

全光谱白光发光二极管用 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 黄色荧光粉的制备及光学性能

朱久军¹ 罗来慧¹ 杜鹏^{*,1} 薛俊鹏^{*,2}

(¹ 宁波大学物理科学与技术学院, 宁波 315211)

(² 釜庆国立大学物理学院, 釜山 608-737, 韩国)

摘要: 基于蓝光芯片激发黄色荧光粉或近紫外芯片激发三基色荧光粉构建的白光发光二极管(WLED)在青光区域呈现明显的凹口, 导致白光的色彩性能不够理想。为了弥补这一缺陷, 实现全光谱白光, 我们设计了 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 黄色荧光粉, 其发射波长范围为 400~750 nm。在 387 nm 激发下, 在所制荧光粉中可同时获得来自 VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 的发射光。 Eu^{3+} 在 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 基质中的最佳掺杂浓度(物质的量分数)为 0.05, 且 VO_4^{3-} 基团向 Eu^{3+} 的能量传递效率达到 64.9%。基于变温的发射光谱, 揭示了所制荧光粉的热稳定性并发现 VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 的激活能分别为 0.538 和 0.510 eV。此外, 将所制黄色荧光粉与商用蓝色荧光粉和近紫外芯片进行封装整合, 得到可发射暖白光的 WLED 器件, 其色温和显色指数分别为 3 843 K 和 85.8。

关键词: 白光发光二极管; 荧光粉; 荧光; 稀土离子

中图分类号: O614.33+8; TB33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)02-0244-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.041

Synthesis and Optical Properties of Eu^{3+} -Doped $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ Yellow-Emitting Phosphors for Full-Spectrum White Light-Emitting Diode

ZHOU Jiu-Jun¹ LUO Lai-Hui¹ DU Peng^{*,1} XUE Jun-Peng^{*,2}

(¹ School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

(² Department of Physics, Pukyong National University, Busan 608-737, Republic of Korea)

Abstract: Traditional phosphor-converted white light-emitting diode (WLED), which is constructed either by using a blue-chip to pump yellow phosphors or a near-ultraviolet (NUV) chip to excite trichromatic phosphors, suffers from an evident cavity in the cyan region, resulting in the unsatisfied color quality of the white light. Thereby, Eu^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ yellow-emitting phosphors with the emission in a range of 400-750 nm were prepared to cover this spectral gap to obtain the full-spectrum white light. Excited by 378 nm, both the emissions arising from VO_4^{3-} group and Eu^{3+} were seen in the prepared samples. The optimal doping content (molar fraction) for Eu^{3+} ions in the $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ host was 0.05 and energy transfer efficiency from VO_4^{3-} group to Eu^{3+} was calculated to be around 64.9%. The thermal quenching performances of the final compounds were investigated via the use of the temperature-dependent emission spectra and the activation energies of the VO_4^{3-} group and Eu^{3+} were 0.538 and 0.510 eV, respectively. In addition, a WLED device using the prepared yellow-emitting phosphors, commercial blue phosphors, and NUV chip exhibited well-distributed warm white light with low color correlated temperature of 3 843 K and high color rendering index of 85.8.

Keywords: white light-emitting diode; phosphors; luminescence; rare-earth ions

0 引言

荧光粉转换的白光发光二极管(WLED)因其具有体积小、发光效率高、工作寿命长等优点^[1-2],被认为是第四代固态照明光源且最有望取代传统的白炽灯、荧光灯泡等现有光源。目前,商用WLED由蓝光芯片和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉组成。但由于该发射光谱中红光部分不足,导致其产生的白光具有高色温(CCT)和低显色指数(CRI)^[3-4]。为改善白光的色温和显色指数,科学家们提出了一些策略,如将三基色(蓝-绿-红)荧光粉与近紫外芯片整合,使用蓝芯片激发绿色和红色荧光粉等^[5-6]。最近,Cai等将 $\text{Ca}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ 红色荧光粉与商用蓝色荧光粉、商用绿色荧光粉和近紫外芯片相整合,制备出具有暖白光特性的WLED^[7]。此外,在近紫外光激发下,Wu等发现 $\text{Ca}_3\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 荧光粉能够发出较强的白光,可用于改善WLED^[8]。利用上述方法,虽然已获得一些性能较好的WLED,但在它们的光谱中仍有一个青光凹口(480~520 nm)^[9],无法获得全光谱的白光,限制其进一步的应用。鉴于此,寻找一种新型荧光粉来填补这一空白,获得全光谱WLED是非常必要的。

近年来,钒酸盐基化合物因其具有优异的光致发光性能、良好的化学和物理稳定性,且可作为稀土离子的基质材料和发光主体而引起了人们的广泛关注^[10-11]。在紫外或近紫外光的激发下,钒酸盐化合物可发射出明亮的可见光^[12-13]。事实上,一些钒酸盐化合物在近紫外区域表现出不同寻常的宽电荷转移吸收带,且在整个可见光(400~700 nm)范围内具有较强的宽发射带^[14-15]。在近紫外光激发下,Lin课题组发现 $\text{Rb}_3\text{RV}_2\text{O}_8$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$)荧光粉不仅能够发出耀眼的青绿光,而且其还可用于固态照明^[16]。太原理工大学Huang等指出 $\text{KCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉能够发射出明亮的黄光且其波长的范围为400~800 nm^[17]。此外,现已证明,在钒酸盐荧光粉中引入稀土离子,可实现 VO_4^{3-} 基团向稀土离子的能量传递,从而在稀土掺杂的钒酸盐荧光粉中同时观察到来自 VO_4^{3-} 和稀土离子的发射光^[18-19]。Das等揭示在 Tb^{3+} 掺杂 $\text{Ba}_2\text{Y}_{0.67}\text{V}_2\text{O}_8$ 荧光粉中, VO_4^{3-} 基团可将能量传递给 Tb^{3+} 离子,发光颜色从蓝色逐渐转变为青色^[20]。另外,在365 nm激发下,由于能量传递作用,随着 Eu^{3+} 离子浓度增加, $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光颜色从黄白逐渐变为纯白,其发射波长范围为400~700 nm^[21]。鉴于此,选择恰当的钒酸盐基质,并

