



## 白光 LED 用 Eu 掺杂红色荧光粉

李 硕 郭 宁\* 梁启蒙 邓虹霄

(上海理工大学理学院, 上海 200093)

**摘要:** 白光 LED 因亮度高、体积小、寿命长、高效节能、绿色环保等优点而引起人们的广泛关注,但是目前大部分白光 LED 用荧光粉的不足之处在于其发光效率较低,显色指数较差,色温较高,成本较高等等。红色荧光粉可明显改善白光 LED 的色温和显色指数,因此红色荧光粉在调制白光 LED 和改善其显色指数方面具有至关重要的作用。近年来红色荧光粉得到了深入研究,并有不少文献报道了新型的红色荧光粉。本文介绍了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的线状红光发射荧光粉、 $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的带状红光发射荧光粉并着重介绍了  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的新型窄带红光发射荧光粉,以及目前 Eu 掺杂红色荧光粉发展的不足及其改善方法。

**关键词:** 白光 LED; 红色荧光粉; Eu 掺杂; 线状红光发射荧光粉; 带状红光发射荧光粉; 窄带红光发射荧光粉

中图分类号: O614.33\*8; TQ422\*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)04-0543-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.044

## Red Phosphors Doped by Eu Used in White LED

LI Shuo GUO Ning\* LIANG Qi-Meng DENG Hong-Xiao

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The white LED with advantages of high brightness, small volume, long service life, high efficiency, energy saving and green environmental protection arouses wide attention. But currently most of the phosphors used in white LED also owns some drawbacks such as low luminous efficiency, poor color rendering index, high color temperature, high cost. However, red phosphors can obviously improve the luminous efficacy and color rendering index of the white LED, so the red phosphors in white LED play an important role in improving its color rendering index modulation. In recent years, red phosphors have been deeply studied and a lot of new type red phosphors have been reported. This paper introduces the red line emission phosphors doped by  $\text{Eu}^{3+}$ , the band red emission phosphors doped by  $\text{Eu}^{2+}$ , and emphatically introduces the narrow band red emission phosphors doped by  $\text{Eu}^{2+}$ . The development of Eu doped red phosphors, the methods to improve the deficiency of the phosphor, as well as the recent frontier and development tendency of red phosphors are also introduced.

**Keywords:** white LED; red phosphor; Eu doping; line red emission phosphors; band red emission phosphors; narrow band red emission phosphors

收稿日期:2016-10-27。收修改稿日期:2016-12-06。

国家自然科学基金青年基金(No.21401130)、上海高校青年教师培养资助计划(No.slgl15057)和中科院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室开放基金(No.RERU2014005)资助。

\*通信联系人。E-mail: guoning@usst.edu.cn

## 0 引言

1993年 GaN 蓝光发光二极管<sup>[1-2]</sup>成功研制并产业化,促进了 LEDs 向前发展。比起传统照明光源,白光 LED 因其具有亮度高、体积小、寿命长、高效节能、绿色环保等优点,使得它在交通运输、电子产品、医疗器械许多领域都有了广泛地应用<sup>[3-6]</sup>。目前,能够使 LEDs 发出白光的方法主要有 2 种:一种是黄色荧光粉在 GaN 蓝光芯片激发下发出白光;另一种是蓝、绿、红荧光粉在近紫外光 GaN 芯片激发下发出白光<sup>[7-8]</sup>。但是目前缺少能够被近紫外光或者蓝光有效激发的荧光粉,尤其缺乏高效红色荧光粉,导致白光 LED 的显色指数偏低。现今,荧光粉转换白光 LED 仍是主流方案,其中因为高效荧光粉决定了 LED 的光转换效率、流明效率、相关色温等重要参数而使其成为关键因素<sup>[9]</sup>。因此 LED 用高效红色荧光粉的研制已成为当今研究热点。

