。由于浓度猝灭, Mn^{2+} 掺杂浓度的增加使其发光迅速减弱, 同时由于 Mn^{2+} 之间的交换相互作用, 使发光峰发生明显红移。适当 Dy^{3+} 的引入, 引起材料中晶格畸变, 可以使 Mn^{2+} : Mg_2SiO_4 的发光得到进一步增强。

溶胶-凝胶和微波辐射加热法, 制备过程简单、快捷, 也不需要长时间的高温煅烧处理, 是一种环

保、节能、绿色的材料制备方法, 在能源紧缺的今天具有重要的实际应用前景。在本文中, 采用溶胶-凝胶法和微波辐射法制备的 Mn^{2+} , Dy^{3+} : Mg_2SiO_4 样品在 410 nm 处存在高效的激发, 可以与近紫光 InGaN 管芯配合使用, 有望应用于白光 LED。通过改变 Mn^{2+} 掺杂, 可以使发射光波长由 690 nm 红移到 740 nm, 即发光颜色变为深红, 能够有效地改善白光 LED 的显色指数。

参 考 文 献

- Zhang Guoyou, Zhao Xiaoxia, Meng Qingyu *et al.*. Preparation and property of red emitting phosphor $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ for white LEDs [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2007, **28**(1): 57~61
- 张国华, 赵晓霞, 孟庆裕等. 白光 LED 用红色荧光粉 $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及表征 [J]. *发光学报*, 2007, **28**(1): 57~61
- Y. Huh, J. Shin, Y. Y. Kim *et al.*. Optical properties of three-band white light emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(2): H57~H60
- M. Yamada, T. Naitou, K. Lzuno *et al.*. Red-enhanced white-light-emitting diode using a new red phosphor [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Chem. Sol.*, 2003, **42**(1A/B): L20~L23
- Wang Tao, Jing Yanjun, Zhu Yuehua *et al.*. Progress of the research on tungstate and molybdate red phosphor for white-LED [J]. *China Light & Lighting*, 2008, (2): 16~20
- 王涛, 井艳军, 朱月华等. 白光 LED 用钨、钼酸盐红色荧光粉的研究进展 [J]. *中国照明电器*, 2008, (2): 16~20
- Jing Yanjun, Zhu Xianzhong, Wang Haiibo *et al.*. Progress of the research on red phosphor for white-LED [J]. *Advanced Materials Industry*, 2007, (2): 67~70
- 井艳军, 朱宪忠, 王海波等. 适用于白光 LED 的红色荧光粉的研究进展 [J]. *新材料产业*, 2007, (2): 67~70
- Lü Xingdong. Research progress in functional surface modification for aluminate low afterglow phosphors [J]. *Materials Review*, 2008, **22**(1): 34~36
- 吕兴栋, 铝酸盐长余辉发光材料的功能化表面改性研究进展 [J]. *材料导报*, 2008, **22**(1): 34~36
- Li Chenxia, Kang Juan, Zheng Fei *et al.*. Upconversion luminescence of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride silicate glass ceramics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1185~1189
- 李晨霞, 康娟, 郑飞等. 共掺杂的氧化氟硅酸盐微晶玻璃上转化发光 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1185~1189
- C. R. Ponda, T. Amrein. Evidence for exchange-induced luminescence in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ [J]. *J. Lumin.*, 1996, **69**(5-6): 245~248
- A. M. Pires, M. R. Davolos. Luminescence of europium (III) and manganese (II) in barium and orthosilicate [J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**(1): 21~27
- N. Tanhavinia, G. Lerondel, H. Makino *et al.*. Activation of porous silicon layers using $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor particles [J]. *J. Lumin.*, 2002, **96**(2): 171~175
- Hao Yan, Wang Yuhua, Zhang Zhanhui. Preparation and photoluminescence of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor by combustion technique [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2004, **25**(4): 441~445
- 郝艳, 王育华, 张占辉. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的燃烧法合成及其发光特性 [J]. *发光学报*, 2004, **25**(4): 441~445
- Zhang Maisheng, Qi Jiexiong, Yang Yansheng. Synthesis of photophosphor $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, Er^{3+} with subnanometer size by sol-gel and microwave radiation methods [J]. *Chinese J. Lumin.*, 1999, **20**(3): 258~261

