

橙红色荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 的合成及发光特性

张 萍¹, 蒋春东²

(1. 四川大学, 四川 成都 610064)

(2. 重庆材料研究院有限公司, 重庆 400707)

摘 要: 采用高温固相法在 1100 °C 下合成了橙红色荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, 研究了 Eu^{3+} 离子掺杂浓度、助熔剂、 Gd^{3+} 离子掺杂对荧光粉发光性能的影响。XRD 检测结果显示: 合成荧光粉为单相的 YPO_4 。 Eu^{3+} 离子掺杂摩尔浓度为 2.5%, 添加助熔剂 NH_4F 可将荧光粉的煅烧合成温度从 1100 °C 降低到 800 °C, 并可促进发光中心进入晶格。 Gd^{3+} 离子能将吸收的激发能有效传递给发光中心 Eu^{3+} 离子, 提高荧光粉的发光强度。色坐标分析显示, 合成 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉色坐标为(0.61, 0.39), 位于橙红光的色坐标范围内。

关键词: 荧光粉; 红橙色; Eu^{3+} 离子掺杂; 高温固相法; 助熔剂

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3824-05

近年来, 白光发光二极管(LED)作为第 4 代照明光源, 因其具有体积小、高效节能、超长寿命、色彩还原性好、绿色环保等优点, 成为了最具发展前景的新一代照明技术^[1-4]。获得白光 LED 产生的主流方式仍是采用蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉, 或利用紫外-近紫外光 LED 激发红、绿、蓝三基色荧光粉, 前者由于缺乏红光部分, 色彩还原效果差, 显色性不足, 后者需要能够由紫外-近紫外光激发下产生高效红光发射的荧光粉, 因此研制高性能、稳定的黄色、红色荧光粉是推动白光 LED 技术发展和应用的重要内容^[4]。

磷酸盐具有良好的离子电荷稳定性和热及水解稳定性, 可作为合成荧光粉的高效发光基质材料^[5], 磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 在 UV 和 VUV 区域有宽且强的吸收带, 能有效吸收 UV 和 VUV 光子能量, 并与稀土发光中心离子 (Eu^{3+} 等) 进行高效率的能量传递^[6]。稀土磷酸盐 APO_4 ($A = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) 具有热力学稳定性、化学稳定性, 稀土掺杂的 APO_4 还具有优异的流明输出发光和显色指数。广泛应用于传感器、陶瓷、催化剂载体以及作为荧光材料的基质^[7]。 Eu^{3+} 是一种重要的发光激活剂, 本研究采用高温固相法合成了 Eu^{3+} 掺杂的稀土磷酸盐荧光粉, 并对影响其发光性能的因素进行了研究。

1 实 验

采用高温固相法制备 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光

粉, 按照化学计量比分别称取 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (AR)、 Y_2O_3 (99.99%)、 Eu_2O_3 (99.99%), 研磨混合均匀, 室温下置于马弗炉中, 按 3 °C/min 的升温速度, 升温至 1100 °C, 保温 6 h。随炉冷却至室温, 取出样品, 研磨, 再进行二次煅烧, 600 °C 下保温时间 6 h, 得到所需的样品。

用 X'pert TRO MPD 型 X 线衍射仪分析合成荧光粉的物相结构; 日立公司的 F-7000 荧光分光光度计分析荧光粉的发射光谱和激发光谱 (激发光源为 150 W 氙灯, 扫描速度 1200 nm/min)。

2 结果与讨论

2.1 不同 Eu^{3+} 离子掺杂浓度对 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光性能的影响

在 1100 °C 煅烧 6 h, 600 °C 下二次煅烧, 合成了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。稀土 Eu^{3+} 离子的特征发射位于 592 和 618 nm 附近, $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉 592 和 618 nm 的激发光谱如图 1 所示。由图可知, 592 和 618 nm 时的光激发峰形相近, 592 nm 吸收峰更强。激发光谱为两部分: 位于 200~250 nm 的带状激发峰, 位于 275~400 nm 的一组线状激发峰。峰值位于 227 nm 的宽带来自于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷迁移态(charge transfer state, CTS)^[8], 荧光粉最大激发峰在 227 nm。