## 1 Eu<sup>3+</sup>掺杂的线状红光发射荧光粉

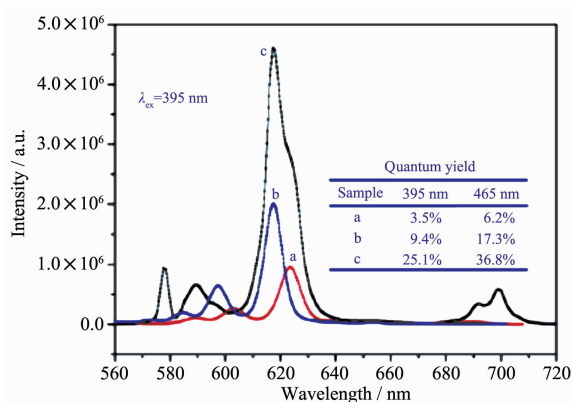
近年来, Eu<sup>3+</sup>的荧光发光特性被广泛地研究。Eu<sup>3+</sup>是红色荧光粉常用的稀土掺杂元素。Eu<sup>3+</sup>(4f<sup>6</sup>)的发射谱线位于红色区域,它的谱线对应于 4f<sup>6</sup>电子组态内从激发态 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级到 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 能级的跃迁。Eu<sup>3+</sup>的 f-f 跃迁,跃迁电子为外层 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> 电子所屏蔽,因此跃迁电子不受晶场等环境影响,故其发射光谱为线状发射光谱<sup>[10]</sup>。

### 1.1 基质敏化系列荧光粉

基质敏化有 2 种情况:一种是基质阳离子将吸收的能量通过共振方式传递给发光离子;另一种是基质发生能带跃迁,产生激子,激子再通过共振方式将能量传递给发光离子。钨钼酸盐、钽酸盐以及钛酸盐因其独特的结构可以将能量有效地传递给 Eu<sup>3+</sup>,进而提高的 Eu<sup>3+</sup>掺杂的荧光粉的发光效率以及发光强度,是优异的基质敏化材料,因此一直是发光材料领域的研究热点。

Chiu 等<sup>[11]</sup>用高温固相法成功地制备了一系列 Li、Eu 共掺杂的 LiEu(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 钨/钼酸盐荧光粉,研究了 Na、K 不同碱金属对荧光粉发光性能的影响。LiEu(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 荧光粉可以被 394 nm 的近紫外光激发,发射 615 nm 的红光。Dalal 等<sup>[12]</sup>通过燃烧法合成了 SrZn<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 荧光粉,并研究了 Eu<sup>3+</sup>离子浓度对发光强度、CIE 色度指数及光致发光寿命的影响。在 395nm 近紫外光激发下,此荧光粉发出 616 nm 的红光。最佳燃烧温度为 700 °C, Eu<sup>3+</sup>离子最佳浓度为 0.04 (物质的量分数),且浓度淬灭机理是偶极偶极相互作用。

当 Eu<sup>3+</sup>离子掺杂浓度为 0.04 时,荧光粉的色度坐标为(0.636 6, 0.362 9),其荧光寿命为 2.54 ms。Zhang 等<sup>[13]</sup>研究了 Li<sup>+</sup>电荷补偿对双钙钛矿结构 Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> 荧光粉发光性能的影响。研究表明 Li<sup>+</sup>电荷补偿可以提高荧光粉的发光强度、量子效率以及显色性能。如图 1 所示,在 395 nm 激发光的激发下, (Sr<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>Li<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 荧光粉的发光效率分别是 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sub>0.05</sub> 荧光粉和 CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.3</sub> 荧光粉的 5 倍和 3 倍;并且 (Sr<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>Li<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 荧光粉的量子效率为 25.1%, 远远高于 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sub>0.05</sub> 荧光粉和 CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.3</sub> 荧光粉。其色度坐标为 (0.654, 0.336), 接近于 NTSC 的标准值(0.670, 0.330)。



(a) Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sub>0.05</sub>, (b) CaMoO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.3</sub>, (c) (Sr<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>Li<sub>0.1</sub>)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

图 1 三种荧光粉的发射光谱<sup>[13]</sup>

Fig.1 Photoluminescence comparison of three phosphors<sup>[13]</sup>

尽管钨钼酸盐、钽酸盐以及钛酸盐体系荧光粉因为基质敏化而具有优异发光性能,但总体而言,其光效仍未达到当今白光 LED 用红色荧光粉的使用要求。因此需要通过寻找不同基质和掺杂不同稀土离子,同时研究其热稳定性,提高荧光粉发光效率,以更好的适用于白光 LED。

