

用于宽谱带发射白色发光二极管的黄色荧光粉 $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7:\text{x}\text{Eu}^{2+}$ 的制备及发光性能

周江聪^{*,1,2} 陈梦婷² 赖亦晴² 时晨² 吴德武¹ 吴泉生^{1,2}

(¹龙岩学院化学与材料学院, 龙岩 364012)

(²福州大学材料学院, 福州 350001)

摘要: 通过高温固相反应合成了一系列宽谱带发射黄色荧光粉 $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7:\text{x}\text{Eu}^{2+}$ (SMAP: xEu^{2+}), 并对其物质结构、发光性能及其在白色发光二极管(WLED)领域的应用进行了探究。X射线衍射(XRD)测试结果表明, SMAP: xEu^{2+} 系列荧光粉具有单斜结构和C2/m空间群, 激活剂 Eu^{2+} 离子能够很好地进入SMAP基质中并占据 Sr^{2+} 离子的晶格位点。漫反射光谱分析显示SMAP基质属于宽带隙材料, 带隙宽度为3.60 eV。此外, SMAP: xEu^{2+} 具有较宽的激发范围(280~500 nm), 对应于 Eu^{2+} 离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 跃迁; 在380 nm近紫外光激发下, 呈现出450~800 nm的多发光中心的非对称黄光发射, 发射峰位于590 nm处。基于高斯多峰拟合结果, 得到3个发光中心, 分别位于528、600和680 nm。最后, 将已制备的黄色荧光粉SMAP:0.05 Eu^{2+} 与商业化蓝粉 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 混合涂覆到400 nm芯片上制得色温较好(3 344 K)、显色指数较高(90.1)的WLED。

关键词: 宽谱带发射; $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7$; 黄光荧光粉; 白光发光二极管; 近紫外激发; 高显色指数

中图分类号: O482.31; TQ133.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)07-1237-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.147

Synthesis and Luminescence Properties of Broadband Emitting Yellow Phosphor $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7:\text{x}\text{Eu}^{2+}$ for White Light-Emitting Diode

ZHOU Jiang-Cong^{*,1,2} CHEN Meng-Ting² LAI Yi-Qing² SHI Chen² WU De-Wu¹ WU Quan-Sheng^{1,2}

(¹College of Chemistry & Materials Science, Longyan University, Longyan, Fujian 364012, China)

(²College of Material Science, Fuzhou University, Fuzhou 350001, China)

Abstract: In this study, a series of broadband emitting yellow phosphors $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7:\text{x}\text{Eu}^{2+}$ (SMAP: xEu^{2+}) were synthesized by high temperature solid-state reaction; and the structure, luminescent properties and potential application in white light-emitting diode (WLED) were investigated. The X-ray diffraction (XRD) results showed that the SMAP: xEu^{2+} phosphors had monoclinic system and C2/m space group; and the activator Eu^{2+} ions can enter into the SMAP matrix and occupy the lattice site of Sr^{2+} ions. Diffuse reflectance spectroscopy showed that SMAP host was a wide band-gap material with a band gap of 3.60 eV. In addition, SMAP: xEu^{2+} had a broad excitation range (280~500 nm), corresponding to the $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ transition of Eu^{2+} ions. Under the excitation of 380 nm near-ultraviolet light, there was an asymmetric yellow emission at the wavelength of 450~800 nm from multiple emission centers; and the emission peak was located at 590 nm. Based on Gaussian multi-peak fitting results, three emission centers were located at 528, 600 and 680 nm, respectively. Finally, the as-prepared yellow phosphor SMAP:0.05 Eu^{2+} and commercial blue phosphor $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ were mixed and coated on the surface of 400 nm chip to fabricate WLED with good color temperature (3 344 K) and high color rendering index (90.1).

Keywords: broadband emission; $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7$; yellow phosphor; white light-emitting diode; near ultraviolet excitation; high color rendering index

收稿日期: 2021-02-15。收修改稿日期: 2021-05-08。

国家自然科学基金(No.51702147)资助。

*通信联系人。E-mail: jiangcongzhou@163.com

0 引言

荧光转换类型的白光二极管(phosphor converted to white light-emitting diode, pc-WLED)具有高效节能、绿色环保、响应时间快、使用寿命长等优点,逐渐地取代了传统的白炽灯和荧光灯,被广泛地应用于照明和显示领域^[1-5]。基于高效率InGaN芯片发射蓝光激发黄光发射的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG)荧光粉来获取白光是当前最成熟的商业化技术。然而,由于芯片的蓝光较强和YAG荧光粉的红光部分不足,这种照明技术所获得的白光经常表现出较高的色温和低的显色指数^[6-8]。近年来,基于近紫外芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉来实现白光发射的研究被广泛地报道^[9-12]。基于该技术手段,通过选择不同种类的三基色荧光粉及调节荧光粉的配比浓度可制备具有低色温、高显色指数、高发光效率的WLED器件。

