

稀土铕离子掺杂激活的LED用红色荧光材料研究

宦鹤波^{1,2}, 张俊红¹, 张文华^{1,2}, 沈智^{1,2}, 罗沛兰^{1,2,3}, 付凯^{1,2}, 何雪龙^{1,2}, 华瑶^{1,2}, 喻雪峰¹, 周憬¹, 张志航¹, 徐玉琪¹, 陈哲^{1,2*}

¹南昌工程学院, 江西 南昌

²江西省精密驱动与控制重点实验室, 江西 南昌

³湖南师范大学, 湖南 长沙

Email: 717376273@qq.com, *zhecheng30@163.com

收稿日期: 2021年3月25日; 录用日期: 2021年4月21日; 发布日期: 2021年4月28日

摘要

白光LED作为一种新型照明光源, 具有体积小、发光效率高、节能、长寿命、绿色环保等优点。稀土铕离子掺杂的LED用红色荧光粉是实现高显色指数和低色温的白光LED不可或缺的组分材料, 且其组合的LED具有良好的发光特性和发光效率。本文从制备工艺和不同基质体系出发, 分析了掺铕红色荧光材料的制备方法及其优缺点, 并根据所采用的基质材料及制备方法的不同, 对铕掺杂的红色荧光机理进行了探讨, 并对掺铕红色发光材料的应用前景进行了展望。

关键词

铕掺杂, 红色荧光粉, 制备方法, 应用

Research of Rare Earth Europium Ion Doped LED with Red Fluorescent Material

Hebo Huan^{1,2}, Junhong Zhang¹, Wenhua Zhang^{1,2}, Zhi Shen^{1,2}, Peilan Luo^{1,2,3}, Kai Fu^{1,2}, Xuelong He^{1,2}, Yao Hua^{1,2}, Xuefeng Yu¹, Jing Zhou¹, Zhihang Zhang¹, Yuqi Xu¹, Zhe Chen^{1,2*}

¹Nanchang Institute of Technology, Nanchang Jiangxi

²Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive and Control, Nanchang Jiangxi

³Hunan Normal University, Changsha Hunan

Email: 717376273@qq.com, *zhecheng30@163.com

Received: Mar. 25th, 2021; accepted: Apr. 21st, 2021; published: Apr. 28th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 宦鹤波, 张俊红, 张文华, 沈智, 罗沛兰, 付凯, 何雪龙, 华瑶, 喻雪峰, 周憬, 张志航, 徐玉琪, 陈哲. 稀土铕离子掺杂激活的LED用红色荧光材料研究[J]. 材料科学, 2021, 11(4): 471-484. DOI: 10.12677/ms.2021.114055

Abstract

As a new lighting source, white LED has the advantages of small size, high luminous efficiency, energy saving, long life and environmental protection. The red phosphor used for LED doped with rare earth europium ion is an indispensable component material to realize high color rendering index and low color temperature, and the combined LED has good luminescence characteristics and luminous efficiency. Based on the preparation technology and different matrix systems, the preparation methods and advantages and disadvantages of europium-doped red fluorescent materials were analyzed in this paper. According to the different matrix materials and preparation methods, the mechanism of europium-doped red fluorescent materials was discussed, and the application prospect of europium-doped red luminescent materials was forecasted.

Keywords

Eu-Doping, Red Phosphor, Preparation Method, Application

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

中国有着非常丰富的稀土资源, 占世界总储量的 38%, 并且承担了世界 86.1% 的市场供应, 有力地促进了稀土资源支撑的高新技术行业发展[1] [2]。目前进一步开发并充分利用稀土资源显得尤为重要, 其中稀土离子激活的高效白光 LED 荧光材料的研究与开发正受到全球科学家的高度关注[3] [4]。

白光 LED 作为一种新型照明光源, 具有体积小、发光效率高、绿色环保等优点。目前产生白光 LED 的组合方式主要有如下两种方式: 一种是用蓝色芯片与发黄光的荧光粉组合产生白光, 但是最终形成的白光因缺少了红光, 导致显色效果受到影响, 因而阻碍了它的推广应用; 另一种是最近发展起来的用近紫外光激发的稀土掺杂的三基色荧光粉(红、绿、蓝)而得到白光, 其显色效果得到明显改善。荧光粉与 LED 芯片组合发出白光的结构如图 1 所示[5]。

稀土元素铕掺杂的无机红色荧光材料具有优良的发光特性和发光效率, 是实现白光 LED 不可缺少的重要组成部分[6] [7]。因此, 开发新型红色荧光材料成为众多科研工作者共同关注的课题。本文分析了铕掺杂红色荧光材料的制备方法及其各自特点, 并根据所采用的基质材料及制备方法的不同, 对铕掺杂激活荧光材料的荧光机理进行探讨。