引入稀土离子,有望获得一种可用于消除青光凹口的稀土离子掺杂钒酸盐荧光粉,从而获得荧光粉转换的全光谱WLED。

相对于其它的稀土离子,铕(Eu)离子由于其能够发射出强烈的红光($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)而被广泛用于红色激活剂^[22-23]。在本工作中,我们选择 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 作为基质材料,稀土离子 Eu^{3+} 作为掺杂剂,以获得高效的黄光荧光粉。采用溶胶-凝胶法技术,合成了一系列 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 荧光粉。我们对所制荧光粉的相纯度、形貌特性、热稳定性和光致发光性能进行了系统的讨论。此外,为了验证所制荧光粉在全光谱WLED应用中的可行性,我们将所制黄光荧光粉与商用蓝色荧光粉和近紫外芯片整合,制备了可发射暖白光的WLED。

1 实验部分

1.1 试剂

本实验中所用的试剂有四水合硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%)、硝酸钾(KNO_3 , 99%)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、钒酸铵(NH_4VO_3 , 99.95%)、五水合硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.5%)以及柠檬酸(99.8%)。上述试剂均从阿拉丁公司购买。

1.2 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 荧光粉的制备

利用溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,其中 x 为掺杂浓度,即加入的 Eu^{3+} 的物质的量与基底 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 中 Ca^{2+} 的物质的量之比, $x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ 。根据化学计量比,将相关试剂称重后溶于200 mL去离子水中,在强烈搅拌下产生均匀的混合溶液。然后,取适量的柠檬酸加入上述溶液中,其中所有金属离子与柠檬酸的物质的量比为1:2。随后用盖子将溶液密封,持续搅拌,在80℃下加热30 min。当溶液颜色变为蓝色时,取下盖子,使溶液蒸发,形成灰色的湿凝胶。随后,将湿凝胶在120℃下加热12 h,得到干凝胶。最后,将干凝胶转移到高温烧结炉中,在850℃下烧结6 h,得到最终产物。在本实验中,高温烧结炉的升温速率固定为5℃·min⁻¹。

1.3 样品的表征

利用Bruker D8 Advance X射线衍射仪分析了最终产物的相纯度,使用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)为射线源,工作电流和电压分别为40 mA和40 kV,扫描范围(2θ)为10°~80°。基于扫描电子显微镜(SEM,日立SU3500)对所制荧光粉的微观结构进行测试,其

工作电流和电压分别为 24 mA 和 20 kV。利用带有温度控制系统(Linkam HFS600E-PB2)的荧光光谱仪(Edinburgh FS5)采集荧光粉的激发和发射光谱。采用多通道光谱辐射计(SPEC-3000A)监测 WLED 器件的电致发光(EL)发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 的相结构与形貌

为检测样品的相结构,我们测试了 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 X 射线衍射(XRD)图。如图 1a 所示,所有样品都展现出相同的 XRD 图,且 XRD 峰与 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 的标准卡片(PDF

No.24-1044)很好地吻合,说明合成样品具有纯的立方相结构。此外,随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加,没有观察到其它杂相的衍射峰,表明 Eu^{3+} 通过取代 Ca^{2+} 顺利地进入到 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 晶格中且没有影响基质的晶相结构。利用 SEM 研究了稀土离子掺杂对所制样品形貌的影响。图 1b~1d 分别展示了 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_{1.86}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.14\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图。根据 SEM 测试结果可知,所制荧光粉均由不规则的纳米颗粒组成,其尺寸在 420~460 nm 范围内。值得注意的是, Eu^{3+} 含量的增加对样品的形貌及颗粒尺寸并没有影响。

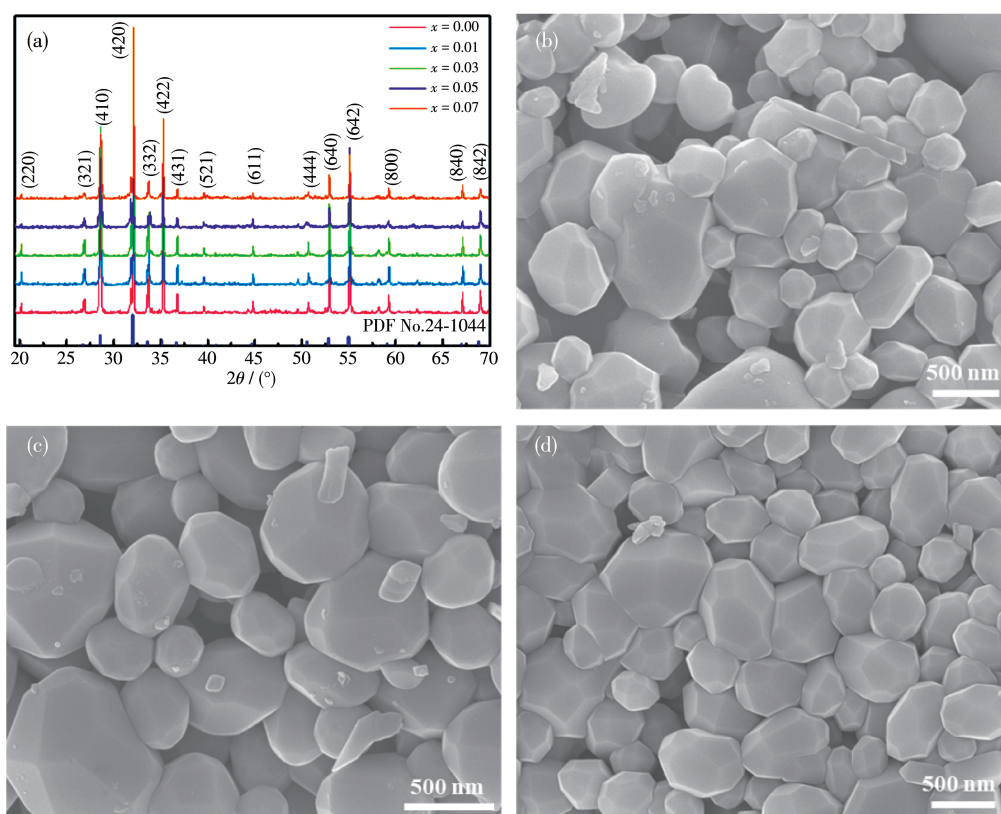


图1 (a) $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图; (b) $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 、(c) $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 和 (d) $\text{Ca}_{1.86}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.14\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图