在上述实验条件下合成了不同摩尔浓度 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{YPO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉 ($x=1.5\%, 2.5\%, 3.5\%, 4.5\%$), 合成荧光粉 $\text{YPO}_4:x\text{Eu}^{3+}$ 在 227 nm 紫外光激发下的发射

收稿日期: 2017-12-10

作者简介: 张 萍, 女, 1965 年生, 硕士, 副教授, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064, 电话: 028-85410272, E-mail: zhp@scu.edu.cn

光谱如图 2 所示。

从图 2 可以看出, Eu^{3+} 离子掺杂浓度不会影响 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光光谱形状和位置, 只是荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发射强度有所差异。 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 离子掺杂摩尔浓度为 1.5% 时, 发光强度较低, 随着发光中心 Eu^{3+} 离子含量增加, 荧光粉发光强度增强, 并在 2.5% 时出现最大值。 Eu^{3+} 的浓度进一步增加时, 发光强度降低并出现浓度淬灭现象。

浓度淬灭现象产生有几个方面原因。首先, 能级间发生交叉弛豫, 使大部分激发能以热振动的形式消耗在 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中, 掺杂稀土 Eu^{3+} 离子之间存在一定的距离, 当稀土 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度较高时, 离子之间的距离会变短, 使得它们相互之间的作用加强, 当 Eu^{3+} 离子浓度达到 2.5% 之后, 发光中心之间的距离达到发生交互感应现象的临界距离, 产生级联能量传递, 即从一个中心传递到下一个中心, 直到最后进入一个猝灭中心, 导致发光的猝灭^[9]。当 Eu^{3+} 离子的浓度进一步增加, 相邻激活离子之间的距离不断减小, 交叉

弛豫现象更显著, 无辐射能量传递增强, 发光强度更低。其次, 荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中相同的激活离子所处的激发能态相同, 当 Eu^{3+} 离子的浓度增加时, 产生能态之间的能量共振传递, 在能量传递过程中遇到发光淬灭中心使激发能浪费, 导致发光效率降低^[10]。再次, 当激活剂离子掺杂过高时, 还可能出现 2 个或多个 Eu^{3+} 离子共处同一晶胞中, 导致晶胞内部的对称性发生改变, 发光强度下降。此外, 当掺杂单一 Eu^{3+} 激活剂时, 激活剂离子都具有形变趋势, 且形变能力相同, 它们之间的相互作用产生离子间互斥, 使各自的形变程度都被削弱, 进而导致发光效率降低^[11]。由上述原因的共同作用 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 离子浓度大于 2.5% 时出现浓度淬灭, Eu^{3+} 离子浓度为 3.5%、4.5% 时发光强度比 2.5% 时更低。

在荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中, 当发光中心 Eu^{3+} 浓度从 1.5% 增加到 4.5% 时, $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在 227 nm 紫外光激发下 592 nm 和 618 nm 发射峰变化趋势如图 3 所示。从图中可以看出, 在荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中, 发光中心 Eu^{3+} 离子浓度较大或者较小时, 592 nm (黄光) 与 618 nm (红光) 处的强度比值较小, 合成光偏红。而当发光中心 Eu^{3+} 离子浓度为 2.5% 时, 材料 592 nm (黄光) 与 618 nm (红光) 发光强度都最强, 此时荧光粉也呈现出最大的黄/红比, 合成光偏黄。

2.2 助溶剂对 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能影响

在 1100 °C 煅烧 6 h 合成了添加 5% 助溶剂 NH_4F 、 NH_4Cl 、 H_3BO_3 、 NaCl 和过量 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 煅烧后发现, 掺杂了助熔剂 NH_4F 、 H_3BO_3 和过量 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 出现烧结现象, 将煅烧温度降低到 800 °C, 所得荧光粉均为分散粉体。在 227 nm 紫外光激发得到发射光谱如图 4 所示。

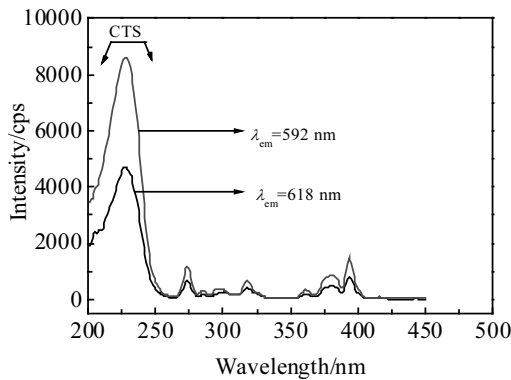


图 1 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱图

Fig.1 Excitation spectra of $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$