2. 稀土铕离子掺杂 LED 用红色荧光粉制备

2.1. 固相法制备

固相反应法是制备红色荧光材料比较传统和应用较为广泛的方法, 其制备和生产工艺较为成熟且能满足常规的显色要求, 成为研制荧光粉的较重要的方法和手段。

Devakumar B 等[8]通过固相反应制备了一系列 $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂或共掺杂 $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ (CGM) 荧光粉, 实现了从黄色到暖白色、红色到暖白色范围可调的 LED 用荧光粉。图 2 显示了 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级图及相应的能量传递过程[8]。从图中可以看出 Dy^{3+} 的光谱项 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 与 Eu^{3+} 的光谱项 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 光谱项可发

生能量传递，从而增强产物的发光性能。

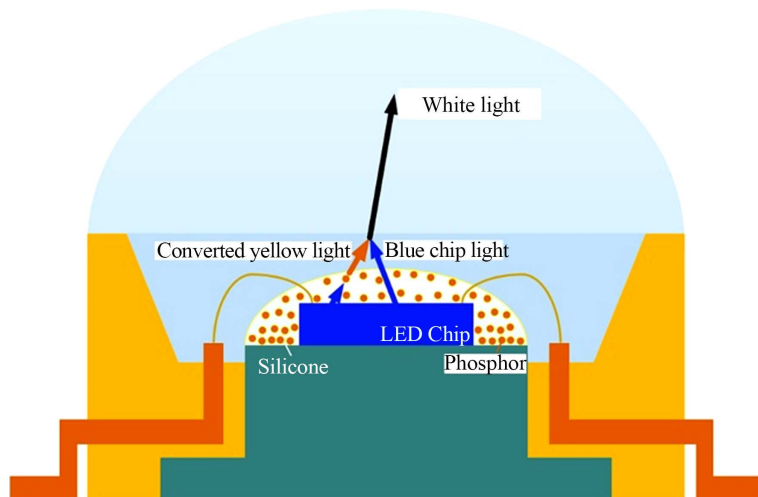


Figure 1. The structure of white light emitted by the combination of phosphor and LED chip

图 1. 荧光粉与 LED 芯片组合发出白光结构图

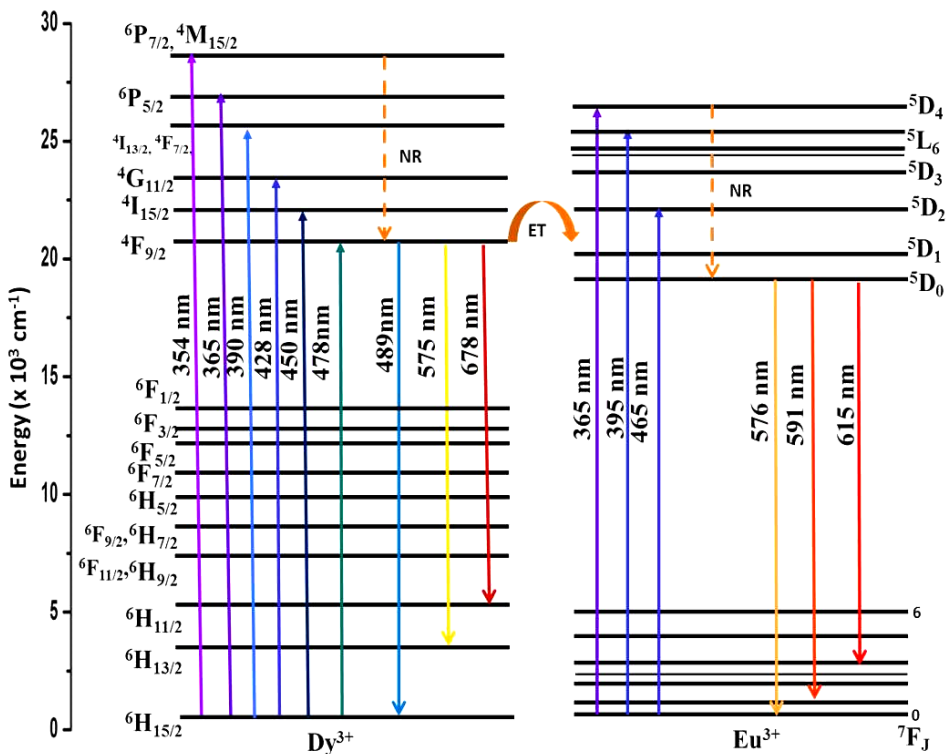


Figure 2. Energy level diagrams and energy transfer of Dy³⁺ and Eu³⁺

图 2. Dy³⁺和 Eu³⁺的能级图及能量传递

Jayachandiran M 等[9]采用固相反应合成了 Eu³⁺激活的 Ba₃Bi₂(PO₄)₄ 新型 WLED 红色荧光材料，可以有效地激发近紫外 LED 芯片或蓝色 LED 芯片。Qiang Zhang 等[10]采用固相反应合成了多种 Eu³⁺激活的 BaZrGe₃O₉ 荧光粉，并详细研究了该材料的电子结构、光致发光特性，与商业的近紫外芯片匹配，样品

在 394 nm 处显示出强烈的吸收, 且有良好的热稳定性; 与蓝光 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、绿光 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (商用) 集成制备了一种低色温、高显色指数的 WLED, 而且在低电压电子轰击下, 荧光粉表现出高电流饱和的光色发射。