### 1.2 Ce<sup>3+</sup>→Tb<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>敏化体系荧光粉

Ce<sup>3+</sup>可以被近紫外光激发,是一种良好的敏化剂,而且可以转移一部分的能量到其他激活离子<sup>[14-18]</sup>,如 Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>;而 Tb<sup>3+</sup>可以作为 Eu<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>的敏化剂。Ce<sup>3+</sup>→Tb<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>敏化体系荧光粉基质主要有硼酸盐基质、硅酸盐基质、磷酸盐基质以及氯化物基质。Zhang 等<sup>[14]</sup>用高温固相法合成了 Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 系列荧光粉,并对其激发、发射光谱,衰减曲线以及 Tb<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>浓度比进行了研究。其结果表明:Ce<sup>3+</sup>吸收近紫外光,然后把能量传递给 Tb<sup>3+</sup>,并产生强烈的绿光,随后 Tb<sup>3+</sup>把能量传递 Eu<sup>3+</sup>,最后发出强烈的 614nm 的红色线状光谱,由此可知 Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 系列荧光粉的能量传递形式为 Ce<sup>3+</sup>→Tb<sup>3+</sup>→Eu<sup>3+</sup>。Zhang 等<sup>[15]</sup>还用高温固

相法合成了一系列新型的宽带激发线状红色荧光粉  $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ , 此类荧光粉在近紫外区有强烈的宽带吸收, 因  $\text{Eu}^{3+}$  的敏化而发出红光。  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  的发射衰减曲线表明在  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间存在电荷

转移。

因此, 此类荧光粉的能量传递方式一般为能量转移与金属金属电荷转移。其他此类荧光粉及其发光性能如表 1 所示。

表 1  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  敏化体系荧光粉的发光性能

Table 1 Luminescence performance of sensitization system phosphors by  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$

Phosphor composition	Excitation peak / nm	Emission peak / nm	Ref.
$\text{LuBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	360	580, 592, 613~624, 650	[19]
$\text{GdBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	356	592, 612, 624	[16]
$\text{La}_5\text{Si}_2\text{BO}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	280	591, 614, 620	[20]
$\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	355	592, 612, 624	[21]
$\text{NaYF}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	248	590, 614, 691	[22]

### 1.3 共掺 $\text{Bi}^{3+}$ 敏化体系荧光粉

$\text{Bi}^{3+}$  的  $6s^2$  电子结构使其既可以做激活剂也可以做敏化剂, 共掺  $\text{Bi}^{3+}$  可以使激发峰向长波方向移动, 使荧光粉更好地被近紫外光或者蓝光激发<sup>[23-25]</sup>。

Kim 等<sup>[26]</sup>通过对  $(\text{Ca}, \text{Eu})\text{MoO}_4, (\text{Ca}, \text{Eu}, \text{Bi})\text{MoO}_4$  荧光粉发射光谱的研究, 探讨了共掺  $\text{Bi}^{3+}$  以及电荷补偿对  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉发射强度的促进作用。研究表明当  $\text{Bi}^{3+}$  共掺到  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉之后,  $\text{Bi}^{3+}$  会破坏  $\text{Eu}^{3+}$  附近晶体场的对称性, 进而破坏  $\text{Eu}^{3+}$  内部的 4f 跃迁禁阻, 提高发射强度。由表 2 可知电荷补偿对  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射强度的促进作用更显著, 因为电荷补偿对荧光粉的结晶度以及共价键都有影响。

表 2 不同激发波长下的相对发射强度表<sup>[26]</sup>

Table 2 Relative emission intensity under different excitation wavelength<sup>[26]</sup>

Phosphor composition	Excitation peak / nm		
	397.5	330	290
$\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{MoO}_4$	1	1	1
$\text{Ca}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{MoO}_4$	3.5	3.3	3.2
$\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_{0.01}\text{MoO}_4$	2.7	350	2.5
$\text{Ca}_{0.91}\text{Eu}_{0.05}\text{Bi}_{0.01}\text{MoO}_4$	6.2	560	3.3

Rambabu 等<sup>[27]</sup>从主体成分 ( $\text{Gd}, \text{Y}$  和  $\text{Gd}/\text{Y}$ )、共掺  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{SiO}_2$  涂层 3 个方面对  $\text{LnVO}_4$  荧光粉进行了系统研究。研究表明共掺  $\text{Bi}^{3+}$  后荧光粉内能量转移为  $\text{VO}_4^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , 共掺  $\text{Bi}^{3+}$  不仅可以提高发光强度还可以拓宽荧光粉的激发光谱,  $\text{Y}_{0.949}\text{VO}_4:\text{Bi}_{0.001}, \text{Eu}_{0.05}$  荧光粉的发光强度是  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4:\text{Eu}_{0.05}$  荧光粉的 1.6 倍;  $\text{SiO}_2$  涂层有明显清洁和光滑表面, 可以减少表面的能量损失来提高发光性能,  $\text{Y}_{0.949}\text{VO}_4:\text{Bi}_{0.001}, \text{Eu}_{0.05}@\text{SiO}_2$  荧光粉的发光强度是  $\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4:\text{Eu}_{0.05}$  荧光粉的 2.2 倍。

