

# ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 红色荧光粉的制备及发光性能

李兆, 王永锋, 曹静, 吴坤尧, 王亚楠

西安航空学院材料工程学院, 陕西 西安 710077

**摘要** 采用高温固相法制备了 ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 红色荧光粉。通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和光致发光光谱(PL)对样品的物相、形貌及发光性能进行了表征。结果表明: 所合成的 ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 红色荧光粉为四方锆石型结构。激发光谱中, 位于 382, 395 和 466 nm 的激发峰分别归属于<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>7</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub> 及<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub> 跃迁。发射光谱中, 位于 598, 622 和 710 nm 的发射峰对应 Eu<sup>3+</sup> 的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 及<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 跃迁。当 Eu<sup>3+</sup> 掺杂量为 7%, 1 200 °C 煅烧 3 h 时, ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 红色荧光粉 CIE 色坐标为 (0.671 6, 0.327 3), 荧光寿命为 0.521 ms, 是一种有望用于白光 LED 的高效红色荧光粉。

**关键词** 白光 LED; ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>; 荧光粉; 光学性能

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3077-04

## 引言

白光 LED 是由发光二极管芯片和可被 LED 有效激发的荧光粉组合而成, 能获得各种室温发白光的器件, 作为一种新型全固态照明光源, 深受人们的重视。白光 LED 用于照明具有节能、环保和绿色照明的优点<sup>[1-5]</sup>。由于其具有众多的优点, 因此白光 LED 具有广阔的应用前景和潜在的市场。目前最常用的白光 LED 制作方式是由蓝光 LED 芯片和可被蓝光有效激发的发黄光的 YAG: Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉组合, 其优点是此种组合制作简单, 在所有白光 LED 的组合方式中成本最低而效率最高。同时这种组合的最大不足是显色性偏低, 最大仅为 74 左右。这主要是由于荧光粉在红光区域的光度太弱所致, 而目前在光转换效率高和热稳定性优良的荧光粉中, 又特别缺少可被蓝光和近紫外光有效激发的高效红色荧光粉<sup>[6-8]</sup>。目前大多数的红色荧光粉, 所掺杂的稀土离子大多为 Eu<sup>3+</sup>, 这是因为 Eu<sup>3+</sup> 具有着丰富的红光跃迁体系。钒酸根作为材料基质时能吸收紫外辐射并传递给稀土离子, 从而对稀土离子的发光具有很好的敏化作用(在半导体本体中产生电荷载体的过程), 是一种优异的基质材料, 李中元等<sup>[9]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了 Na<sub>2</sub>Y<sub>1-x</sub>Mg<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: xEu<sup>3+</sup> (x=0.15~0.75) 系列自激活荧光粉。用 XRD、SEM、光致发光光谱和荧光衰减曲线分别对其结构、形貌和发光性能进行表征。燕映霖等<sup>[10]</sup>采用水热法合成出一系列 GdVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 荧光粉, 研究了表面活性剂和体系 pH 对产物形貌的影

响。软化学合成法得到的荧光粉发光强度较低, 同时目前对于 ScVO<sub>4</sub> 基质研究较少, 本文以 ScVO<sub>4</sub> 为基质, 以 Eu<sup>3+</sup> 为激活剂, 采用高温固相法制备了 ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 红色荧光粉, 并通过 XRD, SEM 和 PL 等测试手段对样品的物相、形貌及发光性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

制备 ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 红色荧光粉所用的实验原料主要有氧化钪(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、氧化铕(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)等, 以上试剂都购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 产物的合成及表征

按照化学计量比准确计算并称取 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 置于玛瑙研钵中, Eu<sup>3+</sup> 的掺杂浓度为 1%, 3%, 5%, 7% 和 9%。再以无水乙醇(有利于原料之间充分反应, 提高目标产物的结晶性)作为助溶剂充分研磨 30~60 min 后得到前驱体。将前驱体在马弗炉中 1 200 °C 进行煅烧, 煅烧完成随炉冷却至室温取出烧结体, 得到 ScVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 目标产物。荧光粉的结构采用德国布鲁克公司生产的 D8 advance 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析; 样品表观形貌采用美国 FEI 公司的 QUANTA 600F 场发射扫描电镜分析; 样品激发和发射光谱等光学性能采用日本日立 F4600 紫外可见荧光分光光度计测试。

收稿日期: 2019-10-26, 修订日期: 2020-02-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51474170, 21205092)资助

作者简介: 李兆, 1986 年生, 西安航空学院材料工程学院副教授

e-mail: pylizhao@163.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的 X 射线衍射分析