- 张迈生, 祁家雄, 杨燕生. Sol-Gel法和微波辐射法合成亚纳米级 $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}, E_2^{3+}$ 高效绿色荧光体[J]. 发光学报, 1999, **20**(3): 258~261
- 13 Lei Bingfu, Liu Yingliang, Ye Zeren *et al.*. Long-lasting properties of $Zn_2SiO_4 : Mn, Cd$ phosphor [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2005, **26**(1): 67~71
雷炳福, 刘应亮, 叶泽人等. $Zn_2SiO_4 : Mn, Cd$ 磷光体的长余辉特性[J]. 发光学报, 2005, **26**(1): 67~71
- 14 Yang Zhiping, Wang Shaoli, Yang Guangwei *et al.*. Luminescent properties of $Sr_2SiO_4 : Sm^{3+}$ red phosphor [J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2007, **35**(12): 1587~1589
杨志平, 王少丽, 杨光伟等. $Sr_2SiO_4 : Sm^{3+}$ 红色荧光粉的发光特性[J]. 硅酸盐学报, 2007, **35**(12): 1587~1589
- 15 Yan Wuzhao, Lin Lin, Chen Yonghu *et al.*. New red long afterglow aluminate materials doped with Mn^{4+} [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2008, **29**(1): 114~118
闫武钊, 林林, 陈永虎等. Mn^{4+} 掺杂的新型铝酸盐红色长余辉材料[J]. 发光学报, 2008, **29**(1): 114~118
- 16 Su Xingyu, Ju Haidong, Ye Renguang *et al.*. Luminescent properties of $CaSi_2N_2O_2 : Eu^{2+}$ codoped with Dy^{3+} or Gd^{3+} [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(3): 844~848
苏醒宇, 鞠海东, 叶仁广等. $Eu^{2+}, Dy^{3+} (Gd^{3+})$ 共掺杂 $CaSi_2N_2O_2$ 荧光粉发光性质[J]. 光学学报, 2010, **30**(3): 844~848
- 17 Xia Haiping, Zhang Xinmin, Xu Tiefeng *et al.*. Spectral characteristics of $Mn^{2+} : BeAl_2O_4$ crystals [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 116~118
夏海平, 张新民, 徐铁峰等. $Mn^{2+} : BeAl_2O_4$ 晶体的光谱特性[J]. 光学学报, 2007, **27**(1): 116~118
- 18 Lin Lin, Yin Min, Shi Chaoshu *et al.*. Preparation and photoluminescence of red long afterglow phosphor: $Mg_2SiO_4 : Dy^{3+}, Mn^{2+}$ [J]. *Chinese J. Lumin.*, 2006, **27**(3): 331~336
林林, 尹民, 施朝叔等. 红色长余辉材料的制备及发光特性[J]. 发光学报, 2006, **27**(3): 331~336
- 19 He Xiyun, Zhang Yong, Zheng Xinsen *et al.*. Structure and electro-optical property of the Dy^{3+} codoped zirconate-titanate ceramics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1601~1604
何夕云, 张勇, 郑鑫森等. 镧掺杂锆钛酸铅透明陶瓷的结构和电光性能[J]. 光学学报, 2009, **29**(6): 1601~1604
- 20 Yang Zhiyong, Luo Lan, Chen Wei. Spectral analyses rare-earth ions in solid luminescent materials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 598~602
杨志勇, 罗澜, 陈玮. 稀土掺杂固体发光材料的光谱分析[J]. 光学学报, 2007, **27**(4): 598~602