磷酸盐荧光粉因其合成温度较低、易于制备、原材料来源广泛等优点而备受关注。众所周知, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 型白磷钙矿荧光粉一方面具有丰富的阳离子格位且能够被相同价态或者不同价态的阳离子取代形成新的基质材料;另一方面,这些阳离子能够提供多种不同配位环境的晶格位点给发光中心(Eu^{2+} 、 Ce^{3+})占据以实现从蓝光到红光的荧光发射。最近,夏志国课题组^[13-15]总结了 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 型白磷钙矿荧光粉的结构与发光之间的构效关系。基于阳离子替代,设计、研究了许多相类似的荧光粉^[16-21],如 $\text{Ca}_8\text{ALn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{A}=\text{Mg}$ 、 Zn , $\text{Ln}=\text{稀土元素}$)、 $\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_7$ 、 $\text{Ca}_9\text{AR}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R}=\text{Li}$ 、 Na 、 K)和 $\text{Ca}_{10}\text{R}(\text{PO}_4)_7$ 等。此外,当 Sr^{2+} 离子取代 Ca^{2+} 离子位置时,可以实现从蓝色到橙黄色的宽带发光,如 $\text{Sr}_8\text{MgLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln}=\text{Y}$ 、 La)^[22]、 $\text{Sr}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$ ^[23]、 $\text{Sr}_8\text{MgSc}(\text{PO}_4)_7$ ^[24]等。在 $\text{A}_8\text{MgX}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{A}=\text{Ca}$ 、 Sr ; $\text{X}=\text{三价阳离子}$)晶体结构中,三价阳离子可以调控 Eu^{2+} 离子的发光。比如,尽管 $\text{Sr}_8\text{MgLn}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Ln}=\text{Y}$ 、 La)均呈黄色发射,但它们的发射光谱却不尽相同^[22]; $\text{Sr}_8\text{MgY}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉比 $\text{Sr}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉表现出更强的绿光发射。此外, $\text{A}_8\text{MgX}(\text{PO}_4)_7$ 基质中的三价阳离子大多使用稀土离子,而稀土离子作为稀缺的国家战略资源,限制了其发展。因此,寻找合适的稀土离子替代物来发展新的荧光材料具有重要意义。

关于 $\text{Sr}_8\text{MgAl}(\text{PO}_4)_7$ (SMAP)的晶体结构及 Eu^{2+} 掺杂该基质的光学性能还没有相关报道。基于此,通

过高温固相反应合成了一系列宽谱带发射黄色荧光粉SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$,并通过各种表征手段测试其物质结构、发光性能及其在WLED领域的应用。

1 实验部分

1.1 实验原料

所用试剂有碳酸锶(SrCO_3 , 99%)、碳酸镁(MgCO_3 , 99%)、氧化铝(Al_2O_3 , 99.9%)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 99%)、氧化铕(Eu_2O_3 , 99.99%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

1.2 样品SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 的制备

采用高温固相法合成了一系列宽谱带发射黄色荧光粉SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.02$ 、 0.03 、 0.05 、 0.07 、 0.08)。以SMAP基质的制备为例:按照化学计量比分别称取对应的原料,放置于玛瑙研钵中并加入少量无水乙醇进行充分研磨。研磨均匀后将干燥的粉末转移到氧化铝坩埚中,在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、体积分数95% N_2 +5% H_2 还原性气氛的管式炉内保温8 h,然后随炉冷却至室温。最后,将获得的样品再次细磨用于后续的测试表征。

1.3 样品的表征

用DMAX2500 RIGAKU型X射线粉末衍射仪(XRD)对样品的物相结构和晶体纯度进行表征,测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,管电压40 kV,管电流40 mA, $\lambda=0.154\text{ }6\text{ nm}$,扫描步长为 0.02° ,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用GSAS软件对样品的晶体结构进行结构精修。用紫外可见分光光度计($\phi\text{ }60\text{ mm}$ 积分球内表面涂覆 BaSO_4)对样品的带隙吸收进行表征。在爱丁堡仪器FS5荧光光谱仪上搭载150 W氙灯、变温装置和375 nm激光来测试样品的荧光光谱、变温光谱和荧光衰减曲线。在直径为50 cm的积分球(HAAS-2000, Everfine)上用光纤连接CCD探测器,测量了WLED器件的电致发光光谱(electroluminescence spectrum, EL)、色温(correlate color temperature, CCT)和显色指数(color rendering index, Ra)。

2 结果与讨论

2.1 SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 的物相结构分析

当前,还没有关于SMAP晶体结构的相关报道,在ICSD数据库中也没有相对应的标准PDF卡片。在本文中,采用类似结构的 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (PDF No.59722)化合物的标准PDF卡片^[25-26]与所制备的SMAP基质进行比较,发现所有的XRD峰均与标准

卡片一一对应,表明SMAP基质与 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 化合物具有相同的晶体结构。因此,以 $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ 为原始晶体结构模型,采用GSAS软件对SMAP和SMAP:0.05 Eu^{2+} 的XRD图进行Rietveld结构精修。图1a和1b分别是SMAP基质和SMAP:0.05 Eu^{2+} 荧光粉的Rietveld结构精修图。对应的精修结果列在表1中。由图1a和1b及表1可知,SMAP的加权全谱因子 $R_{\text{wp}}=5.30\%$ 、全谱因子 $R_{\text{p}}=3.59\%$ 、拟合参数优度 $\chi^2=4.26$; SMAP:0.05 Eu^{2+} 的 $R_{\text{wp}}=4.90\%$ 、 $R_{\text{p}}=3.72\%$ 、 $\chi^2=4.42$ 。如此小的精修参数证明了精修结果是可靠的。Rietveld精修结果表明,SMAP基质属于单斜晶系和 $C2/m$ 空间群,对应的晶胞参数 $a=1.7957\text{ nm}$ 、 $b=1.0598\text{ nm}$ 、 $c=1.8341\text{ nm}$ 、 $V=2.5556\text{ nm}^3$ 、 $\beta=132.9^\circ$;在SMAP:0.05 Eu^{2+} 荧光粉中,激活剂 Eu^{2+} 的掺杂并没有引起晶体结构的改变,但是其对应的晶胞参数改变($a=1.7937\text{ nm}$ 、 $b=1.0596\text{ nm}$ 、 $c=1.8330\text{ nm}$ 、 $V=2.5505\text{ nm}^3$ 、 $\beta=132.9^\circ$)。掺杂后晶格参数变小是由于 Eu^{2+} 离子占据了离子半径相对较大的 Sr^{2+} 离子位置,引起了SMAP基体的晶格收缩。