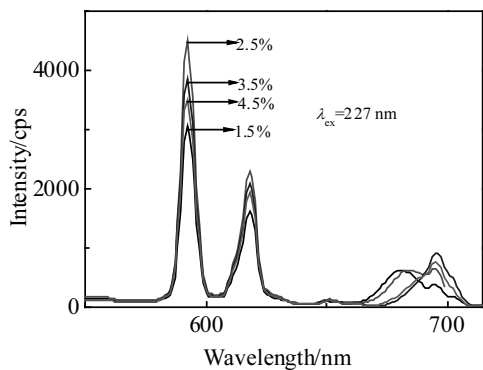


图 2 不同 Eu^{3+} 离子含量的 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 发射光谱图

Fig.2 Emission spectra of synthesized $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ with different Eu^{3+} ion concentration

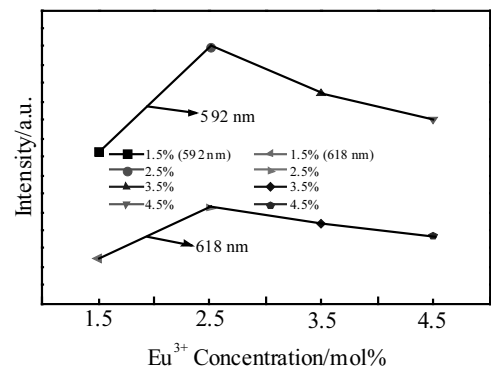


图 3 Eu^{3+} 离子浓度对荧光粉 592 nm (黄光) 与 618 nm (红光) 发光强度影响

Fig.3 Effect of Eu^{3+} ion concentration on the luminescent intensity of phosphor at 592 nm (yellow) and 618 nm (red)

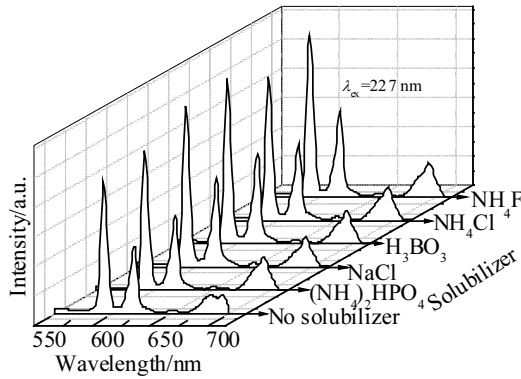


图 4 添加助溶剂的 YPO₄:Eu³⁺发射光谱

Fig.4 Emission spectra of YPO₄:Eu³⁺ added with complex solubilizer

从图中可以看出，在 800 °C 煅烧保温 6 h，600 °C 下二次煅烧，合成掺杂不同助熔剂的 YPO₄:Eu³⁺ 荧光粉，助熔剂的加入都能在不同程度上增强 YPO₄:Eu³⁺ 的发光强度，且以 NH₄F 的促进增强作用最为明显，H₃BO₃ 的增强作用次之，NH₄Cl、NaCl 和过量 (NH₄)₂HPO₄ 的影响较低。

助熔剂能促进基质 YPO₄ 的晶化和激活剂 Eu³⁺ 进入晶格形成发光中心，得到晶粒形貌均匀，发光中心均匀分布的荧光粉。NH₄F 对 YPO₄:Eu³⁺ 的发光性能的增强最为明显，可能是由于 F 离子半径小、电负性小，当 F 离子进入 YPO₄:Eu³⁺ 晶格时，弥补了基质晶格中的空位和缺陷，并改变发光中心 Eu³⁺ 周围的晶格环境，有利于发光中心 Eu³⁺ 的形成和稳定存在，有效地提高了荧光粉 YPO₄:Eu³⁺ 的发光效率^[12]。

由于助熔剂能促进发光中心进入基质，提高其结晶度，减少表面缺陷，降低发光材料的煅烧温度，增强发光性能^[13]。实验通过添加适量助熔剂的方法将 YPO₄:Eu³⁺ 的煅烧温度从 1100 °C 降低到了 800 °C。