2.2. 化学共沉淀法

制备方法对材料的微观结构和物理性能有很大的影响。化学共沉淀法的产物具有纯度高、颗粒细、尺寸大小较均匀等独特优势。液相混合的共沉淀法因产品颗粒大小易于控制、且分散性好、制备过程简单而被广泛采用, 同时其还可以与其他辅助方法相结合, 在合成性能良好的荧光粉基础上达到节约能源的效果。

Lingxiang Yang [11] 等采用化学共沉淀法成功合成了 Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 共掺杂的 $\text{Ba}_{0.916}\text{SiO}_3:0.08\text{Eu}^{3+}$, 0.004Bi^{3+} 红色荧光粉。结果表明, Bi^{3+} 离子起到了很好的敏化剂作用, 它能够充分吸收 O^{2-} 离子的能量并将其转移到 Eu^{3+} 离子上, 从而增强了红光发射, 其能量转移过程如图 3 所示。制备的荧光粉亦具有良好的热稳定性, 当温度达到 100°C 时, 发射强度仍有 25°C 时的 87.6%。

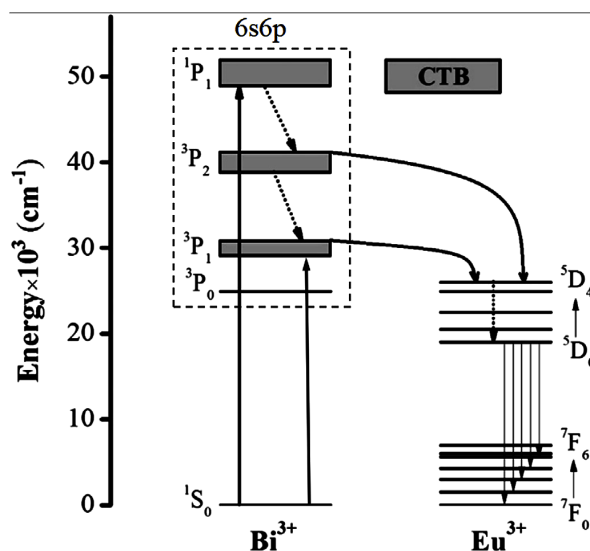


Figure 3. Energy transfer process from Bi^{3+} to Eu^{3+}

图 3. Bi^{3+} 向 Eu^{3+} 的能量转移过程

Haifeng Wang [12] 等研究制备了化学共沉淀与微波辅助烧结相结合合成具有良好性能的 $\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{xEu}^{3+}$ 红色荧光粉。将得到的前驱体分别转移到 $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 的马弗炉中加热 2.5 小时, 及 $500\sim 800$ W 微波炉中加热 10~60 分钟以制备 $\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{xEu}^{3+}$ 红色荧光粉并进行对比实验。结果表明, 该荧光材料在马弗炉中的最佳煅烧温度为 900°C , 发射强度最大时的掺杂浓度为 3 mol% Eu^{3+} 。通过对比发现, 当微波炉以 500 W 的功率烧结 50 分钟时即可得到同样效果的荧光粉, 这样利用微波辅助方法可以极大地节约能源和时间, 是一种环境友好型的制备荧光粉方法, 为其他研究人员提供了新思路。

张涛[13]等采用超声辅助共沉淀法合成了白钨矿结构的 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 探究了丙酮溶液浓度、表面活性剂、PEG 添加量、 Eu^{3+} 浓度和超声时间等对发光强度的影响。通过 XRD、SEM、荧光分光光度计等测试手段对其进行表征和分析, 结果表明: 荧光粉晶粒呈球形, 粒径大小均一, 结晶状态良好; PEG 作为表面活性剂其最佳添加量为 9 ml。 Eu^{3+} 掺杂浓度为 10%、以 50% 丙酮酸作为溶液、超声时间 10 min 可以制备发色强度最大的红色发光样品。

2.3. 溶胶 - 凝胶法

Sol-gel 法由于其反应温度相对较低、反应成分比例易于控制、产物纯度高等优点逐渐成为近年来制备掺杂荧光粉之较为有效方法。先按样品的名义成分将各种组分试剂配成溶液,进一步处理变成溶胶,再经溶剂挥发及加热转变为凝胶,最后通过干燥、预烧、煅烧等过程得到所需的荧光材料。

Dongmei Wang [14]等以无毒的普通金属盐、硝酸盐为前体,柠檬酸为配体,聚乙二醇(PEG)为交联剂通过低温凝胶燃烧法(Pechini 法)制备了一系列稀土离子 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等单掺杂或共掺杂 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3$ 钼酸盐发光材料,研究了煅烧温度和稀土离子掺杂浓度对发光性能的影响。结果表明制备材料的最佳温度为 1100°C , 铕的最佳掺杂浓度为 0.9, 此时 $\text{GdY}(\text{MoO}_4)_3:0.90\text{Eu}^{3+}$ 的最大量子效率可达 40%。若 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺杂,通过调节 Eu^{3+} 离子的浓度,可使荧光粉在单波长的激发下显现由绿到红的多色发射。