图1c是不同掺杂浓度的SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ ($x=0.02$ 、0.03、0.05、0.07、0.08)的XRD图。由图可知,不同掺杂浓度的荧光粉与SMAP基质的XRD特征峰匹配良好。该结果进一步表明了 Eu^{2+} 离子进入了SMAP的晶格格点,且没有导致杂相生成。图1d给出了

表1 SMAP和SMAP:0.05 Eu^{2+} 荧光粉的Rietveld结构精修结果

Table 1 Rietveld refinement results of SMAP and SMAP:0.05 Eu^{2+} phosphors

	SMAP	SMAP:0.05 Eu^{2+}
Space group	$C2/m$	$C2/m$
a/nm	1.7957	1.7937
b/nm	1.0598	1.0596
c/nm	1.8341	1.8330
$\beta/^\circ$	132.9	132.9
V/nm^3	2.5556	2.5505
Z	4	4
$R_{\text{wp}}/\%$	5.30	4.90
$R_{\text{p}}/\%$	3.59	3.72
χ^2	4.26	4.42

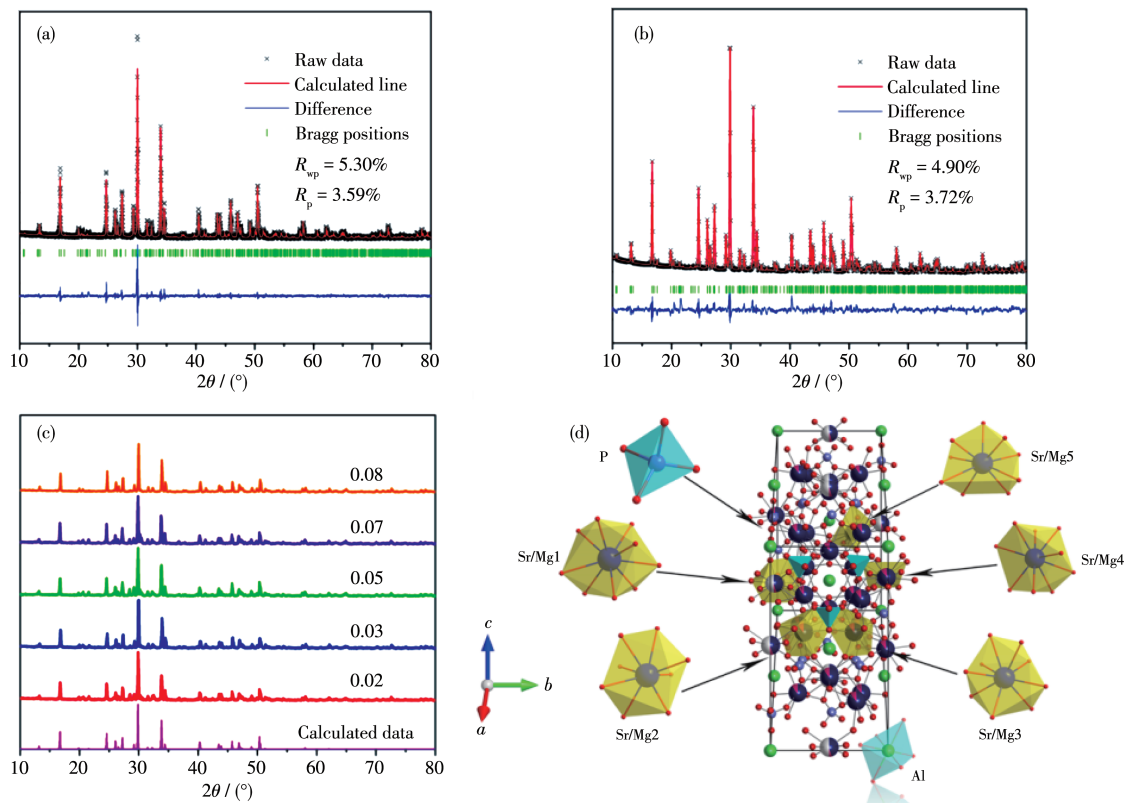


图1 (a) SMAP基质和(b) SMAP:0.05 Eu^{2+} 荧光粉的XRD结构精修图; (c) SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的XRD图; (d) SMAP的晶体结构示意图和Sr/Mg、Al、P阳离子配位环境

Fig.1 Rietveld refinement of (a) SMAP host and (b) SMAP:0.05 Eu^{2+} phosphor; (c) XRD patterns of SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ phosphors; (d) Schematic diagram for the crystal structure of SMAP and coordination environment of Sr/Mg, Al and P cations