$\text{Bi}^{3+}$  离子作为敏化剂能有效吸收能量并传递给邻

近的激活剂离子, 提高荧光粉的发光强度。  $\text{Eu}^{3+}$  对近紫外光吸收不是十分有效, 而  $\text{Bi}^{3+}$  能够有效捕获近紫外光, 增强并拓宽位于 400 nm 附近的紫外光吸收波长, 将所吸收的能量有效地传递给  $\text{Eu}^{3+}$ , 使  $\text{Eu}^{3+}$  发光性能得到改善。

### 1.4 共掺 $\text{Sm}^{3+}$ 敏化体系荧光粉

$\text{Sm}^{3+}$  被认为是  $\text{Eu}^{3+}$  的良好敏化剂是因为它们特定能级之间的能量差小, 可以实现能量转移。

Bouzidi 等<sup>[28]</sup>研究了  $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  掺杂的  $\text{BaWO}_4$  荧光粉, 研究表明共掺  $\text{Sm}^{3+}$  之后  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光寿命延长, 量子效率提高 24%。  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  荧光粉色度坐标为 (0.660, 0.334), 色纯度为 82.90%, 而  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉色度坐标为 (0.640, 0.361), 色纯度为 57.78%;  $\text{BaWO}_4:\text{Sm}^{3+}$  荧光粉色度坐标为 (0.602, 0.396), 色纯度为 65.72%, 数据表明共掺  $\text{Sm}^{3+}$  之后  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉红光性能更优异。

Sun 等<sup>[29]</sup>用固相法合成了  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$  荧光粉, 并研究了掺杂  $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  和共掺  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  对荧光粉性能的影响。研究表明:  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$  可以在 394 nm 光的激发下发射 614 nm 的红光且其浓度淬灭机理为偶极偶极相互作用;  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8:\text{Sm}^{3+}$  可以在 405 nm 光的激发下, 发射 602 nm 的红光, 其浓度淬灭机理为相邻原子的能量转移, 而共掺  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  之后, 由于  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  之间的能量转移,  $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$  荧光粉在 400~410 nm 的吸收带增加,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度增强。

共掺  $\text{Sm}^{3+}$  可以扩宽  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂红色荧光粉的吸收波长范围, 使荧光粉能被蓝光激发, 同时由于  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  之间的能量转移, 共掺  $\text{Sm}^{3+}$  可以提高红色荧光粉的发光性能。



## 2 Eu<sup>2+</sup>掺杂的带状红光发射荧光粉

二价铕离子(Eu<sup>2+</sup>)是一种重要的激活剂;Eu<sup>2+</sup>的发光是由基态的 4f<sup>7</sup> 能级到激发态 4f<sup>6</sup>5d 能级跃迁引起的<sup>[30]</sup>。4f-5d 跃迁是电偶极允许跃迁,因此 Eu<sup>2+</sup>在许多基质中的吸收和发光效率都比较高。

### 2.1 硫化物系列荧光粉

硫化物体系是一类用途广泛的发光基质材料。目前使用的硫化物体系主要为(Ca<sub>1-x</sub>,Sr<sub>x</sub>)S:Eu<sup>2+</sup>体系。该类荧光粉可以被蓝光激发而发射红光。

Yang 等<sup>[31]</sup>研究表明,加入 Mg、Ga 取代 Ca 可以显著提高 CaS:Eu 荧光粉的发光效率,但是单独添加效果不明显。研究表明,在 185 °C 条件下,Ca<sub>0.89</sub>Mg<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.1</sub>S:Eu 荧光粉的发射强度随温度升高而下降的概率减少 37%;室温下,其发射强度比未掺杂前提高 23.9%。

Hu 等<sup>[32]</sup>研究了以硫化物为原料的(Ca<sub>1-x</sub>,Sr<sub>x</sub>)S:Eu<sup>2+</sup>红色荧光粉。研究表明,以硫化物为原料合成的红色荧光粉的纯度高于硫酸盐原料。(Ca<sub>1-x</sub>,Sr<sub>x</sub>)S:Eu<sup>2+</sup>荧光粉可以被 430~450 nm 的蓝光激发发射红光,Eu<sup>2+</sup>取代 Ca/Sr 作为发光中心。可以通过调整 Ca 和 Sr 比例来获取不同发射波长的荧光粉。