Fig.1 (a) XRD patterns of $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ phosphors; SEM images of (b) $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$, (c) $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ and (d) $\text{Ca}_{1.86}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.14\text{Eu}^{3+}$ phosphors

2.2 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 的光致发光性能分析

图 2a 给出了 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 基质材料在 531 nm 监控下的激发光谱。从图中可知,该激发光谱可分为 2 个部分,其中在 200~375 nm 范围内且中心波长为 331 nm 的吸收带可归因于 VO_4^{3-} 基团内的 $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ 跃迁,而中心波长为 387 nm 的吸收带则属于 VO_4^{3-} 基团的 $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ 跃迁^[12,24]。值得注意的是,虽然 331

nm 处的激发峰强度比 387 nm 处的强,但它不属于近紫外光,不利于实际应用,故不选择其作为激发光源。图 2b 为 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 基质材料在 387 nm 激发下的发射谱图。显而易见,发射谱图在 400~750 nm 范围展现出宽的发射峰,且其 2 个中心波长在 531 和 564 nm 左右,分别对应 VO_4^{3-} 基团的 $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$ 和 $^3\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ 跃迁^[24-25]。

图2c展示了 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=531\text{ nm}$)。显然,当监控波长为531 nm时,在所测试的激发光谱中只能观察到来自 VO_4^{3-} 基团的激发带。而当监控波长为612 nm时,在所测激发光谱中,不仅可以观测到 VO_4^{3-} 基团的吸收带,而且还可观察到来自 Eu^{3+} 离子的位于464 nm的窄带吸收峰(图2d),它属于 Eu^{3+} 离子的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 电子跃迁^[26-27],这说明 VO_4^{3-} 基团可将能量转移到 Eu^{3+} 。图2e给出了 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=387\text{ nm}$)。在发射光谱中可观察到1个很强的来自 VO_4^{3-} 基团的宽发射带以及4个来自 Eu^{3+} 的窄发

射峰,其中,峰值为591、612、653和703 nm的窄发射峰分别属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 电子跃迁^[26-27],进一步揭示了 VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 间有能量传递。为了更好地阐明光致发光过程和能量传递机理,我们绘制了 VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 的简化能级图,如图2f所示。当样品被近紫外光激发时,位于 ${}^1\text{A}_1$ 能级的电子将被激发到 ${}^1\text{T}_2$ 和 ${}^1\text{T}_1$ 能级。然后,由于非辐射(NR)跃迁的作用, ${}^3\text{T}_1$ 和 ${}^3\text{T}_2$ 能级被电子填充,导致来自 VO_4^{3-} 基团强的宽发射带得以产生。此外,被 VO_4^{3-} 基团捕获的能量还可部分地转移到 Eu^{3+} ,并使其在 ${}^5\text{D}_0$ 能级上得以填充。最后,由

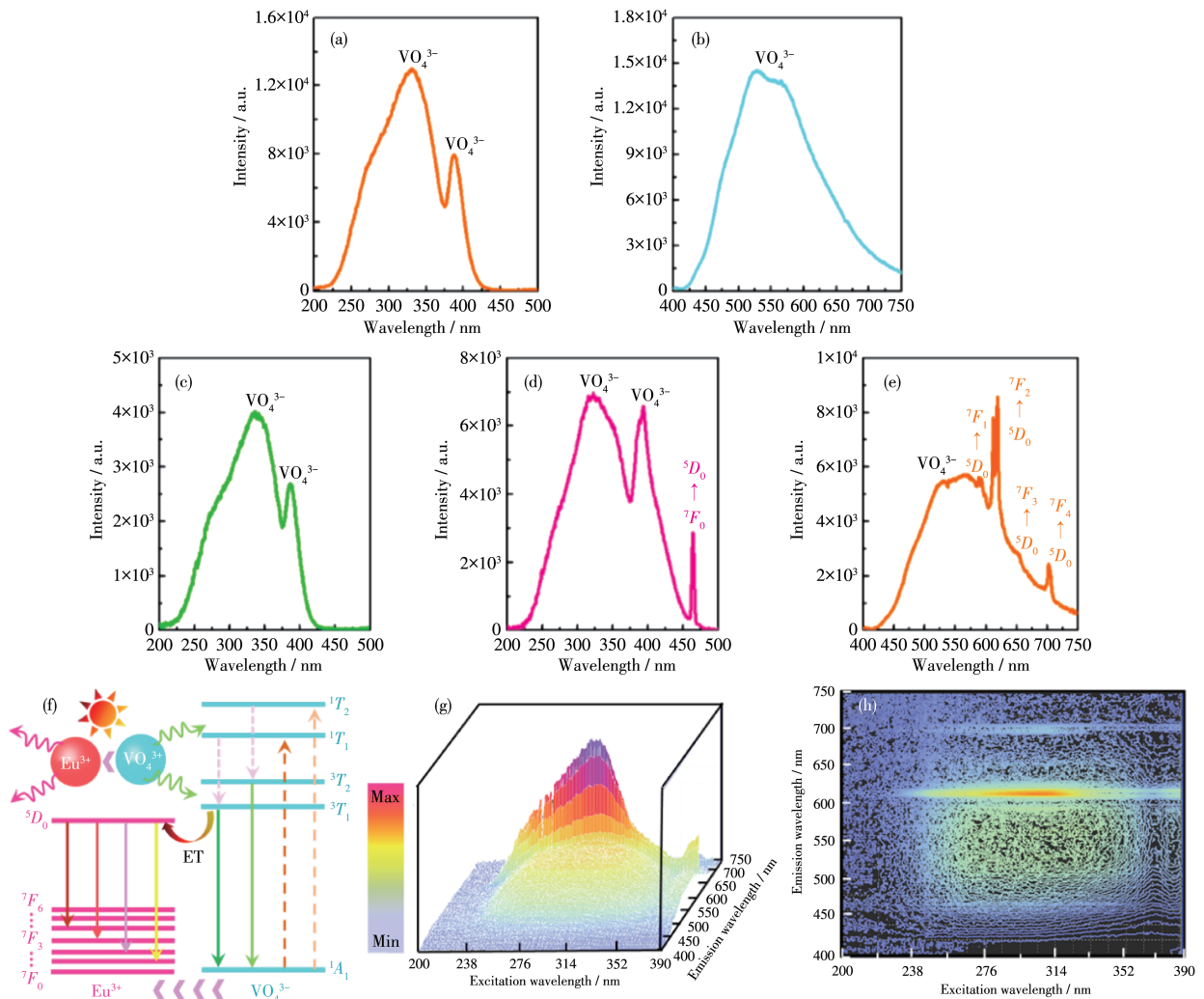


图2 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 荧光粉的(a) 激发光谱和(b) 发射光谱; 监控波长为(c) 531 nm 和(d) 612 nm 时 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱; (e) $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱; (f) Eu^{3+} 与 VO_4^{3-} 基团的能级图;