SMAP基体的晶胞结构以及Sr/Mg、Al、P阳离子的配位环境。由图可见,SMAP晶体结构具有5种不同类型的Sr/Mg位点,其中Sr/Mg2为8配位,Sr/Mg1/Sr/Mg3/Sr/Mg5为9配位,Sr/Mg4为半占据并被9个氧离子包围,Al是6配位,P被4个氧离子围绕形成 $[\text{PO}_4]$ 四面体结构。由于 Eu^{2+} 离子和 Sr^{2+} 具有接近的离子半径和相同的化合价,因此,在SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 晶体结构中, Eu^{2+} 占据 Sr^{2+} 的位置。

2.2 SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 的光学性能分析

图2a是不同浓度SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 的漫反射光谱图与SMAP:0.05 Eu^{2+} 的激发光谱(PLE)。由图可知,SMAP基质在350 nm附近具有明显的吸收。根据文献报道^[27],SMAP的禁带宽度(E_g)可以通过式(1)进行拟合:

$$(\alpha h\nu)^{0.5} = A(E_g - h\nu) \quad (1)$$

其中, α 为吸收系数, $h\nu$ 为入射光能量, A 是常数。如图2a中插图所示,通过上述公式拟合可知,SMAP基质的 E_g 为3.60 eV。与SMAP基质的禁带边吸收不一样,不同 Eu^{2+} 离子掺杂浓度的样品在300~530 nm区间内呈现出较大的吸收。这主要归因于 Eu^{2+} 离子从基态到激发态跃迁($4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$)。随着 Eu^{2+} 离子掺杂浓度的增加,电子从基态到激发态跃迁增加,从而导致吸收强度增强。另外, Eu^{2+} 离子掺杂浓度增加容易引起晶体场劈裂增强,从而导致吸收边向长波长方向移动。图2b是不同 Eu^{2+} 离子浓度的激发光谱。与图2a中的漫反射光谱相比较,SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 在280~500 nm范围内也表现出强烈的激发吸收,对应于 Eu^{2+} 离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 能级跃迁,与漫反

射光谱中 Eu^{2+} 离子的吸收正好吻合。同样地,随着 Eu^{2+} 离子浓度的增加,激发光谱也发生了红移。漫反射光谱和激发光谱的分析结果均表明:SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 在近紫外区域展现出强烈的吸收,在近紫外LED芯片(380~420 nm)激发的WLED中具有较大的应用潜力。

图3a为SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在380 nm激发下的发射光谱。由图可知,样品在450~800 nm光谱区间呈现出较宽的黄光发射,这主要归因于 Eu^{2+} 离子从激发态到基态($4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$)的辐射跃迁。为了更清晰地展示样品发射强度随浓度的变化规律,图3b插图给出了样品发射强度随 Eu^{2+} 离子掺杂浓度变化的折线图。随着 Eu^{2+} 浓度的增加,发射强度先增后减。当 $x < 0.05$ 时,样品发射强度与掺杂浓度呈正相关;当 $x = 0.05$ 时,发射强度达到最大值;随后, Eu^{2+} 离子浓度继续增大时,发射强度逐渐降低,即发生了浓度猝灭。通常来说,浓度猝灭主要与激活剂之间的能量传递有关,而能量传递机理包括电偶极相互作用和交换相互作用。为了进一步研究 Eu^{2+} 离子之间的相互作用机制,通过式(2)来进行分析^[28]:

$$\lg(I/x) = A - (\theta/3) \lg x \quad (2)$$

其中, I 表示发光光谱的积分强度; x 是SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 中激活剂 Eu^{2+} 离子浓度; A 是常数; θ 代表电偶极相互作用的指数,当 $\theta = 6, 8, 10$ 时,对应于激发离子的3种能量传递方式,分别是电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用。如图3b所示, $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 呈线性相关,且斜率 $-\theta/3 = -0.79$,即 $\theta = 2.37 \approx 3$ 。而 $\theta \approx 3$ 表明在SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中,浓度

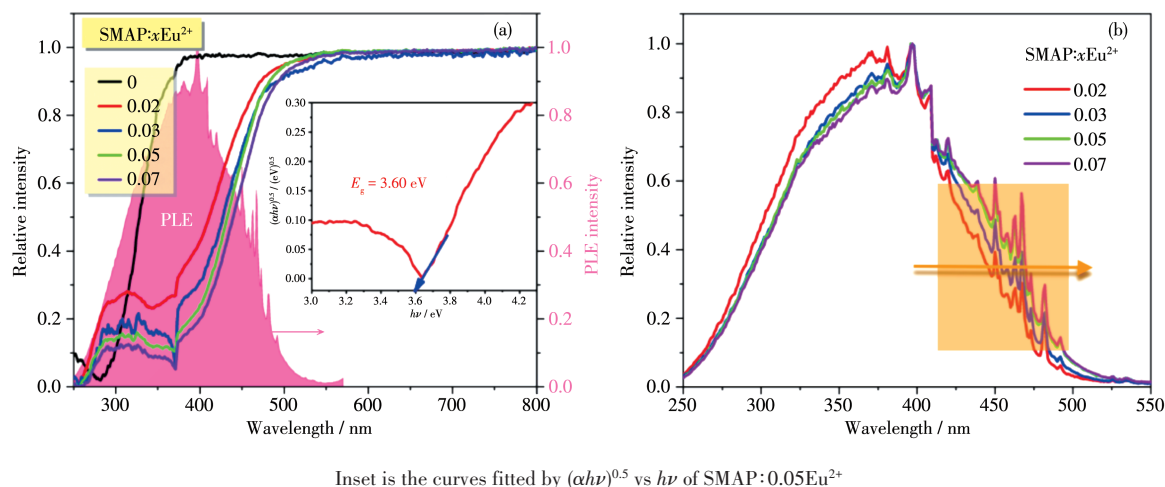


图2 (a) SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 的漫反射光谱和SMAP:0.05 Eu^{2+} 的激发光谱;(b) SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱

Fig.2 (a) Diffuse reflection spectra of SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ and excitation spectrum of SMAP:0.05 Eu^{2+} ;

(b) Excitation spectrum of SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$

猝灭归因于最近邻离子之间的能量转移导致的无辐射跃迁。

SMAP:xEu²⁺荧光粉发射光谱呈现出不对称性。这主要是因为Eu²⁺离子通过占据SMAP基体中5种不同类型的Sr/Mg位点形成了不同的发光中心。由于配位环境相同的Eu²⁺离子发光相似,因而难以被分辨。如图4a所示,对SMAP:0.05Eu²⁺的发射光谱进行高斯多峰拟合,可以得到3个不同的峰值,其中18 942 cm⁻¹(528 nm)对应Sr/Mg2位点,16 654 cm⁻¹(600 nm)对应Sr/Mg1、Sr/Mg3、Sr/Mg5位点,14 688 cm⁻¹(680 nm)对应Sr/Mg4位点。图4b是SMAP:0.05Eu²⁺在375 nm激发和590 nm(16 949 cm⁻¹)监测下的荧光衰减曲线图。图中蓝色散点反映了样品的发光强度随时间的变化关系,红色实线是根据方程(3)的双指数拟合曲线得到^[29]:

$$I=A_0+A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2) \quad (3)$$

其中, I 表示发光强度, t 是激发后的衰减时间, $\tau_i(i=1,2)$ 是对应不同阶段的衰减时间, A_1 、 A_2 均为常数。如图4b的拟合结果所示,SMAP:0.05Eu²⁺呈现出双指数的衰减规律,其中第一阶段的 τ_1 为335.2 ns,属于快衰减阶段;第二阶段的 τ_2 为1 896.6 ns,属于慢衰减阶段。一般地,荧光衰减曲线的衰减指数对应于发光中心的数量。因此,我们推断SMAP:0.05Eu²⁺在590 nm处存在着2种不同类型的发光中心。从前面的晶体结构分析结果和图4a中SMAP:0.05Eu²⁺发射光谱的高斯拟合谱图可知,这2种发光中心分别是Eu²⁺占据Sr/Mg2位点和Sr/Mg1、Sr/Mg3、Sr/Mg5位点所产生的发光。这种多发光中心的特点将有利于拓宽发射光谱的半峰宽,实现绿光到红光区域的宽谱带发射,为后期LED器件封装过程中

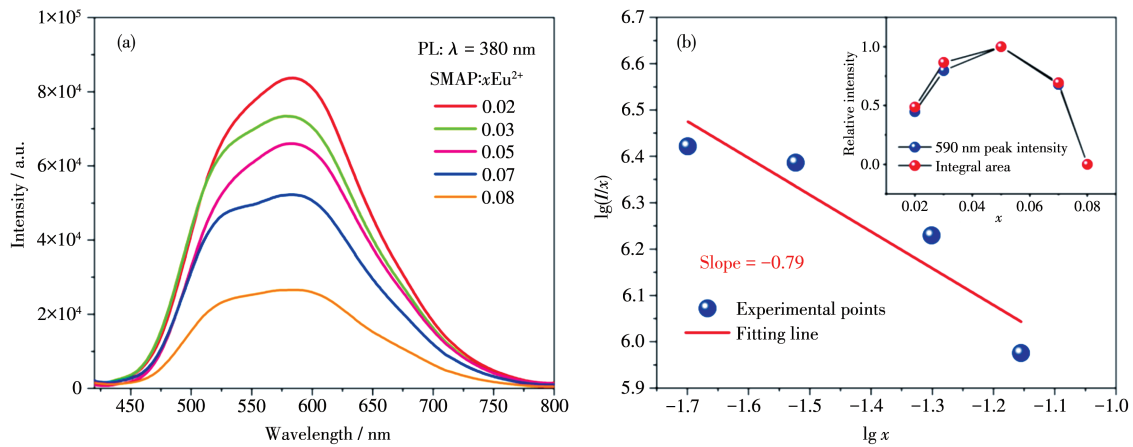


图3 (a) SMAP:xEu²⁺的发射光谱; (b) lg(I/x)与lg x 以及发光强度与浓度的关系图(插图)

Fig.3 (a) Photoluminescence spectra of SMAP:xEu²⁺; (b) Curve fitted by lg(I/x) vs lg x and relationship between the photoluminescence intensity and Eu²⁺ ions doping concentration (Inset)