硫化物荧光粉最大的问题是物理化学稳定性较差,易潮解形成硫化物污染环境。因此 Avci 等<sup>[33]</sup>在 CaS:Eu<sup>2+</sup>荧光粉的表面涂覆一层氧化铝薄膜来增强其抗水性。实验表明,涂覆氧化铝薄膜后 CaS:Eu<sup>2+</sup>荧光粉的抗水性得到明显改善。

### 2.2 氮化物系列荧光粉

与目前商用的硫化物红色荧光粉相比,氮化物荧光粉(特别是硅基氮(氧)化物、硅铝基氮化物荧光转换材料)具有优异的热和化学稳定性以及优良的荧光性能,成为白光 LED 的理想转换荧光材料。

Li 等<sup>[34]</sup>用高温固相法合成了一系列 M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>(M=Ca, Sr, Ba)荧光粉。研究表明在 395nm 光激发下,随着 Eu<sup>2+</sup>掺杂浓度的增加 M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>(M=Ca, Sr) 表现为典型的宽带激发,发射波长为 600~680 nm;而 Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>的发射波长为 580~680 nm。在 465 nm 光的激发下,Ca<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, Sr<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> 和 Ba<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> 荧光粉的相对发射强度分别为 71%,87%和 84%,且其量子效率分别为 50%~55%,75%~80%和 75%~80%。Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉的色坐标值更加接近于标准样品(Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>S:Eu<sup>2+</sup>)而在 Eu 掺杂 M<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>(M=Ca, Sr, Ba) 荧光粉中,Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉具有最优性能,是优异的 WLED 用荧光粉。

改善氮化物系列荧光粉合成条件仍然是未来研

究的主要方向。Chen 等<sup>[35-36]</sup>以 M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(M=Ca, Sr), α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为原材料,在 90%N<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub>(体积分数)的气氛中,于 1 200 °C 和常压下用硝酸盐法合成了 M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>(M=Ca, Sr)荧光粉。此类荧光粉在 465 nm 光激发下,可以在 580~670 nm 处产生强烈的发射光。与传统的合成方法相比,此合成方法温度降低了约 200 °C,且为常压反应,为未来工业以及科研发展提供了新思路。

Kim 等<sup>[37]</sup>用氮化法在常压加热条件下合成了(Sr, Ca)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉,此类荧光粉可以在 450 nm 蓝光的激发下,发射 635~655 nm 的红光;并且随着 Sr 浓度的增加,荧光粉的发射峰向短波方向移动。根据温度衰减曲线,(Sr<sub>0.42</sub>Ca<sub>0.58</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>(2%,原子百分数)荧光粉在 150 °C 下的发射强度依然保持室温下发射强度的 86%,而 YAG:Ce<sup>3+</sup>荧光粉在 150 °C 下的发射强度仅为室温下的 68%,说明此类荧光粉具有良好的热稳定性,是优异的 WLED 用荧光粉。

由于氮化物的相对惰性,传统氮化物荧光粉的合成通常需要高温、高压等苛刻条件,对生产设备的要求很高,不利于工业化生产,这极大地制约了该系列荧光粉的应用。因此,优化氮化物荧光粉的合成工艺对新型氮化物荧光粉的研制开发具有重要意义。

### 2.3 磷酸盐系列荧光粉

磷酸盐系列荧光粉因为其制备温度低、亮度高、物理化学稳定性好、晶粒大小易于控制等优点成为重要的发光材料。

目前研究较多的近紫外激发磷酸盐体系荧光粉是用 Eu<sup>3+</sup>作为激活剂,在近紫外光激发下能发射红光。但是 Deng 等<sup>[38]</sup>用固相法合成了 Eu<sup>2+</sup>激发的红色 Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O 荧光粉,此荧光粉可以被 460 nm 的蓝光激发,发射半峰宽 FWHM ≈ 154 nm,665 nm 的宽带红光。且其斯托克斯位移为 6 354.5 cm<sup>-1</sup>,大于 Eu<sup>2+</sup>掺杂的其他氧化物红色荧光粉:Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>(3 402 cm<sup>-1</sup>), Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>(4 846.6 cm<sup>-1</sup>)和 LiSrBO<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>(5 557.9 cm<sup>-1</sup>)。当其用于 WLED 时其电流为 20 mA,色坐标为(0.313 5, 0.331 6),且其相关色温为 6 446 K,显色指数为 90.5。