图 1 是以  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为原料, 1 200 °C 下高温煅烧 3 h 条件下不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 XRD 图谱, 由图 1 可知, 不同含量  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的衍射峰的峰形均与 JCPDS 标准卡片 (No. 06-06200) 一致, 没有多余的杂质峰出现, 由此可知, 采用高温固相法制备的白光 LED 用的  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  发光材料为四方锆石型结构, 激活剂  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂对  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  的物相结构没有产生影响, 样品衍射峰角度没有发生偏移,  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Sc}^{3+}$  的离子半径分别为 0.095 和 0.073 nm, 且二者均属于稀土离子, 其离子半径相差不大, 因此  $\text{Eu}^{3+}$  可以成功去取代  $\text{Sc}^{3+}$  的位置,  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂后将占据  $\text{Sc}^{3+}$  的格位, 因此少量  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂对其晶体结构没有影响。

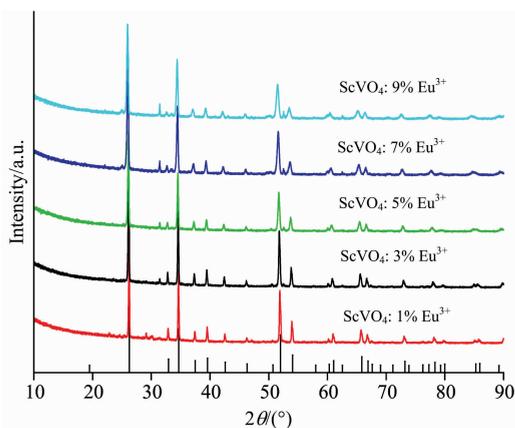


图 1  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  phosphors

### 2.2 $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的 SEM-EDS 分析

图 2 为以  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为原料, 1 200 °C 下高温煅烧 3 h 条件下  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量为 7% 的  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 SEM 及 EDS 能谱图, 从 SEM 图可以看出,  $\text{Sc}_{0.93}\text{Eu}_{0.07}\text{VO}_4$  荧光粉外观为类球形, 颗粒粒径为 2~3  $\mu\text{m}$ , 粒径大小对荧光粉有较大影响, 大粒度的荧光粉具有更高的亮度, 但是对紫外线的吸收率会下降, 粒径过小, 会使荧光粉颗粒的结晶度下降致使发光亮度下降。因此理想的荧光粉微观上应该是形貌规则、大小均一, 从而可以获得较高的发光效率。类球形的  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉粉体具有最小的受力面积, 使得不规则发光层最小化, 因此具有较长的发光寿命。从 EDS 能谱中可以看到掺杂的稀土  $\text{Eu}^{3+}$  的特征峰, 由此可知  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉制备中实现了  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂, 因此可知  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂进入晶格体系内, 取代了具有相近离子半径的  $\text{Sc}^{3+}$  位置, 作为激活离子成功实现发光。

### 2.3 $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的光学性能分析

图 3 是不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度下  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发图谱, 从图中可以知道不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度下的荧光粉其激发峰位置一致, 激发强度随着浓度的改变而改变。激发峰

的位置分别为 382, 395 和 466 nm, 其所对应  $\text{Eu}^{3+}$  的吸收跃迁分别为  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  和  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 。特征吸收峰中, 当其为 395 nm 时, 5 种不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的荧光粉, 其激发强度均在此点达到最大值。通过对不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉激发图谱的分析, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增加, 样品的激发强度先逐渐增加, 当  $x=0.07$  时, 位于 395 nm 的激发光达到最强。然而, 继续增加  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量, 激发光强度逐渐减弱, 因此  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{ScVO}_4$  中的最佳掺杂摩尔分数为 0.07,  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉可以被紫外 LED 有效激发。

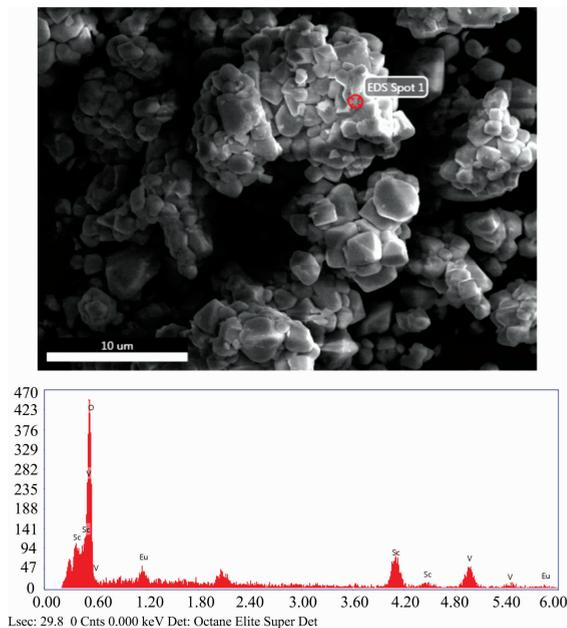


图 2  $\text{ScVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  的 SEM-EDS 照片