Sk.Khaja Hussain [15]等采用柠檬酸盐溶液-凝胶法合成了 Eu^{3+} 离子单掺杂和 $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 离子共掺杂的 BaLa_2WO_7 荧光粉,颗粒呈球形且粒径分布较均匀。经过对比发现 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 共掺杂时, Eu^{3+} 离子的特征红色发射强度增加,这是由于引入的 Bi^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子之间发生了有效的能量转移。与商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉相比,制备得到的 $\text{BaLa}_2\text{WO}_7:0.09\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉有更好的 CIE 色度坐标值。

Airton G.Bispo Jr [16]等通过一种新的相对温和的溶胶 - 凝胶法,成功地合成了 Eu^{3+} 掺杂的 Ba_2SiO_4 单相红色荧光粉,其尺寸和形貌如图 4 所示。与标准的固态方法相比,其合成的温度更低、时间更短。 Eu^{3+} 掺杂浓度为 4% 时,样品的相对发射强度最高;掺杂浓度为 5% 时,样品的量子效率最高,达到 72.6%。

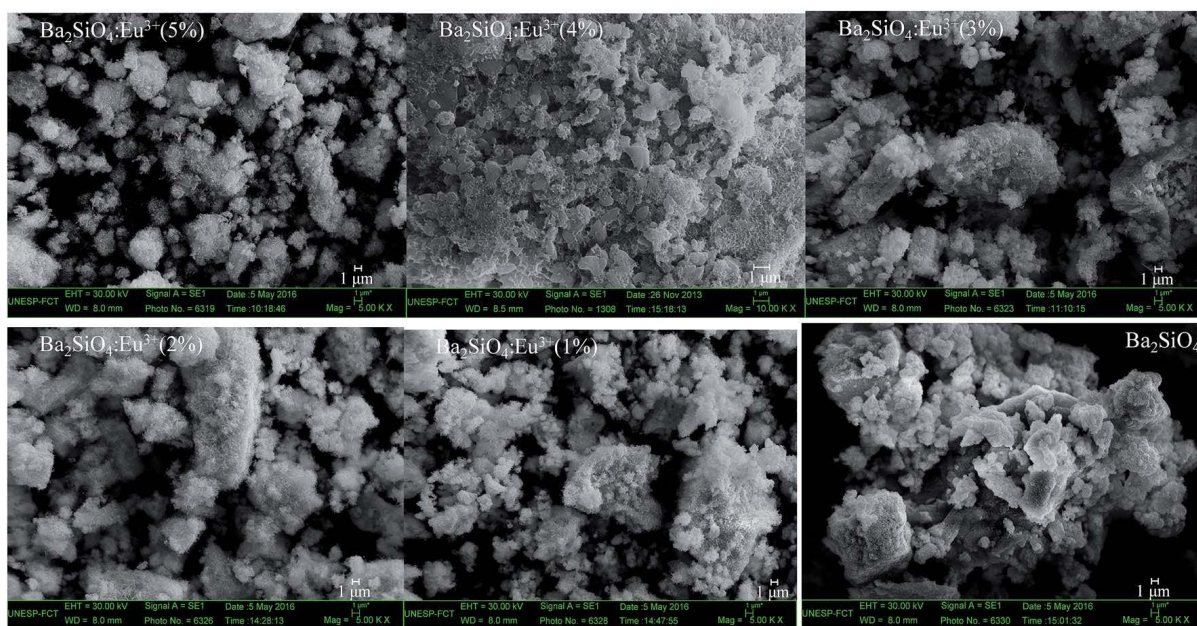


Figure 4. SEM image of Eu^{3+} -doped Ba_2SiO_4 prepared by sol gel method

图 4. 溶胶 - 凝胶法制备 Eu^{3+} 掺杂 Ba_2SiO_4 的扫描电镜图像

2.4. 水热法合成荧光材料

水热法是近几年兴起的制备无机材料的一种有效方法,被广泛应用于掺杂红色荧光粉的制备。与常规固相反应制备的荧光材料相比,水热法制备的荧光粉具有形态更好、粒径分布窄、发光强度高、反应条件温和、无需进行研磨等优点。但是水热过程中的温度、PH 值和处理时间等对制备的材料粒径和形状有很大影响,同时该方法只适用于少数对水不敏感的化合物的制备,有一定局限性。

H. S. Huang [17]等采用水热合成了 $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})\text{:Eu}^{3+}$, 并探究了表面活性剂和 Eu^{3+} 离子掺杂浓度对样品的晶体结构、形貌和发光性能的影响。如图 5 所示, 所有样本的峰位几乎相同, 615 nm 处的峰为主跃迁峰; 表面活性剂的加入并没有改变 $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})\text{:Eu}^{3+}$ 荧光粉的晶体结构, 而在控制荧光粉的形貌和提高荧光粉的发光性能方面起着重要作用, 加入 PEG400 表面活性剂的样品, 有更高的发光强度。