$\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在不同激发波长下的(g) 3D 发射光谱和(h) 等高线谱图

Fig.2 (a) Excitation and (b) emission spectra of $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ phosphors; Excitation spectra of $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ phosphors monitored at (c) 531 nm and (d) 612 nm; (e) Emission spectrum of $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ phosphors; (f) Energy level diagram of Eu^{3+} ions and VO_4^{3-} group; (g) 3D emission spectra and (h) contour line curves of $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ phosphors as a function of excitation wavelength

于 5D_0 能级与 $^7F_J(J=1, 2, 3, 4)$ 间基态发生辐射跃迁, 导致在样品中观察到了 Eu^{3+} 的特征光谱。图2g和2h分别展示了 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在不同激发波长下的3D发射光谱和等高线谱图。从3D发射光谱和等高线谱图可知, 在250~390 nm的激发波长范围内, 所制样品具有较强的发射强度, 这说明 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 荧光粉可被近紫外光很好地激发。

为找出 Eu^{3+} 在 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 基质中的最佳掺杂浓度, 测试了 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱(图3a)。由图可知, 在387 nm激发下, 在未掺杂 Eu^{3+} 的 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 中只能观察到来自 VO_4^{3-} 基团的特征发射峰, 而在 Eu^{3+} 掺杂的化合物中可同时获得源于 Eu^{3+} 和 VO_4^{3-} 基团的荧光特征峰。随着 Eu^{3+} 含量的增加, VO_4^{3-} 基团的发光强度逐渐降低, 而 Eu^{3+} 的发射强度则呈现不同的变化趋势, 即随着掺杂浓度的提升, 其荧光强度先增强, 且在 $x=0.05$ 时达到最大值, 而当 $x>0.05$ 时, 其发光强度急剧下降, 如图3b所示。由于 VO_4^{3-} 基团与 Eu^{3+} 的荧光强度随掺杂浓度展现出相反的变化趋势, 这进一步说明所合成样品中能量能够从 VO_4^{3-} 基团传递到 Eu^{3+} 。为了更好地理解上述能量传递过程, 我们利用下式计算了两者间的能量传递效率(η)^[28-29]:

$$\eta = (1 - I_s/I_{s0}) \times 100\% \quad (1)$$

其中, I_s 和 I_{s0} 分别代表 VO_4^{3-} 基团在掺杂 Eu^{3+} 和没有掺杂 Eu^{3+} 的荧光强度。根据所测试的发射光谱和公式1, 计算得到 η 与 Eu^{3+} 掺杂浓度间的依赖关系, 该结果如图3c所示。显然, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的提升, η 值逐渐上升, 并在 $x=0.07$ 时, 达到最大, 约为64.9%, 这表明样品中 VO_4^{3-} 基团与 Eu^{3+} 间的能量传递是十分有效的。

另一方面, 为了解所制荧光粉的色彩性能, 我们计算了 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在不同 Eu^{3+} 掺杂浓度时的CIE色度坐标, 其对应结果如图4所示。随着 Eu^{3+} 含量的增加, 所得发射光的色坐标由(0.364, 0.474)变为(0.408, 0.478)。尽管色坐标随着 Eu^{3+} 掺杂浓度发生一定的变化, 但它们均位于黄色区域, 这说明所研究的样品能够发射出稳定的黄光。此外, 采用以下公式, 进一步分析 Eu^{3+} 掺杂浓度对样品色温(CCT)的影响^[30-31]:

$$\text{CCT} = -437n^3 + 3601n^2 - 6846n + 5514.31 \quad (2)$$

$$n = (x - x_e)/(y - y_e) \quad (3)$$

其中, $(x_e, y_e) = (0.3320, 0.1858)$ 且 (x, y) 为样品的色坐标。基于公式3及色坐标, 计算发现样品的色温随 Eu^{3+} 掺杂浓度增加而逐渐降低, 其中 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_{1.98}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.02\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_{1.94}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.06\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 及 $\text{Ca}_{1.86}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.14\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色温分别为4796、4692、4673、4023和

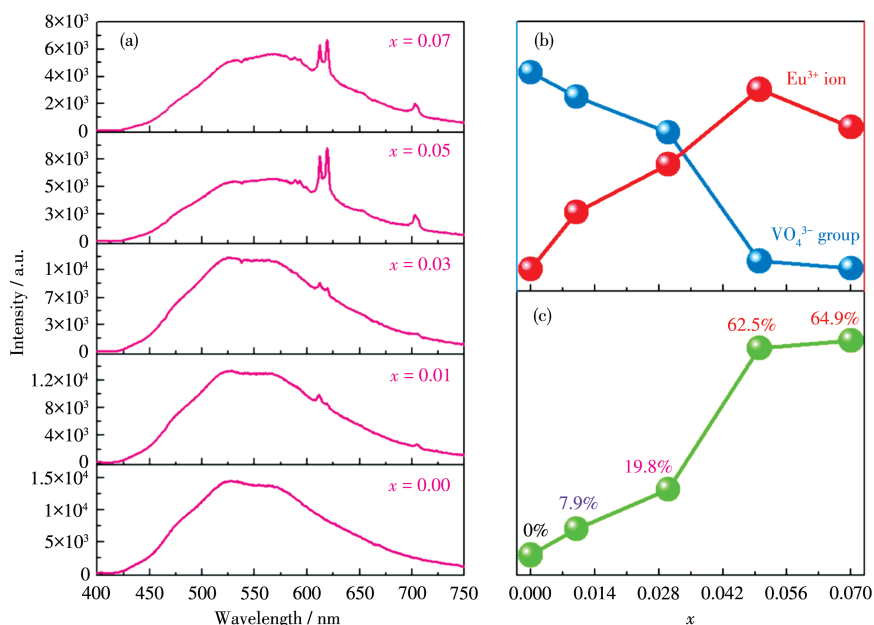


图3 (a) $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱; (b) 荧光强度与 Eu^{3+} 掺杂浓度的关系; (c) 能量传递效率与 Eu^{3+} 掺杂浓度的关系