Fig. 2 SEM-EDS images of  $\text{ScVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  phosphors

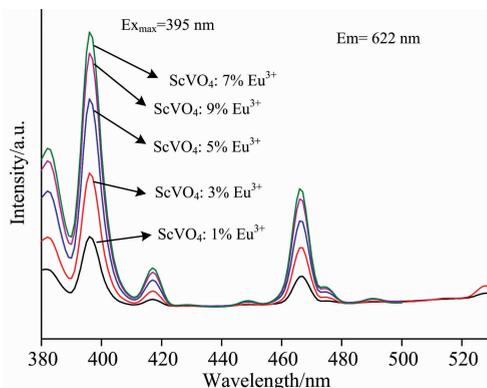


图 3  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  phosphors

图 4 为激发波长 395 nm 条件下的  $\text{ScVO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$  ( $x=1\%$ ,  $3\%$ ,  $5\%$ ,  $7\%$ ,  $9\%$ ) 的发射光谱,  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉的发射峰主要包括位于 598 nm 的发射峰对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  的跃迁; 位于 622 nm 的发射峰对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  的跃迁; 位于 710 nm 的发射峰对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  的跃迁, 劈裂现象出现在  $(622 \text{ nm}) {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 、 $(702 \text{ nm}) {}^5D_0 \rightarrow$

${}^7F_4$ , 很大程度上是由于电荷周围不对称晶体场引起的。由图可知, 发射光谱随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度不断增加,  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  对应的发射光谱强度呈现出先增加后减小的趋势,  $7\% \text{Eu}^{3+}$  掺杂对应发射强度最大值, 出现这种变化趋势的原因是由于  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭。因此  $\text{Eu}^{3+}$  在  $\text{ScVO}_4$  中发光的最佳摩尔分数为 0.07。以聚四氟乙烯作为空白样品(标准)进行

测定,  $\text{ScVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  其相对量子效率为 91.25%。

图 5 为  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 3 h 后  $\text{ScVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 CIE 色坐标, 由图 5 可知, 样品色坐标为 (0.671 6, 0.327 3), 该样品的色坐标与标准红色坐标(0.67, 0.33)非常接近, 因此  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉有望成为应用于白光 LED 的红色发光材料。

图 6 是对煅烧温度为  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、煅烧时间为 3 h、掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  浓度为 7% 下的  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光衰减曲线: 其中黑色线反映了样品发光强度与时间的关系, 红色线为拟合曲线。由图可知, 发光强度随时间的衰减曲线符合指数函数  $y = A_1 \exp(-x/t_1) + y_0$ , 其中  $y$  表示样品的发光强度、 $x$  表示时间、 $t_1$  表示荧光寿命,  $y_0$  的值为 28.319 92,  $A_1$  的值为 14 639.032 4。荧光寿命用  $\tau$  表示, 可以计算出该荧光粉的荧光寿命  $\tau$  为 0.521 ms, 高于文献报道的 0.472 ms, 因此该荧光粉具有较长的荧光寿命。

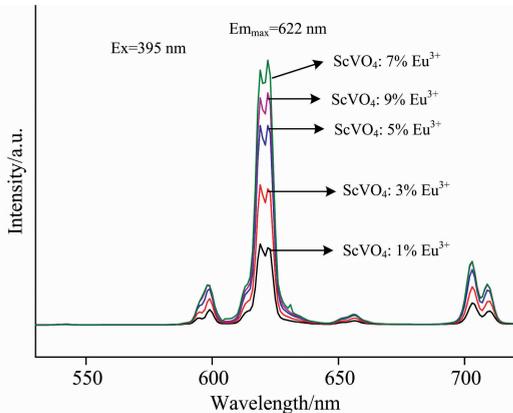


图 4  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱

Fig. 4 Emission spectrum of  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  phosphors

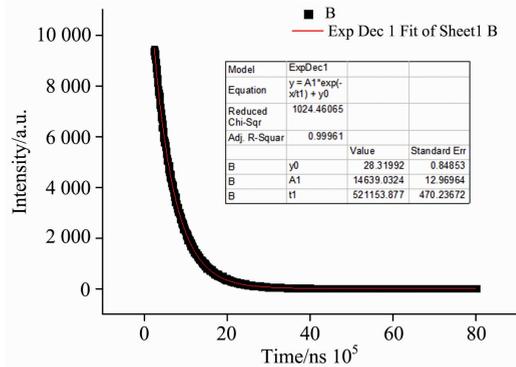


图 6  $\text{ScVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  的荧光寿命衰减曲线

Fig. 6  $\text{ScVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  fluorescence lifetime decay curve