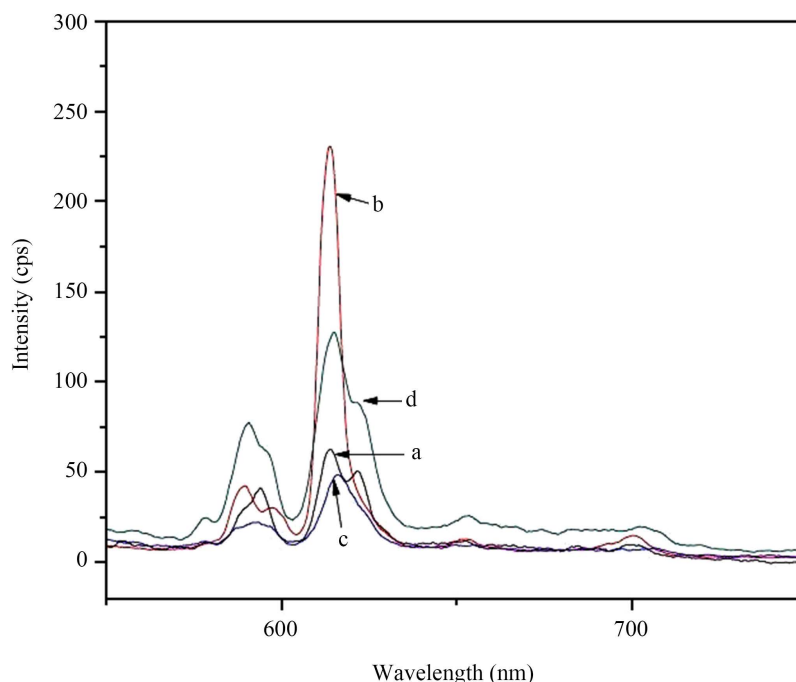


Figure 5. The emission intensity of $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})\text{:Eu}^{3+}$ prepared by adding surfactant (indicated by b)

图 5. 加入表面活性剂后(b 所指示)制备的 $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH})\text{:Eu}^{3+}$ 发射强度增强

Jinsheng Liao [18]等通过微波诱发光热合成, 缩短了加热时间, 快速地合成了荧光材料, 制备了 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ 红橙色荧光粉, 并通过 XRD、SEM、TEM、EDS 和 PL 对产物进行了系列表征。结果表明, PH 值和 Eu^{3+} 掺杂浓度对产物的性能有较大影响, PH 值控制在 5.2~10.8 范围, 可制备纯净的 $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 基质材料, 否则产物中会或多或少出现杂质; 同时, Eu^{3+} 的掺杂浓度为 7 mol% 时, 制备的荧光粉在 391 nm 激发下, 显示最优的发光效果。

Hongsheng Huang [19]等采用两步水热法制备了 100 nm 的 $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2\text{:Eu}^{3+}$ 纳米管。在两步水热法中, 将水热法制备的前驱体进一步加热, 得到具有良好发光性能的荧光粉, 且在很大程度上保留了其前驱体的形貌。结果表明两步水热法是可控合成具有特殊形貌和良好发光性能的硼酸盐基纳米磷酸盐的有效途径。

2.5. 微波合成法

微波合成法是一种利用微波热效应的方法, 微波加热速度快、反应时间短, 且制备出来的纳米荧光粉颗粒具有分散均匀、发光性能良好、产物纯度高优点。

Turkin I A [20]等在微波炉中采用不同的组合方法制备了一系列掺铕硅酸盐 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉, 优化了合成反应时间, 提高了荧光粉的产率和亮度。首先通过溶胶-凝胶法制备前驱体, 因液相组分混合均匀, 激活剂可以更好地分布在基质晶格中, 使制备的荧光粉有更强的亮度, 约提升了 35%。

Yan Zhang [21]等采用微波辐射法制备了掺铈硅酸铋($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$)荧光粉, 并采用 Rietveld 法对其晶体结构进行了测定。制备的颗粒尺寸分布如图 6 所示, 呈单峰分布且粒径分布窄。与传统的高温固相反应相比, 微波合成法具有反应时间短的优点。同时, 微波反应过程可阻止快速升温导致的晶粒长大, 因此采用微波辐照的方法可以得到微观组织更细、更均匀的纯相 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 颗粒。该荧光粉在 260~400 nm 激发波长范围内能有效激发, 与 NUV 的 LED 芯片的发射波长匹配良好。在 393 nm 激发下, 荧光体的量子效率为 14.5%, 明显高于工业红色荧光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的量子效率。