2.3 掺杂 Gd³⁺ 离子对 YPO₄:Eu³⁺ 发光性能的影响

800 °C 煅烧 6 h，600 °C 下二次煅烧，合成了掺杂摩尔浓度 5%Gd³⁺ 离子的 YPO₄:Eu³⁺ 荧光粉。YPO₄:0.05Gd³⁺, 0.025Eu³⁺, 0.05NH₄F 荧光粉在 227 nm 紫外光激发下得到的发射光谱如图 5。未掺杂 Gd³⁺ 离子荧光粉在 227 nm 紫外光激发下和掺杂 Gd³⁺ 离子荧光粉在 227、273 nm 光激发下的发射光谱如图 6。

由图 5 可知，位于 557 nm 的发射峰对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D₁→⁷F₂ 跃迁，其余发射峰分别对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_J (J=1, 2, 3, 4) 辐射跃迁。592 nm 处的橙红色光发射最强，其次是 618 nm 处的红色光发射，其余发射峰强度较弱。

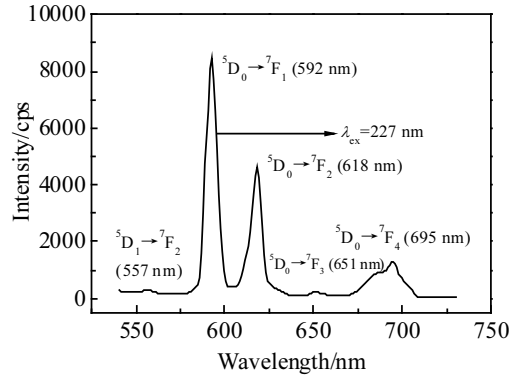


图 5 掺杂 5%Gd³⁺ 离子荧光粉的发射光谱

Fig.5 Emission spectrum of phosphor doped with 5% Gd³⁺ ions

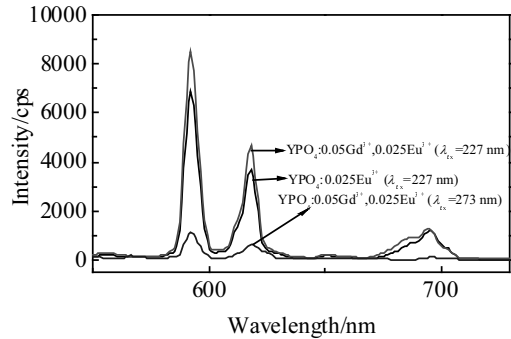


图 6 荧光粉在 227 和 273 nm 激发下的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of phosphor under 227 and 273 nm

图 6 中用 273 nm 的紫外光激发荧光粉 YPO₄:0.05Gd³⁺, 0.025Eu³⁺ 发出了属于 Eu³⁺ 的特征光谱，但是强度很低。用 227 nm 光激发 YPO₄:0.05Gd³⁺, 0.025Eu³⁺，发出了比 YPO₄:0.025Eu³⁺ 强度更强但与其发射光谱峰型与位置一致的发射光。

Eu³⁺ 的 ⁷F₁、⁵D₀ 能级与 Gd³⁺ 的 ⁶G_J、⁶P_J 能级间隔相近，处于 ⁶G_J 态的 Gd³⁺ 可通过共振能量传递激发 Eu³⁺ 到 ⁵D₀ 态，导致 Gd³⁺→Eu³⁺ 离子间能量传递^[13]。对比 YPO₄:0.025Eu³⁺ 与 YPO₄:0.05Gd³⁺, 0.025Eu³⁺ 2 组试样的发射光谱，后一组试样的发光比前一组强。Gd³⁺ 离子将位于 273 nm 处吸收的激发能传递给了 Eu³⁺ 离子，使得 YPO₄:0.05Gd³⁺, 0.025Eu³⁺ 在 227 nm 激发光作用下的发射光比 YPO₄:0.025Eu³⁺ 在 227 nm 激发下发光更强。Gd³⁺-Eu³⁺ 间能量传递过程示意图如图 7 所示。

从图 5 还可看出，除位于 557 nm 处有 1 个很微弱的发射峰出现，它对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D_{1,2,3} 能级跃迁，其它发射都属于 ⁵D₀ 能级向低能级跃迁。由此可知，不论是用 227 nm 激发，还是用对应 Gd³⁺ 的 ⁸S_{7/2}→⁶I_J 跃迁的 273 nm 激发，大部分传递给 Eu³⁺ 的能量都会因