### 2.4 Eu<sup>2+</sup>掺杂的窄带红光发射荧光粉

Eu<sup>2+</sup>掺杂的宽带激发、窄带发射荧光粉,具有较高显色指数(CRI),较高光谱光视效率,窄带发射使其发光集中在人眼可以识别的范围内,发光集中且易于控制,较低相关色温(CCT<4 000 K)以及较高的流明效率,是一种优异的新型荧光粉,因此引起了人们的高度关注。

Sebastian 等<sup>[39]</sup>制备的 Sr[Mg<sub>3</sub>SiN<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup>荧光粉可以

被 450 nm 的蓝光激发,发射 615 nm 的红光,且半峰宽为 43 nm。 $M[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]$ ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ )的高对称的立方体结构会产生小的斯托克斯位移, $\text{Eu}^{2+}$ 的激发态的结构弛豫是禁阻的,这就是可以产生窄带发射特性的原因。其研究还表明, $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉性能易受温度影响:温度降低时其发射强度增大,当温度达到 6 K 时,相对量子效率几乎达到 100%。由于窄带隙引起的其他能量损失(例如光致电离)可能是导致高温时发光效率降低的原因。Sebastian 等<sup>[40]</sup>还合成了立方晶系结构的  $\text{Ba}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]$  荧光粉,此荧光粉的发射波长为 670 nm,半峰宽为  $1\,970\text{ cm}^{-1}$ 。研究表明其有序结构是窄带发射的重要原因,可以通过优化结构组织关系来合成和优化目标产物。

Pust 等<sup>[41]</sup>成功合成了  $\text{Ca}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉,此荧光粉可以被 470 nm 的蓝光激发,发射 668 nm 的红光,且半峰宽为 60 nm。 $\text{Ca}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  的色坐标为 (0.720, 0.280),其色度较深。 $\text{Ca}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉这种特殊的宽带激发窄带发射发光性能源自于其高度压缩的  $\text{AlN}$ 、 $\text{LiN}$ 、 $\text{SiN}$  和  $\text{MgN}_4$  四方晶系。为了能得到

短波长的窄带发射光谱, Pust 等<sup>[41]</sup>还研究了用 Sr 部分代替 Ca,并成功合成了  $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉,此荧光粉可以被 440 nm 的蓝光激发,发射 650 nm 的红光,且半峰宽为 50 nm。 $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉具有较低的热淬灭性,在 200 °C 下依然保持 95% 的相对量子效率,且其流明效率比目前商用  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉提高 14%,是优异的宽带激发窄带发射新型荧光粉。

Peter 等<sup>[42]</sup>利用高温高压反应合成了  $\text{Ca}_{18.75}\text{Li}_{10.5}[\text{Al}_{39}\text{N}_{55}]:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉。此荧光粉因其独特的  $T_5$  超四面体的结构(四面体  $\text{AlN}_4$  单位组成和相连的附加  $\text{AlN}_4$  部分组成)吸引了人们的注意,也证明了不仅仅立方晶系结构可以实现  $\text{Eu}^{2+}$  的窄带发射。此荧光粉的发射波长为 647 nm,半峰宽为  $1\,280\text{ cm}^{-1}$ ,是优异的窄带发射红色荧光粉。

因此, $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的窄带红光发射荧光粉的高对称性以及刚性的晶体结构可以诱发  $\text{Eu}^{2+}$  激发中心微弱的电子声子相互作用,显著地减少非辐射跃迁过程的发生,从而减少能量损失,提高其流明效率。其他此类荧光粉及其发光性能见表 3。

表 3  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的窄带光谱荧光粉的发光性能

Table 3 Luminescence performance of  $\text{Eu}^{2+}$  doped narrow band phosphors

Phosphor composition	Excitation peak / nm	Emission peak / nm	FWHM / nm	Ref.
$\text{Ba}[\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$	450~480	666	43	[43]
$\text{Sr}[\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$	450~480	612	54	[43]
$\text{Ca}[\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$	450~480	607	55	[43]
$\text{Ba}[\text{Mg}_2\text{Ga}_2\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$	440	649	46	[43]
$\text{Ba}_3\text{Ga}_3\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$	365	638	47	[44]
$(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	450	590~625	38~49	[45]
$(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	450	610~660	40~48	[46]