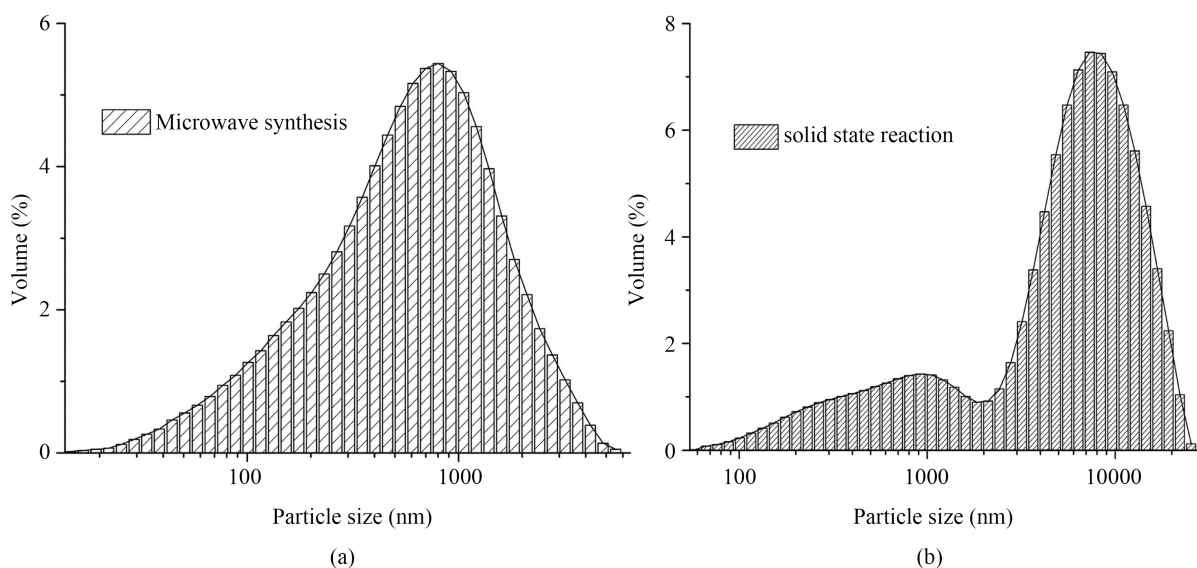


Figure 6. Histogram of particle size distribution of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized by microwave heating (a) and conventional solid phase method (b)

图 6. 微波加热法(a)和传统固相法(b)合成 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的粒径分布直方图

2.6. 燃烧合成法

在固相法中, 高温反应的时间通常较长以保证有充足的固体扩散反应时间。B. Mari 等在制备掺 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 磷光材料时发现一种替代新技术: 燃烧合成法[22], 该方法实验装置简单, 从反应物到制备最终产品的的时间只需几分钟即可完成燃烧合成反应, 制备成本低, 合成效率高。这种方法的主要优点是在有机燃料存在的情况下能迅速与硝酸盐发生氧化还原反应。在反应过程中, CO_2 、 N_2 、 NO_2 、 H_2O 等多种气体和大量热量在短时间内被释放出来, 最终形成白色的蓬松泡沫状的产物。

3. 不同基质红色荧光材料

3.1. 氧化物体系

3.1.1. 稀土金属氧化物

Eu^{3+} 激活的稀土氧化物发展比较成熟, 常见的基质材料有 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 等。纳米氧化物结构中的 Eu^{3+} 离子因其宽的直接能带隙、大的激子结合能、独特的光学和电子性质等特性, 被认为是重要的荧光材料[23] [24] [25]。Ramgopal G [26]等采用 PXRD、SEM、TEM 等手段对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米微粒进行表征, 证实其为立方晶体结构。Wei Xie [27]等采用固相反应法制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 Ho^{3+} 荧光粉。如图 7 所示, Eu^{3+} 和 Ho^{3+} 共掺杂对立方 Y_2O_3 晶体结构没有明显的影响, 且由于 Ho^{3+} 的掺杂更有利于载流子捕获, 共掺杂后表现出红色发光增强现象。

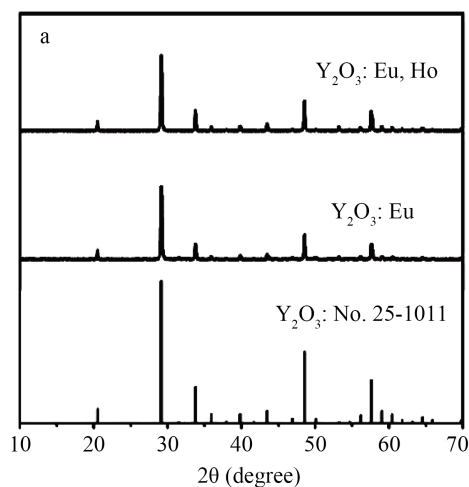


Figure 7. XRD patterns of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ phosphors

图 7. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 衍射图

Y. S. Vidya [28]等采用生物模板法成功的合成了 Eu^{3+} 离子结合的 Gd_2O_3 纳米材料, 研究了 Eu^{3+} 离子浓度对晶体结构、形貌和发光性能的影响。如图 8 所示, 制备的纳米材料可以用 273 nm 波段和 393 nm 波段激发, 紫外光, 紫色和蓝色激光二极管都是有效的泵浦源。激发光谱证实了 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 离子之间有效的能量转移, 发射光谱显示在 612 nm 处有丰富的红色发射。所得的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在紫外激发下表现出强烈的红色发射。Akhil Jain [29]等采用了燃烧合成法和溶胶凝胶法合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 不同的合成方法得到的纳米粒子具有不同的晶粒尺寸。晶粒尺寸随合成方法的变化是由不同的反应温度引起的。燃烧合成法合成的纳米粒子具有较小的粒径分布, 接近球形, 聚集程度较少等特点。此外, 另一种使用较多的液相法合成的红色荧光粉为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 合成的该荧光粉具备颗粒小、分散均匀、发射强度高优点[30]。