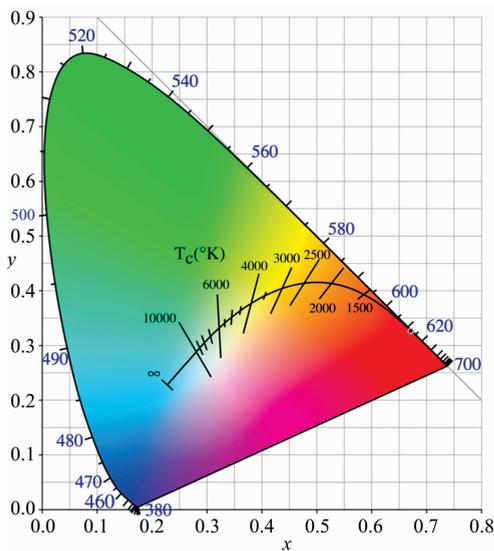


图 5  $\text{ScVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 CIE 色坐标

Fig. 5 CIE color coordinates of  $\text{GdVO}_4 : 7\% \text{Eu}^{3+}$  phosphors

### 3 结论

采用高温固相法合成了物相纯净、粒度为  $2 \sim 3\ \mu\text{m}$  的  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉, 研究结果显示该荧光粉适于蓝光 LED 芯片和紫外芯片激发, 能够成功发射红色光, 发射峰位于 598, 622 和 710 nm 的发射峰分别归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  及  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  的跃迁, 其中以位于 622 nm 的红光发射最强。调节  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂摩尔分数, 可提高  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉的发光强度, 该荧光粉色坐标位于 (0.671 6, 0.327 3), 荧光寿命为 0.521 ms, 因此  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  是一种有望应用于白光 LED 中的红色荧光材料。

### References

[ 1 ] ZHANG Na, ZHUO Ning-ze, CHENG Shao-wen, et al(张 娜, 卓宁泽, 程少文, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(10): 3030.

[ 2 ] Li Zhao, Wang Yongfeng, Cao Jing. Journal of Wuhan University of Technology • Materials Science, 2018, 33(5): 1028.

[ 3 ] Li Zhao, Wang Yongfeng, Cao Jing, et al. Journal of Rare Earths, 2016, 34(2): 143.

[ 4 ] Cho S. Journal of the Korean Physical Society, 2019, 74(7): 707.

[ 5 ] Hämmer M, Gassmann A, Reller A, et al. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(4): 2294.

[ 6 ] LI Zhao, ZHAO Xi-cheng, JIANG Yuan-ru, et al(李 兆, 赵西成, 江元汝, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2014, 42(10): 1279.

- [ 7 ] LI Zhao, ZHAO Xi-cheng, JIANG Yuan-ru, et al(李 兆, 赵西成, 江元汝, 等). Jorunal of Functional Materials(功能材料), 2014, (15): 15046.
- [ 8 ] LI Zhao, WU Kun-yao, WANG Yong-feng, et al(李 兆, 吴坤尧, 王永锋, 等). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2017, (4): 274.
- [ 9 ] LI Zhong-yuan, LI Yong, XIA Ai-lin(李中元, 李 勇, 夏爱林). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2017, (3): 296.
- [10] YAN Ying-lin, WANG Juan, WANG Liang-liang, et al(燕映霖, 王 娟, 王亮亮, 等). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2015, 29(4): 307.

## Preparation and Performance of Red Phosphor $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ for White LEDs

LI Zhao, WANG Yong-feng, CAO Jing, WU Kun-yao, WANG Ya-nan  
School of Materials Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China

**Abstract**  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  red phosphor was prepared using-high temperature solid-state method. The phase, morphology and luminescence properties of the samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence spectrum (PL). The results showed that; the synthesized  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  red phosphor was a tetragonal system with near-spherical surface. In the excitation spectrum, the excitation peaks at 382 nm, 395 and 466 nm were attributed to  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  and  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  transitions, respectively. In the emission spectrum, the emission peaks at 598, 622 and 710 nm correspond to  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  and  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  transitions of  $\text{Eu}^{3+}$ . When  $\text{Eu}^{3+}$  has a doping ratio of 7% and is calcined at 1 200 °C for 3 h,  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  red phosphor has a CIE color coordinate of (0.671 6, 0.327 3) and fluorescence lifetime of 0.521 ms, which is a kind of high-efficiency red phosphor expected to be used in white LED.

**Keywords** White LEDs;  $\text{ScVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ; Phosphor; Optical performance

(Received Oct. 26, 2019; accepted Feb. 21, 2020)