## 2.5 $\text{Eu}^{2+}$ 作为敏化剂的红色荧光粉

$\text{Eu}^{2+}$  不仅可以作为激活剂,同时也可以作为过渡金属离子的敏化剂。 $\text{Mn}^{2+}$  由于自旋禁阻跃迁,导致对紫外吸收很弱,直接激发的发光也较弱,因此常常选择使用合适的敏化剂来提高  $\text{Mn}^{2+}$  的发光效率。一些稀土离子如  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  等均对  $\text{Mn}^{2+}$  的发光有很强的敏化作用,其中以  $\text{Eu}^{2+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的敏化效果最好。由于  $\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  为禁阻跃迁,使得  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的荧光粉的发光强度弱,而共掺  $\text{Eu}^{2+}$  之后, $\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  之间的能量传递大大增强了  $\text{Mn}^{2+}$  的发光强度。共掺  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  可以增强荧光粉对紫外或者近紫外光的吸收,使荧光粉能够更好的被紫外或者近紫外激发。

本课题组<sup>[47-50]</sup>主要研究了  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  共掺白磷钙矿类型荧光粉,如  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:$

$\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Ca}_9\text{MgK}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  荧光粉,研究表明在近紫外光的激发下,固定  $\text{Eu}^{2+}$  浓度,通过调节  $\text{Mn}^{2+}$  浓度可以使荧光粉发射光谱实现蓝绿光到红光的转变,最终荧光粉可以发射 645 nm 的红光。 $\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱与  $\text{Mn}^{2+}$  的激发光谱的重叠为  $\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  之间的能量传递提供了理论基础。根据所得的能量衰减曲线以及能量传递效率, $\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  之间的能量传递属于电偶极电多级相互作用。

## 3 问题与展望

$\text{Eu}^{3+}$  掺杂的线状红光发射荧光粉存在发光效率低、稳定性差等问题,并且其只能被近紫外光或者紫外光激发。钨钼酸盐、钒酸盐以及钛酸盐因其独特的结构可以将能量有效地传递给  $\text{Eu}^{3+}$ ,而被认为是优异

的基质敏化材料,但其光效仍未达到当今白光 LED 用红色荧光粉的使用要求。因此需要通过寻找不同基质和掺杂不同稀土离子,同时研究其热稳定性,提高其发光效率,使其更好的适用于白光 LED。 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ 体系荧光粉因其离子之间存在能量传递,提高了荧光粉的发光效率以及发光强度;而共掺  $Bi^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 等离子则可以使  $Eu^{3+}$ 的激发波长向长波方向移动,使得荧光粉能被近紫外光或者蓝光激发,并且共掺离子间的能量传递可以提高荧光粉的发光效率。

对于  $Eu^{2+}$ 掺杂的硫化物系列荧光粉,其物理化学稳定性较差,易潮解,因此需要采取包覆或者玻璃化措施来改善其稳定性。 $Eu^{2+}$ 掺杂的氮化物荧光粉发射光谱的半峰宽较宽,其长波部分到达远红外区,不易被人眼识别,使得其流明效率损失,因此需要对其合成方法进行改进;而且氮化物系列荧光粉具有合成条件苛刻等不足,则需要寻找简单有效的合成工艺; $Eu^{2+}$ 掺杂的宽带激发、窄带红光发射荧光粉,因其半峰宽较窄使得其发光效率提高,但是其合成方法比较单一,可以通过优化结构组织关系来合成和优化目标产物。对于  $Eu^{2+}$ 掺杂化合物的研究应不仅仅拘泥于将其作为发光离子,还应该研究其作为敏化剂的作用。