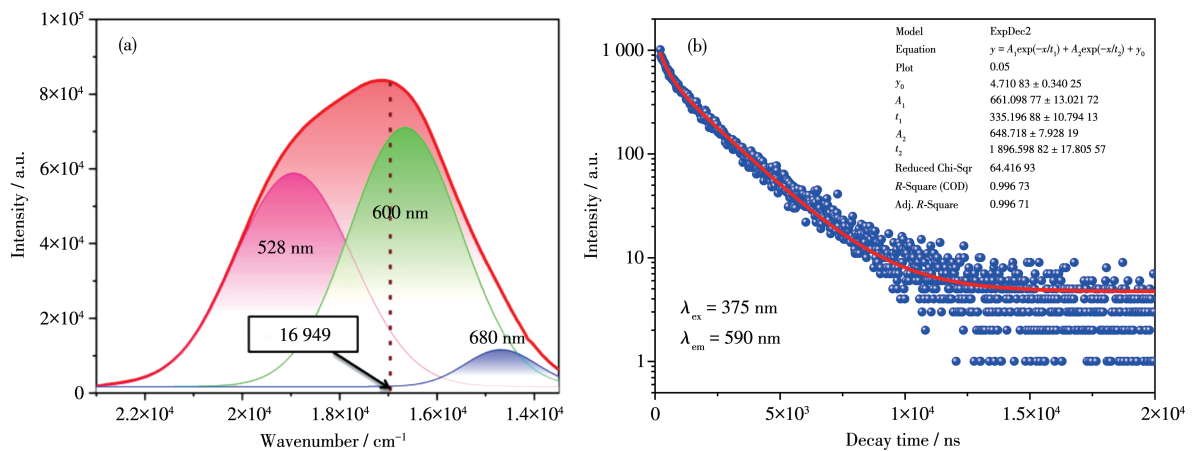


图4 (a) SMAP:0.05Eu²⁺发射光谱的高斯拟合谱图; (b) SMAP:0.05Eu²⁺的荧光衰减曲线图

Fig.4 (a) Gaussian fitting emission spectra of SMAP:0.05Eu²⁺; (d) Luminescence decay curves of SMAP:0.05Eu²⁺

用一种发光材料替代绿粉和红粉带来方便。

2.3 SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 的热稳定性分析

为了评价 SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的热稳定性,图 5a 给出了 SMAP:0.05 Eu^{2+} 在 25~200 $^{\circ}\text{C}$ 的发射光谱。由图可知,随着温度的升高,发射光谱的形状与峰位无明显变化,但发光强度则随着温度的升高逐渐下降。更进一步,SMAP:0.05 Eu^{2+} 的活化能(E_a)可以通过公式(4)进行计算^[30]:

$$I = \frac{I_0}{1 + c \exp[-E_a/(kT)]} \quad (4)$$

式中, I_0 是 590 nm 处初始温度下的发射强度, I 为监测温度 T 下的发射强度, c 是常数,玻尔兹曼常数 $k=8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。图 5b 是基于 $\ln(I_0/I)$ 与 $1/T$ 的散点图,对其进行了线性拟合,其拟合斜率为 -1 457.59。由此计算出 SMAP:0.05 Eu^{2+} 的 E_a 约为 0.125 5 eV,表明了 SMAP:0.05 Eu^{2+} 具有较低的热稳定性。

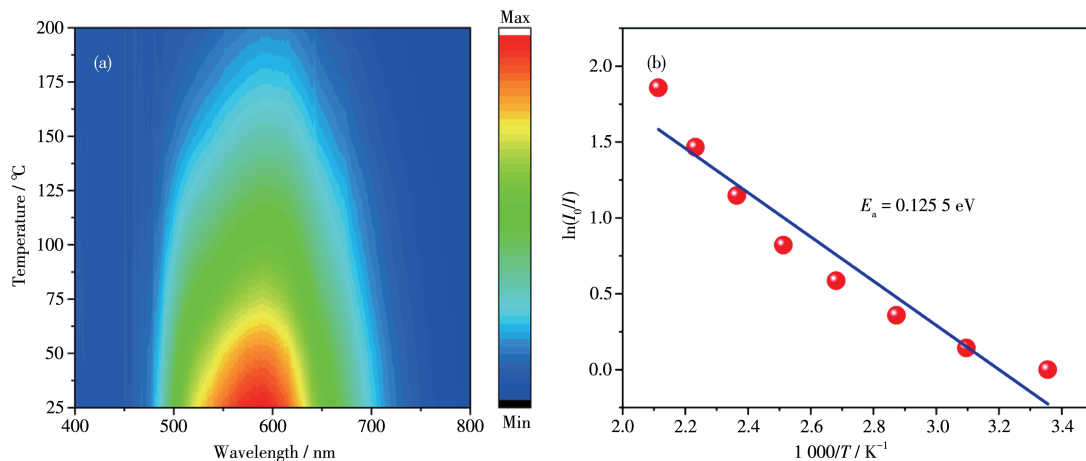


图 5 (a) SMAP:0.05 Eu^{2+} 发射光谱随温度变化的等高线图; (b) SMAP:0.05 Eu^{2+} 的 $\lg(I_0/I)$ 和 $1/T$ 曲线图