Fig.3 (a) Emission spectra of $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ phosphors; (b) Dependence of emission intensity on Eu^{3+} doping concentration; (c) Energy transfer efficiency as a function of Eu^{3+} doping concentration

3 966 K。鉴于此,我们推断 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 黄光荧光粉在近紫外芯片激发的全光谱 WLED 领域中具有潜在的应用。

为揭示所制荧光粉的热猝灭性能,我们检测了 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 303~383 K 范围内的变温发射光谱,结果如图 5a 所示。从图中可

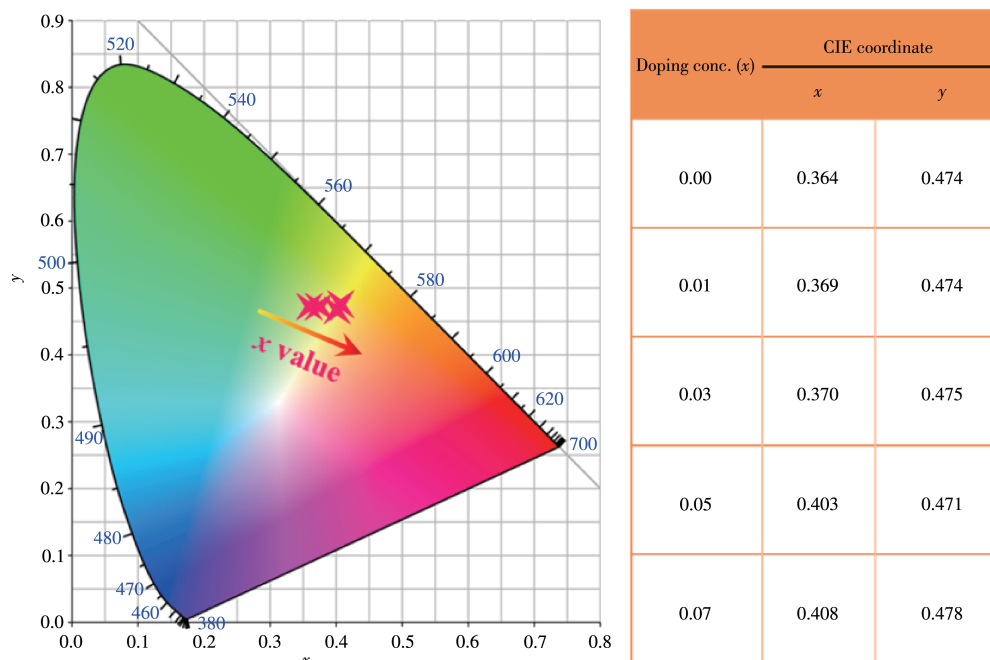


图4 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色度坐标图及对应的 CIE 坐标

Fig.4 CIE chromaticity diagram of $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ phosphors as well as their CIE color coordinates

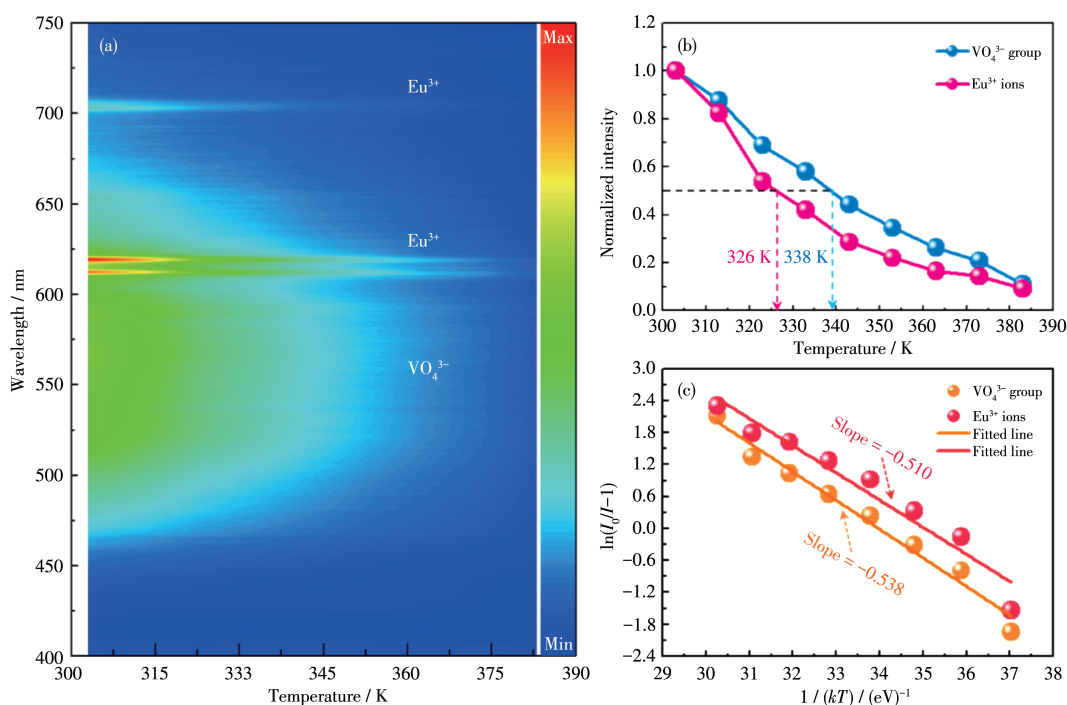


图5 (a) $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发射光谱随温度变化的等高线图; (b) 不同温度下归一化的发光强度; (c) $\ln(I_0/I-1)$ vs $1/(kT)$ 关系图

Fig.5 (a) Contour plot of the emission spectra of $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ phosphors as a function of temperature; (b) Normalized emission intensities at diverse temperatures; (c) Plots of $\ln(I_0/I-1)$ vs $1/(kT)$