#### 参考文献:

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**,**64**(13):1687-1689
- [2] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**,**67**(13):1668-1670
- [3] Li X, Budai J D, Liu F, et al. *Light Sci. Appl.*, **2013**,**2**:50-57
- [4] Oh J H, Yang S J, Do Y R. *Light Sci. Appl.*, **2014**,**3**:141-149
- [5] Pust P, Weiler V, Hecht C, et al. *Nat. Mater.*, **2014**,**13**(9):891-896
- [6] Zhang D, Duan L, Zhang Y, et al. *Light Sci. Appl.*, **2015**,**4**:232-238
- [7] Guo C F, Huang D X, Su Q. *Mater. Sci. Eng. B*, **2006**,**130**(1/2/3):189-193
- [8] Xie R J, Hiroeaki N. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2007**(7/8):588-600
- [9] Mueller M R, Mueller G, Krames M R, et al. *Phys. Status Solidi A*, **2005**,**202**(9):1727-1732
- [10] Ronda C R, Justel T, Nikol H. *J. Alloys Compd.*, **1998**,**275**:669-676
- [11] Chiu C R H, Wang M F, Lee C S et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**,**180**(2):619-627
- [12] Dalal M, Taxak V B, Lohra S, et al. *J. Lumin.*, **2015**,**161**:63-70
- [13] Zhang L, Sun, B H, Liu Q, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**657**:27-31
- [14] Zhang X, Chen Y, Zhou L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**(16):6694-6698
- [15] Zhang X, Zhou L, Pang Q, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2014**,**97**(7):2124-2129
- [16] Zhang X, Zhou L, Pang Q, et al. *Opt. Mater.*, **2014**,**36**(7):1112-1118
- [17] Zhang X, Zhou L, Pang Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**(14):7591-7598
- [18] Zhang Y, Zhu Z, Qiao Y. *Mater. Lett.*, **2013**,**93**:9-11
- [19] Zhang X G, Fu X H, Song J H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2016**,**80**:77-85
- [20] Zhang X G, Zhang J L, Gong M L. *Mater. Lett.*, **2015**,**143**:71-74
- [21] Zhang X G, Zhou L Y, Pang Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118**(14):7591-7598
- [22] Ding M Y, Zhang H L, Chen D Q, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**672**:1117-1124
- [23] Chen Y C, Wu Y C, Wang D Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(16):7961-7969
- [24] Guan A, Mo F, Chen P, et al. *J. Disp. Technol.*, **2016**,**12**(2):136-142
- [25] Ma Y, Ran W, Li W, et al. *Luminescence*, **2016**,**31**(3):665-670
- [26] Kim E O, Jeong J H, Kim J H. *J. Korean Phys. Soc.*, **2016**,**68**(4):578-82
- [27] Rambabu U, Munirathnam N R, Chatterjee S, et al. *Ceram. Int.*, **2013**,**39**(5):4801-4811
- [28] Bouzidi C, Ferhi M, Elhouichem H, et al. *J. Lumin.*, **2015**,**161**:448-455
- [29] Sun W, Pang R, Li H, et al. *J. Rare Earths*, **2015**,**33**(8):814-819
- [30] Zhang Z H, Wang Y H. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**(19/20):4128-4130
- [31] Yang L, Zhang N, Zhang R, et al. *Mater. Lett.*, **2014**,**129**:134-136
- [32] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q, et al. *J. Lumin.*, **2005**,**111**(3):139-145
- [33] Avci N, Cimieri I, Smet P F, et al. *Opt. Mater.*, **2011**,**33**(7):1032-1035
- [34] Li Y Q, Van Steen J E J, Van Kreveld J W H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2006**,**417**(1/2):273-279
- [35] Chen C, Chen W, Rainwater B, et al. *Opt. Mater.*, **2011**,**33**(11):1585-1590
- [36] Chen C, Xie E. *Sci. China Ser. G*, **2014**,**57**(3):433-436
- [37] Kim H S, Machida K I, Itoh M, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*,

- 2014,3**(12):R234-R237
- [38]Deng D G, Yu H, Li Y Q, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013,1**(19):3194-3199
- [39]Schmiechen S, Schneider H, Wagatha P, et al. *Chem. Mater.*, **2014,26**(8):2712-2719
- [40]Schmiechen S, Strobel P, Hecht C, et al. *Chem. Mater.*, **2015,27**(5):1780-1785
- [41]Pust P, Wochnik A S, Baumann E, et al. *Chem. Mater.*, **2014,26**(11):3544-3549
- [42]Wagatha P, Pust P, Weiler V, et al. *Chem. Mater.*, **2016,28**(4):1220-1226
- [43]Pust P, Hintze F, Hecht C, et al. *Chem. Mater.*, **2014,26**(21):6113-6119
- [44]Hintze F, Hummel F, Schmidt P J, et al. *Chem. Mater.*, **2012,24**(2):402-407
- [45]Zeuner M, Schmidt P J, Schnick W. *Chem. Mater.*, **2009,21**(12):2467-2473
- [46]Uheda K, Hirotsuki N, Yamamoto Y, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006,9**(4):H22-H25
- [47]Guo N, You H, Jia C, et al. *Dalton Trans.*, **2014,43**(32):12373-12379
- [48]Guo N, Huang Y, You H, et al. *Inorg. Chem.*, **2010,49**(23):10907-10913
- [49]Guo N, Li S, Chen J S, et al. *J. Lumin.*, **2016,179**:328-333
- [50]Guo N, You H, Song Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010,20**(41):9061-9067