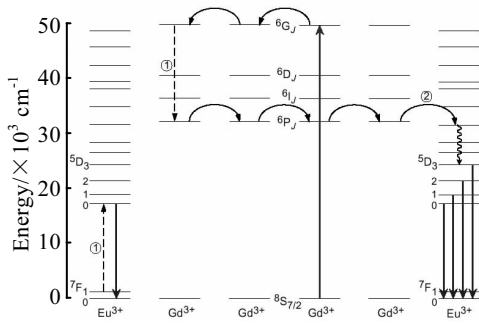


图 7 $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 间能量传递过程示意图

Fig.7 Schematic diagram of $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ energy transfer

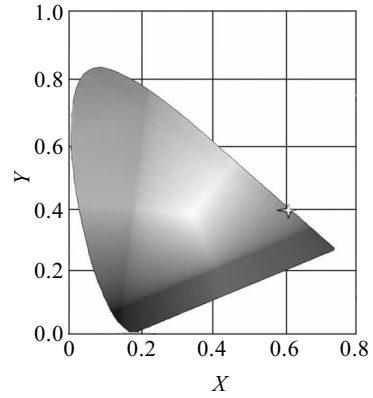


图 9 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 图

Fig.9 CIE image of phosphor $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$

为 PO_4^{3-} 的声子振动而无辐射弛豫跃迁到 $^5\text{D}_0$ 能级, 发出较强的红橙光。

2.4 荧光粉 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 物相分析

添加 5% Gd^{3+} 离子, 5% NH_4F , 在 800 °C 煅烧 6 h, 600 °C 下进行二次煅烧, 保温时间 6 h, 合成的 $\text{YPO}_4:0.05\text{Gd}^{3+}, 0.025\text{Eu}^{3+}, 0.05\text{NH}_4\text{F}$ 荧光粉 XRD 衍射谱图如图 8。从图中可见, B 为 YPO_4 标准衍射卡片 PDF-74-2429, YPO_4 为锆石型晶体, 具有四角对称结构, 晶格常数分别是 $a=b=0.6822 \text{ nm}$, $c=0.6018 \text{ nm}$, 属于六角密排结构。合成荧光粉 A 与 YPO_4 标准衍射卡片对应良好, 几乎无杂峰出现。表明合成荧光粉为单相的 YPO_4 , 微量 Gd^{3+} 、 Eu^{3+} 离子的掺入并未改变基质晶格结构。

2.5 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉色坐标分析

根据上述实验合成的 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 在 227 nm 紫外光激发下得到的发射光谱数据, 计算出出色坐标 $(X, Y)=(0.61, 0.39)$, CIE 图如图 9 所示。从图中可以看出荧光粉色坐标位于橙红色区域。说明荧光粉以 592 nm 处的发射为主, 在 227 nm 光激发下产生红橙光。

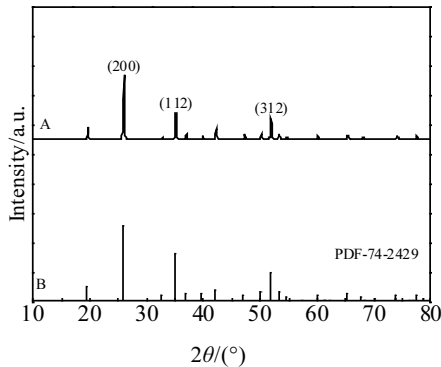


图 8 $\text{YPO}_4:0.05\text{Gd}^{3+}, 0.025\text{Eu}^{3+}, 0.05\text{NH}_4\text{F}$ 荧光粉的 XRD 谱图

Fig.8 XRD patterns of phosphor $\text{YPO}_4:0.05\text{Gd}^{3+}, 0.025\text{Eu}^{3+}, 0.05\text{NH}_4\text{F}$

3 结 论

1) 以 YPO_4 为基质材料, 用高温固相法在 1100 °C, 及 600 °C 下二次煅烧合成了 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, Eu^{3+} 离子较佳掺杂摩尔浓度为 2.5%, 助熔剂 NH_4F 、 NH_4Cl 、 H_3BO_3 、 NaCl 和过量 $(\text{NH})_2\text{HPO}_4$ 的加入能促进材料晶体的形成, 使发光中心进入晶格, 在一定程度上提高了 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度, 以 NH_4F 对发光增强作用最为明显。