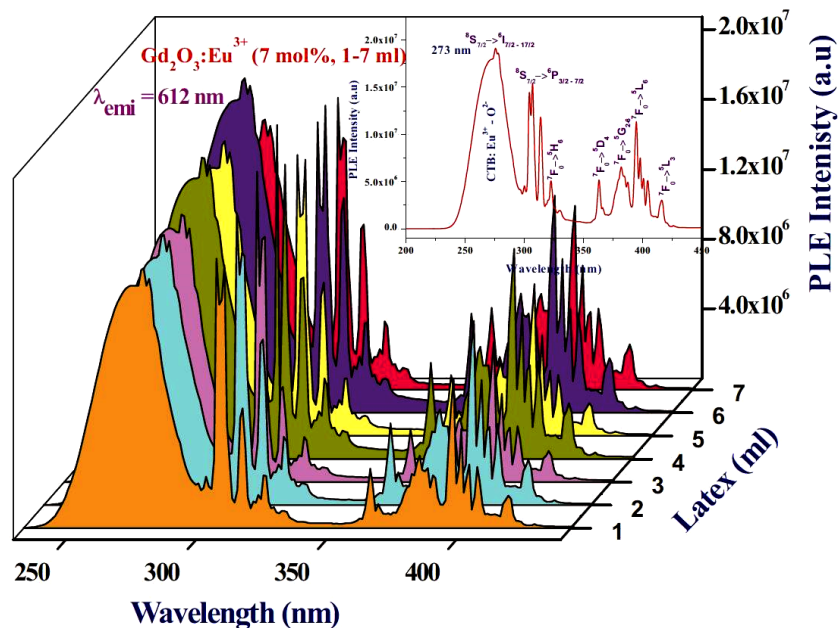


Figure 8. Excitation spectra of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (7 mol%) nanophosphor calcined at 600°C

图 8. 600°C 焙烧 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (7 mol%) 的激发光谱

3.1.2. 过渡金属氧化物

为了降低成本, 制备出价格便宜且发光性能优越的红色荧光粉, 以过渡金属氧化物为基质制备掺铕红色荧光粉的研究越来越多。K. Park [31]等通过固相反应制备了 $\text{Zn}_{0.98}\text{O}:0.01\text{Eu}^{3+}$ 、 0.01Li^+ 荧光粉, 利用了 Li^+ 离子的电荷补偿, 显著提高了发射强度和颜色纯度, 添加 Li^+ 离子和控制退火温度对提升该荧光粉的光致发光性能非常有效。G. Seeta Rama Raju [32]等采用简便的溶胶-凝胶法合成了很有前景的红色 $\text{CaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{CGZO}:\text{Eu}^{3+}$) 纳米水合物。

Al_2O_3 也是非常重要的发光基质材料, 有着优异的物理化学性质。Sandeep Kumar [33]等以尿素为燃料, 采用低温溶液燃烧法合成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米荧光材料。用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、光致荧光光谱(PL)和漫反射光谱对合成的纳米荧光材料进行了表征。如图 9 所示, 纳米荧光材料在较低激发波长 228 nm 处的光致发光强度增加。

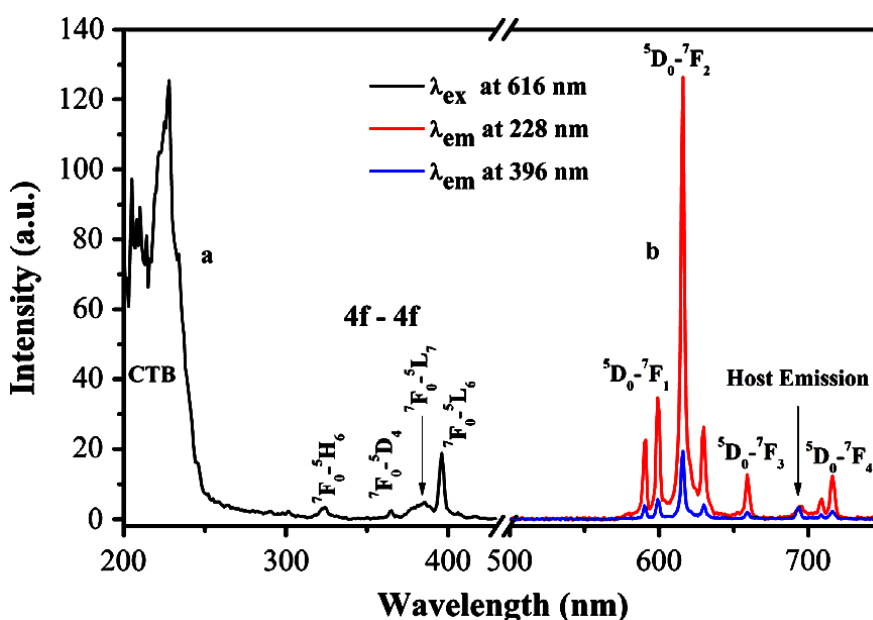


Figure 9. Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of synthesized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1 mol %)