知,样品的发光谱图带受温度的影响并不大,这说明样品在高温下具有较好的色稳定性,然而样品的荧光强度随着温度的升高而逐渐减弱。一般认为样品的发光强度降低到初始值一半时所对应的温度为热猝灭温度,常用 $T_{0.5}$ 表示。从图5b可知, VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 的热猝灭温度分别为338和326 K。此外,为了更深入地了解所涉及的热猝灭机制,采用以下公式来分析发光强度与温度间的关系,从而计算出激活能^[32-33]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp[-\Delta E/(kT)]} \quad (4)$$

其中, $I(T)$ 和 I_0 分别为在温度为 T 时的荧光强度和初始荧光强度, A 为常数, k 为玻尔兹曼系数, ΔE 为激活能。通过变换式4可得:

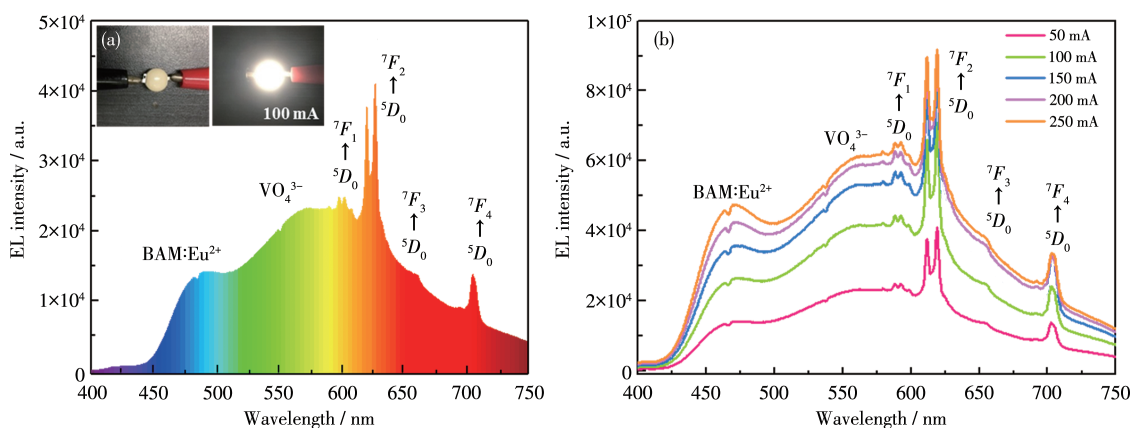
$$\ln\left(\frac{I_0}{I} - 1\right) = \ln A - \frac{\Delta E}{kT} \quad (5)$$

图5c展示了 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 $\ln(I_0/I-1)$ vs $1/(kT)$ 的关系图。通过对原始数据进行

线性拟合,发现 VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 的斜率分别为-0.538和-0.510,表明 VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 的激活能分别为0.538和0.510 eV。

2.3 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 在WLED中的应用

为了探索所制黄光荧光粉在全光谱WLED应用中的可行性,我们将 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉与 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM: Eu^{2+})蓝色荧光粉以及近紫外芯片组装构建一种新型WLED。图6a展示了所制WLED在100 mA电流下的电致发光光谱。可以看出,电致发光光谱由425~750 nm范围内连续的宽发射带组成,且没有青光凹口。插图给出了所制WLED的照片。当注入电流为100 mA时,所制WLED能够发出耀眼的白光,其色坐标、色温、显色指数值分别为(0.397,0.413)、3 843 K、85.8,如表1所示。值得注意的是,虽然所制WLED的电致发光强度随注入电流的增大而逐渐增加(图6b),但其CIE色坐标、色温和显色指数值的变化不是很明显(表



Inset: optical images of the packaged WLED without and with injection current of 100 mA

图6 基于 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的WLED的电致发光光谱:(a)在100 mA注入电流时;(b)在不同注入电流时
Fig.6 EL emission spectra of WLED based on $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ phosphors: (a) with an injection current of 100 mA; (b) with different injection currents

表1 不同电流驱动下基于 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的WLED的CIE色坐标、CCT和CRI
Table 1 CIE color coordinates, CCT and CRI values of WLED based on $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ phosphors driven by different injection current

Current / mA	CIE color coordinates		CRI	CCT / K
	x	y		
50	0.400	0.417	85.4	3 802
100	0.397	0.413	85.8	3 843
150	0.393	0.408	86.3	3 900
200	0.388	0.402	86.9	3 976
250	0.383	0.396	87.6	4 055

1)。此外,利用商用 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉和蓝色芯片,我们封装得到商用WLED,其电致发光谱图如图7a所示。图7b为此商用WLED的照片。在注入电流(100 mA)的作用下,虽然所制器件也能够发出明亮的白光(图7c),但是其色坐标、色温、显色指数分别为(0.298, 0.325)、7 414 K、77.4,属于冷白光。

由此可见,相较于商用WLED,基于 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉所构建的WLED具有更加优良的电致发光性能。这些结果表明 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉可发射出强烈的黄光,且能够用于近紫外芯片激发的全光谱WLED中。

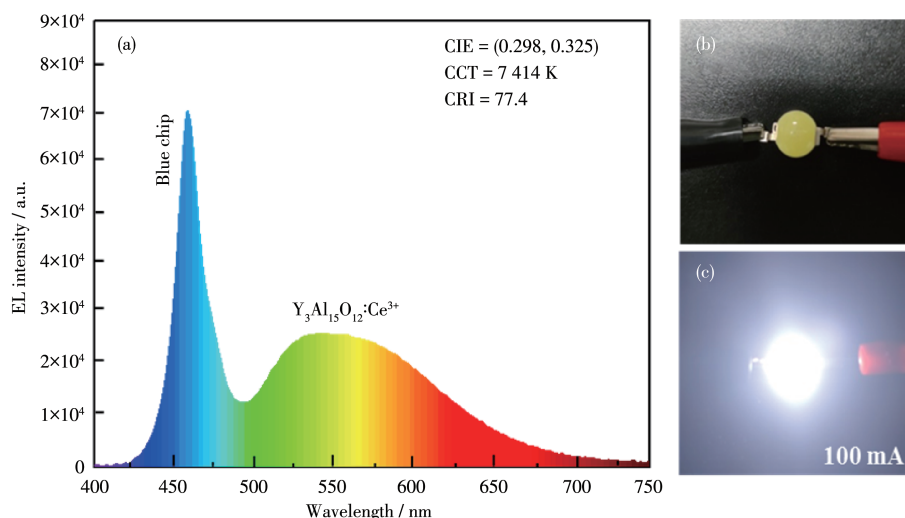


图7 (a) 商用 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉基WLED的电致发光谱图;封装WLED在(b)无注入电流和(c)注入电流为100 mA时的照片