2) 添加助熔剂可将荧光粉的煅烧合成温度从 1100 °C 降低到 800 °C。在荧光粉 $\text{YPO}_4:0.05\text{Gd}^{3+}, 0.025\text{Eu}^{3+}$ 中, 掺杂 Gd^{3+} 离子能将吸收的激发能有效传递给发光中心 Eu^{3+} 离子, 提高荧光粉的发光强度。

3) 荧光粉为单相 YPO_4 相, 属于六角密排结构, 样品的色坐标为 $(0.61, 0.39)$, 位于橙红光的色坐标范围内。 $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉是一种能在紫外光激发下产生红橙光的荧光粉材料。

参考文献 References

[1] Du Ning(杜 宁), Huang Hongyun(黄洪云), Han Zhe(韩 哲). *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报)[J], 2012, 18(3): 209

[2] Bandi V R, Grandhe B K, Jang K *et al. Ceramics International* [J], 2011, 37(6): 2001

[3] He Xianghong(贺香红). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1574

[4] Liu Ronghui(刘荣辉), He Huaqiang(何华强), Huang Xiaowei(黄小卫) *et al. Semiconductor Technology*(半导体技术)[J], 2012, 37(3): 221

[5] Yang Z P, Guang W, Wang S L *et al. Mater Lett*[J], 2008, 62(12-13): 1884

- [6] Huang Y L, Kai W F, Jang K *et al.* *Mater Lett*[J], 2008, 62(12-13): 1913
- [7] Yang Zhiping(杨志平), Wang Fenghe(王凤和), Guo Yinnan(郭颖楠) *et al.* *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2010, 31(2): 181
- [8] Cheng Yonghu(陈永虎), Liu Bo(刘波), Shi Chaoshu(施朝淑) *et al.* *Journal of The Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2008, 23(4): 429
- [9] Meng Qingyu(孟庆裕), Chen Baojiu(陈宝玖), Xu Wu(许武) *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2009, 29(1): 151
- [10] Meng Tao(孟涛), Hu Zhengfa(胡正发), Zhang Wei(张伟) *et al.* *Chinese Journal of Quantum Electronics*(量子电子学报)[J], 2013, 30(3): 303
- [11] Yang Zhiping(杨志平), Wang Fenghe(王凤和), Guo Yingnan(郭颖楠) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2010, 38(6): 1107
- [12] You Panli(游潘丽), Liu Lijuan(刘丽娟), Yao Yadong(姚亚东) *et al.* *Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2010, 47(12): 1602
- [13] Shi Chunshan(石春山), Su Qiang(苏锵). *The Chemical and Physical of Variable Valence Rare Earth Elements*(变价稀土元素化学与物理)[M]. Beijing: Science Press, 1994: 6770

Synthesis and Luminescence Properties of Reddish-orange Phosphors $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+}

Zhang Ping¹, Jiang Chundong²

(1. Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(2. Chongqing Materials Research Institute Co. Ltd, Chongqing 400707, China)

Abstract: The reddish-orange phosphors $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} were synthesized by the high temperature solid-state method at 1100 °C, and the influences of Eu^{3+} ion doping concentration, flux and Gd^{3+} ion doping on the luminescence properties of $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} were investigated. XRD analysis results show that the synthesized principal phosphor is of the single phase YPO_4 . Eu^{3+} ions have a better doping mole concentration of 2.5%. The addition of flux NH_4F can reduce the phosphor calcination temperature from 1100 °C to 800 °C and facilitate the luminescence center into the crystal lattice. Gd^{3+} ion can effectively transfer the absorption energy to Eu^{3+} ions at the luminescent center, enhancing the luminescence intensity of the phosphor. The chromaticity coordinate analysis shows that the chromaticity coordinate of the phosphor $\text{YPO}_4:\text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} is (0.61, 0.39) which locates within the scope of the chromaticity coordinate of the standard reddish-orange point.

Key words: phosphors; reddish-orange; Eu^{3+} doping; high temperature solid-state method; flux

Corresponding author: Zhang Ping, Master, Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-85410272, E-mail: zhp@scu.edu.cn