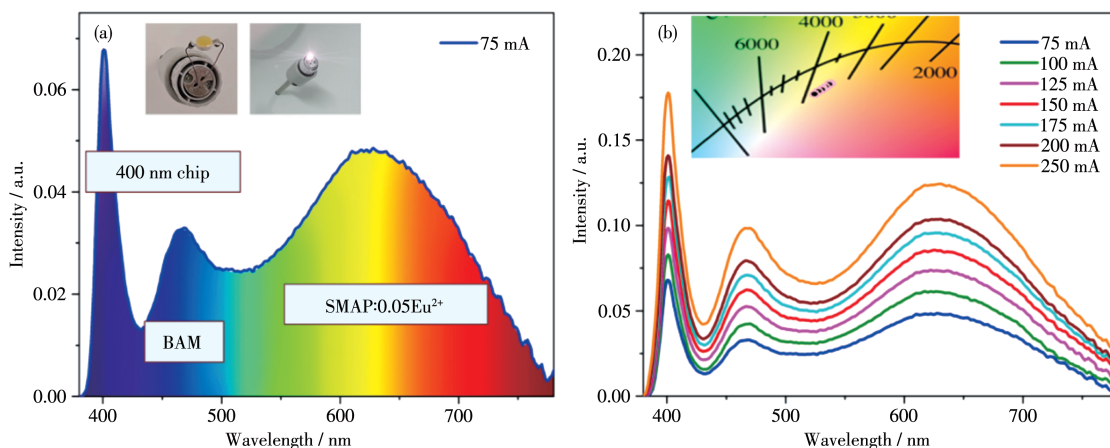
Fig.5 (a) Contour plot of the emission spectra of SMAP:0.05 Eu^{2+} as a function of temperature;

(b) Curve fitted by $\lg(I_0/I)$ vs $1/T$ of SMAP:0.05 Eu^{2+}

2.4 SMAP: $x\text{Eu}^{2+}$ 在 WLED 的潜在应用

以 400 nm 芯片作为激发源,通过加入适宜组比例的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 蓝粉与 SMAP:

0.05 Eu^{2+} 黄色荧光粉来制备 WLED。图 6a 是所制备的 WLED 在 75 mA 驱动电流下的电致发光光谱图。其中,400、460、610 nm 分别对应着近紫外芯片、



Inset is the chromaticity coordinate diagram of WLED lamp driving at different currents

图 6 (a) 基于 400 nm NUV 芯片激发 BAM 和 SMAP:0.05 Eu^{2+} 荧光粉的 WLED 灯的电致发光光谱; (b) WLED 灯在不同电流驱动下的电致发光光谱; 插图是 WLED 灯在不同电流驱动下的色度坐标图

Fig.6 (a) Electroluminescence spectrum of a white LED lamp based on 400 nm NUV chip pumping BAM and SMAP:0.05 Eu^{2+} phosphors; (b) Electroluminescence spectra of the WLED lamp driving at different currents

BAM 蓝粉、SMAP:0.05Eu²⁺黄粉的发射。所制备的 WLED 具有较高的显色指数(Ra=90.1),较好的色温(CCT=3 344 K)以及坐落在白光区域的色坐标(0.396 9, 0.352 3)。更进一步,在不同驱动电流(75~250 mA)下测试得到电致发光光谱如图 6b 所示。不同驱动电流下的 LED 性能参数见表 2。由图可知,随着电流的增加,发光强度逐渐增大,CIE 色度坐标有微小幅度的漂移,但都稳定在白光区域。当驱动电流变化时,CIE 坐标、Ra 以及 CCT 都基本保持稳定。所制备出的 WLED 具有较好的显色指数(Ra>85)和较适宜的色温。该结果表明,SMAP:xEu²⁺黄色荧光粉在近紫外激发 WLED 中具有较好的应用前景。

表 2 不同电流驱动下的 WLED 灯的 CIE、Ra 和 CCT
Table 2 CIE, Ra and CCT of the WLED lamp
operated at different driving currents

Current / mA	CIE (x, y)	Ra	CCT / K
75	(0.396 9, 0.352 3)	90.1	3 344
100	(0.395 8, 0.350 7)	89.6	3 360
125	(0.391 9, 0.346 7)	88.9	3 419
150	(0.388 8, 0.343 5)	88.2	3 470
175	(0.388 1, 0.342 8)	87.8	3 481
200	(0.384 3, 0.339 4)	87.1	3 557
250	(0.380 5, 0.335 7)	86.9	3 629

3 结 论

通过高温固相反应制备了不同 Eu²⁺浓度掺杂的宽谱带黄光发射荧光粉 SMAP:xEu²⁺(x=0.02~0.08),其最优掺杂浓度 x=0.05。通过 XRD 以及 Rietveld 结构精修结果可知,所制备的荧光粉属于单斜晶系和 C2/m 空间群, Eu²⁺离子进入了 SMAP 的晶格,取代了 Sr²⁺离子的位置,且没有导致杂相生成。漫反射光谱分析显示 SMAP 基质的禁带宽度为 3.60 eV,属于宽带隙材料。吸收光谱和反射光谱的分析结果均表明:SMAP:xEu²⁺在近紫外区域展现出强烈的吸收,在近紫外 LED 芯片(380~420 nm)激发的 WLED 中具有较大的应用潜力。通过高斯拟合发射光谱和荧光衰减曲线分析表明,SMAP:xEu²⁺具有 3 种发光中心,覆盖了 450~800 nm 的较宽谱带范围。此外,通过对 SMAP:0.05Eu²⁺进行 25~200 °C 变温光谱测试,得到样品的活化能 E_a=0.125 5 eV。最后,将适宜组分比例的黄粉 SMAP:0.05Eu²⁺和商业化 BAM 蓝粉涂覆在 400 nm 近紫外芯片上,制备出了色温为 3 344