Fig.7 (a) EL emission spectrum of WLED fabricated by using commercial $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ yellow-emitting phosphors; Optical images of the packaged WLED (b) without and (c) with injection current of 100 mA

3 结 论

基于溶胶-凝胶法,制备了一系列可被近紫外光激发的 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 黄光荧光粉 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 。在387 nm激发下,在所制样品中可观察到 Eu^{3+} 和 VO_4^{3-} 基团的特征发射峰,其中 Eu^{3+} 的最佳掺杂浓度为0.05。当 $x=0.07$ 时, VO_4^{3-} 基团与 Eu^{3+} 间的能量传递效率为64.9%。利用变温的发射光谱,检测了所制荧光粉的热稳定性,并发现 VO_4^{3-} 基团和 Eu^{3+} 的激活能分别为0.538和0.510 eV。此外,利用 $\text{Ca}_{1.90}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:0.10\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉、BAM: Eu^{2+} 蓝色荧光粉和近紫外芯片封装得到的WLED可发出耀眼的暖白光,且在工作电流为100 mA时,其色温和显色指数分别为3 843 K和85.8。另外,所制WLED的色彩性能几乎不受注入电流影响。这些结果表明 $\text{Ca}_{2-2x}\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3:2x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在近紫外芯片激发的全光谱WLED中具有潜在应用。

致谢: 本工作得到宁波大学王宽诚基金和浙江省自然科学基金(No.LQ20F050004)的支持。

参考文献:

- [1]Zhao M, Xia Z G, Huang X X, Ning L X, Gautier R, Molokeev M S, Zhou Y Y, Chuang Y C, Zhang Q Y, Liu Q L, Poeppelmeier K R. Li Substituent Tuning of LED Phosphors with Enhanced Efficiency, Tunable Photoluminescence. *Sci. Adv.*, **2019**,5:eaav0363
- [2]Cheng C, Ning L X, Ke X X, Molokeev M S, Wang Z L, Zhou G J, Chuang Y C, Xia Z G. Designing High-Performance LED Phosphors by Controlling the Phase Stability via a Heterovalent Substitution Strategy. *Adv. Opt. Mater.*, **2020**,8:1901608
- [3]Zhang X G, Zhu Z P, Guo Z Y, Sun Z S, Yang Z C, Zhang T T, Zhang J L, Wu Z C, Wang Z L. Dopant Preferential Site Occupation and High Efficiency White Emission in $\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ Phosphors for High Quality White LED Applications. *Inorg. Chem. Front.*, **2019**,6:1289-1298
- [4]张雪, 宋宏基, 马楠, 刘杰, 张星星, 吴占超. 通过能量传递实现 $\text{Ba}_{5-2x-y}\text{Tb}_x\text{Na}_y(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\gamma\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的光谱调控. *无机化学学报*, **2021**,37(7):1251-1257
ZHANG X, SONG H J, MA N, LIU J, ZHANG X X, WU Z C. Spectral Control of $\text{Ba}_{5-2x-y}\text{Tb}_x\text{Na}_y(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\gamma\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Achieved by Energy Transfer. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**,37(7):1251-1257
- [5]Wei Q, Ding J Y, Wang Y H, A Novel Tunable Extra-Broad Yellow-Emitting Nitride Phosphor with Zero-Thermal-Quenching Property. *Chem. Eng. J.*, **2020**,386:124004

- [6] Gao Z Y, Wang X Y, Bai Y F, Sun C, Liu H X, Wang L, Su S J, Tian K K, Zhang Z H, Bi W G. High Color Rendering Index and Stable White Light Emitting Diodes Fabricated from Lead Bromide Perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, **2019**, *115*:153103
- [7] Li G H, Yang N, Zhang J, Si J Y, Wang Z L, Cai G M, Wang X J. The Non - concentration - Quenching Phosphor $\text{Ca}_3\text{Eu}_2\text{B}_4\text{O}_{12}$ for WLED Application. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*:3894-3904
- [8] Khan W U, Zhou L, Li X H, Zhou W J, Khan D, Niaz S I, Wu M M. Single Phase White LED Phosphor $\text{Ca}_3\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ with Superior Performance: Color - Tunable and Energy Transfer Study. *Chem. Eng. J.*, **2021**, *410*:128455
- [9] Zhong J Y, Zhuo Y, Hariyani S, Zhao W R, Wen J, Brgoch J. Closing the Cyan Gap Toward Full-Spectrum LED Lighting with $\text{NaMgBO}_3:\text{Ce}^{3+}$. *Chem. Mater.*, **2020**, *32*:882-888
- [10] Zhou J C, Yao Y, Chen Y, Wang B, Huang X T, Lai Y, Zhang Y L, Wu Q S. Synthesis, Energy Transfer Mechanism, and Tunable Emissions of Novel $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_4)_2:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Re}^{3+}=\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, and Sm^{3+}) Vanadate Phosphors for Near-UV-Excited White LEDs. *Ceram. Int.*, **2020**, *46*:6276-6283
- [11] Yang P X, Li L, Deng Y S, Wang Y J, Jiang S, Luo X B, Xiang G T, Lu Y, Zhou X J. Realizing Emission Color Tuning, Ratiometric Optical Thermometry and Temperature-Induced Red Shift Investigation in Novel Eu^{3+} -Doped $\text{Ba}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ Phosphors. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*:10824-10833
- [12] Bharat L K, Jeon S, Krishna K G, Yu J S. Rare-Earth Free Self-Luminescent $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ Phosphors for Intense White Light-Emitting Diodes. *Sci. Rep.*, **2017**, *7*:42348
- [13] Du P, Hua Y B, Yu J S. Energy Transfer from VO_4^{3-} Group to Sm^{3+} Ions in $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:3x\text{Sm}^{3+}$ Microparticles: A Bifunctional Platform for Simultaneous Optical Thermometer and Safety Sign. *Chem. Eng. J.*, **2018**, *352*:352-359
- [14] Zhang S Y, Zhang P Y, Huang Y L, Seo H J. Self-Activated Emission and Spectral Temperature-Dependence of $\text{Gd}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ Phosphor. *J. Lumin.*, **2019**, *207*:460-464
- [15] Zhao J, Wang X, Li L, Guo C F. Near-Infrared Emissions in Host Sensitized $\text{Ba}_2\text{YV}_3\text{O}_{11}:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Ho}, \text{Yb}$) Down - Converting Phosphors. *Ceram. Int.*, **2020**, *46*:5015-5019
- [16] Dang P P, Liu D J, Wei Y, Li G G, Lian H Z, Shang M M, Lin J. Highly Efficient Cyan-Green Emission in Self-Activated $\text{Rb}_3\text{RV}_2\text{O}_8$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$) Vanadate Phosphors for Full - Spectrum White Light-Emitting Diodes (LEDs). *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*:6026-6038
- [17] Huang X Y, Wang S Y, Rtimi S, Devakumar B. $\text{KCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$: A Novel Efficient Rare - Earth - Free Self - Activated Yellow - Emitting Phosphor. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2020**, *401*:112765
- [18] Filho P C S, Alain J, Leménager G, Larquet E, Fick J, Serra O A, Gacoin T. Colloidal Rare Earth Vanadate Single Crystalline Particles as Ratiometric Luminescent Thermometers. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*:2441-2450
- [19] Kunti A K, Ghosh L, Sharma S K, Swart H C. Synthesis and Luminescence Mechanism of White Light Emitting Eu^{3+} Doped CaZnV_2O_7 Phosphors. *J. Lumin.*, **2019**, *214*:116530
- [20] Shisina S, Merin P, Vinduja V, Som S, Ahmad S, Nishanth K G, Allu A R, Das S. Energy Transfer in Tb^{3+} -Doped $\text{Ba}_2\text{Y}_{0.67}\text{V}_2\text{O}_8$ Phosphors Preferential for Near White Light Emission. *Mater. Lett.*, **2020**, *273*:127952
- [21] Bharathi N V, Jeyakumaran T, Ramaswamy S, Jayabalakrishnan S S. Synthesis and Characterization of a Eu^{3+} -Activated $\text{Ba}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}$ Phosphor Using a Hydrothermal Method: A Potential Material for Near-UV-WLED Applications. *Luminescence*, **2021**, *36*:849-859
- [22] Du P, Wan X M, Luo L L, Li W P, Li L. Thermally Stable $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -Codoped $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ Nanoparticles with Multicolor Luminescence for White-Light-Emitting Diodes. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, *4*:7062-7071
- [23] Xu X, Li H L, Mei L, Meng R R, Chen L J, Zhao J W. Double - Oxalate-Bridging Tetralanthanide Containing Divacant Lindqvist Isopolytungstates with an Energy Transfer Mechanism and Luminous Color Adjustability through $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Codoping. *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*:648-660
- [24] Hasegawa T, Abe O, Koizumi A, Ueda T, Toda O, Sato M. Bluish-White Luminescence in Rare - Earth - Free Vanadate Garnet Phosphors: Structural Characterization of $\text{LiCa}_3\text{MV}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Zn}$ and Mg). *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*:857-866
- [25] Zhou X J, Chen L N, Jiang S, Xiang G T, Li L, Tang X, Luo X B, Pang Y. Eu^{3+} Activated LiSrVO_4 Phosphors: Emission Color Tuning and Potential Application in Temperature Sensing. *Dyes Pigm.*, **2018**, *151*:219-266
- [26] Ran M, Liu N, Yang H, Meng R W, Chen M W, Lu H F, Yang Y. Positive Effects in Perovskite Solar Cells Achieved Using Down-Conversion NaEuF_4 Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, **2020**, *116*:113503
- [27] Liu D J, Dang P P, Yun X H, Li G G, Lian H Z, Lin J. Luminescence Color Tuning and Energy Transfer Properties in $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{LaGaO}_5:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Solid Solution Phosphors: Realization of Single-Phased White Emission for WLEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*:13536-13547
- [28] Du P, Ran W G, Hou Y F, Luo L L, Li W P. Eu^{3+} -Activated NaGdF_4 Nanorods for Near-Ultraviolet Light-Triggered Indoor Illumination. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, *2*:4275-4285
- [29] Xu H, Zhang W D, Liu R H, Liu Y, Zhou T L, Cho Y J, Gao W, Yan C P, Hirosaki N, Xie R J. Significantly Enhanced Photoluminescence and Thermal Stability of $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ via the $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ Energy Transfer: A Blue-Green Phosphor for Ultraviolet LEDs. *RSC Adv.*, **2018**, *8*:35271-35279
- [30] Tang J, Luo L L, Li W P, Wang J, Du P. Ethylene Glycol Associated Facile Preparation and Luminescent Behaviors of RE ($\text{RE}=\text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) Ions Activated NaLuF_4 Nanoparticles. *Opt. Mater.*, **2021**, *120*:111463
- [31] Du P, Luo L L, Hou Y F, Li W P. Energy Transfer-Triggered Multicolor Emissions in $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -Coactivated $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Negative Thermal Expansion Microparticles for Dual-Channel Tunable Luminescent Thermometers. *Mater. Adv.*, **2021**, *2*:4824-4831
- [32] Huang D Y, Dang P P, Lian H Z, Zeng Q G, Lin J. Luminescence and Energy-Transfer Properties in $\text{Bi}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Codoped $\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$ Double - Perovskite Phosphors for White - Light - Emitting Diodes. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*:15507-15519
- [33] 周江聪, 陈梦, 赖亦晴, 时晨, 吴德武, 吴泉生. 用于宽谱带发射白色发光二极管的黄色荧光粉 $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{2+}$ 的制备及发光性能. 无机化学学报, **2021**, *37*(7):1237-1244
- ZHOU J C, CHEN M, LAI Y J, SHI C, WU D W, WU Q S. Synthesis and Luminescence Properties of Broadband Emitting Yellow Phosphor $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{2+}$ for White Light-Emitting Diode. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**, *37*(7):1237-1244