K、显色指数为 90.1 的 WLED 灯。该结果显示了 SMAP:xEu²⁺黄色荧光粉在近紫外激发 WLED 中具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Xia Z G, Liu Q. *Prog. Mater. Sci.*, **2016**,**84**(12):59-117
- [2] Lin H, Hu T, Cheng Y, Chen M X, Wang Y S. *Laser Photonics Rev.*, **2018**,**12**(6):1700344
- [3] Shao B Q, Huo J S, You H P. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**,**7**(13):1900319
- [4] Pust P, Schmidt P J, Schnick W. *Nat. Mater.*, **2015**,**14**(5):454-458
- [5] Wang L, Xie R J, Suehiro T, Takeda T, Hirotsaki N. *Chem. Rev.*, **2018**, **118**(4):1951-2009
- [6] Wei Y, Gao Z Y, Liu S W, Chen S T, Xing G C, Wang W, Dang P P, Kheraif A A, Li G G, Lin J. *Adv. Opt. Mater.*, **2020**,**8**(6):1901859
- [7] 汲长艳, 肖双燕, 黄中胜, 黄志, 文瑾, 彭秧锡. *发光学报*, **2020**,**41** (5):52-58
JI C Y, XIAO S Y, HUANG Z S, HUANG Z, WEN J, PENG Y X. *J. Lumin.*, **2020**,**41**(5):52-58
- [8] Dai P P, Wang Q L, Xiang M, Chen T M, Zhang X T, Chiang Y W, Chan T S, Wang X J. *Chem. Eng. J.*, **2020**,**380**(1):122508
- [9] 张乐, 鲁加加, 刘金秋, 李月, 王丽熙, 张其土. *无机化学学报*, **2012**,**28**(10):2036-2042
ZHANG Y, LU J J, LIU J Q, LI Y, WANG L X, ZHANG Q T. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2012**,**28**(10):2036-2042
- [10] 李硕, 郭宁, 梁启蒙, 邓虹霄. *无机化学学报*, **2017**,**33**(4):543-549
LI S, GUO N, LIANG Q M, DENG H X. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2017**,**33**(4):543-549
- [11] 程少文, 张娜, 卓宁泽, 朱月华, 陈永浩, 蒋鹏, 杜文慧, 叶恩淦, 王海波. *无机化学学报*, **2019**,**35**(2):35-42
CHENG S W, ZHANG N, ZHUO N Z, ZHU Y H, CHEN Y H, JIANG P, DU W H, YE E G, WANG H B. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,**35**(2):35-42
- [12] Qiao J W, Xia Z G, Zhang Z C, Hu B T, Liu Q L. *Sci. China Mater.*, **2018**,**61**:985-992
- [13] Qiao J W, Zhao J, Xia Z G. *Opt. Mater.*: X, **2019**,**1**:100019
- [14] Chen M Y, Xia Z G, Molokeev M S, Wang T, Liu Q L. *Chem. Mater.*, **2017**,**29**(3):1430-1438
- [15] Chen M Y, Xia Z G, Molokeev M S, Lin C C, Su C C, Chuang Y C, Liu Q L. *Chem. Mater.*, **2017**,**29**(17):7563-7570
- [16] Cui M, Wang J D, Shang M M, Li J H, Wei Q, Dang P P, Jang H S, Lin J. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**(12):3644-3655
- [17] Leng Z H, Li R F, Li L P, Xue D K, Zhang D, Li G S, Chen X Y, Zhang Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:33322-33334
- [18] Qiao J W, Zhang Z C, Zhao J, Xia Z G. *Inorg. Chem.*, **2019**,**58**(8): 5006-5012
- [19] Wen D W, Dong Z Y, Shi J X, Gong M L, Wu M M. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2013**,**2**(9):R178-R185
- [20] Yan J, Zhang Z W, Wen D W, Zhou J B, Xu Y Q, Li J H, Ma C G, Shi J X, Wu M M. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**(27):8374-8382

- [21]Zhang J, Hua Z H, Wen S Z. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**637**:70-76
- [22]Huang C H, Chen T M. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**(12):5725-5730
- [23]Huang C H, Wang D Y, Chiu Y C, Yeh Y T, Chen T M. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(24):9130-9134
- [24]Huang C H, Chen Y C, Chen T M, Chan T S, Sheu H S. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(15):5645-5649
- [25]Belik A A, Izumi F, Ikeda T, Okui M, Malakho A P, Morozov V A, Lazoryak B I. *J. Solid State Chem.*, **2002**,**168**(1):237-244
- [26]Tang W J, Zhang F, Hu S S. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2014**,**3**(4):R65-R69
- [27]Liu Y F, Silver J, Xie R J, Zhang J H, Xu H W, Shao H Z, Jiang J, Jiang H C. *J. Mater. Chem. C*, **2017**,**5**(2):12365-12377
- [28]Zhang H L, Yuan D W, Mi X Y, Liu X L, Lin J. *Dalton Trans.*, **2020**, **49**(26):8949-8958
- [29]Wang J D, Shang M M, Cui M, Dang P P, Liu D J, Huang D Y, Lian H Z, Lin J. *J. Mater. Chem. C*, **2020**,**8**(1):285-295
- [30]Zhang S A, Li Y, Lv Y, Fan L M, Hu Y H, He M. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**322**:314-327