图 9. 合成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1 mol%) 的(a)激发光谱和(b)发射光谱

3.2. 无机盐基质材料体系

3.2.1. 磷酸盐

近年来稀土磷酸盐被广泛用于荧光材料的基质。Xiaoyong Huang [34]等传统高温固相反应法制备了一系列 Eu^{3+} 激活的 $\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ 红色发光材料。分析表明 Eu^{3+} 离子的最佳掺杂浓度为 0.5, 制得的荧光粉具有良好的色坐标, 色纯度高达 92%, 且产物有良好的热稳定性, 荧光体的内量子效率和外量子效率分别为 90% 和 37%。这些都表明该荧光粉是非常适合于近紫外激发的白色 LED 的红色发光材料。

Feiyan Xie [35]等采用传统固相法合成了一种新型荧光材料 $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$, 在 394 nm 的激发下, 荧光粉在 612 nm 处表现出最强的发射峰。如图 10 所示, 荧光体的发光强度随着 Eu^{3+} 掺杂浓度增加而增强而没有发生浓度猝灭, 因此该荧光粉的红色和橙色的强度比高达 7.2, 且荧光体的 CIE 坐标和内部量子效率分别为(0.654, 0.346)和 69%, 这都表明该荧光体是一种有潜在应用的可用于近紫外激发的白色 LED 的纯红色荧光粉。

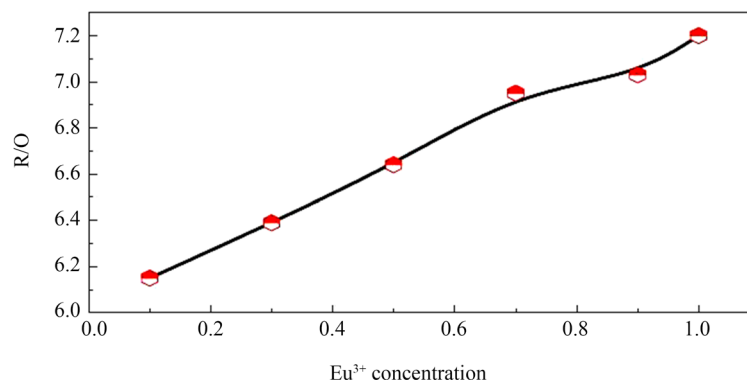


Figure 10. R/O value of $\text{Ca}_8\text{MgLu}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ with the concentration of Eu^{3+} ions

图 10. $\text{Ca}_8\text{MgLu}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Eu}^{3+}$ 的 R/O 值随 Eu^{3+} 离子浓度变化

3.2.2. 硅酸盐

硅酸盐磷灰石结构材料因其良好的热稳定性、化学稳定性，在阳离子周围保持稳定的环境而备受关注。Sanhai Wang [36] 等用固相法制备了一种具有高量子产率和热稳定性的新型红色荧光粉 $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ 。利用 Eu^{3+} 离子取代 La^{3+} 离子后提高了发光强度，与 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉和 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉相结合，可以得到 3306 K 的低色温、发光效率为 33.55 lm/W、发光效率为 91 的暖白光 LED。表明该红色荧光粉可以作为高性能大功率白光 LED 的潜在近紫外激发红色荧光粉。Licheng Ju [37] 等采用常规的固态反应方法合成了 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉，并在其中加入少量的氮，由此使 Eu^{3+} 局部协调环境发生改变，获得了热稳定性较高的红色发射。

3.2.3. 硼酸盐

在常见的发光材料基质中，硼酸盐化合物种类丰富，合成温度低，制备的荧光材料发光效率高。A. P. Shablinskii [38] 等采用熔融法制备了一系列 $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 新型的用于固态照明的红色硼酸盐基质发光荧光粉。合成材料的色度坐标与标准值相近并且有良好的热稳定性，表明其有潜在应用价值。Xiaoyong Huang [39] 等采用高温固相法制备了 $\text{Ca}_3\text{Lu}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 高亮红色荧光粉。在 397 nm 的激发下，产生强烈的红光，计算得到的颜色纯度高达 93%，内量子效率达到了 98.5% 且具有良好的热稳定性。

3.2.4. 钼酸盐

钼酸盐是一种重要的光学材料，它可以有效吸收蓝紫光 LED 灯发射的光谱并传递给掺杂在钼酸盐基体中的稀土离子。Peng Du [40] 等通过柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成了一系列 Eu^{3+} 激发的 Gd_2MoO_6 荧光体。激发光谱表明，发射强度强烈依赖于 Eu^{3+} 离子浓度，且制备的荧光粉能有效地泵浦近紫外光和蓝光。实验结果表明 Gd_2MoO_6 主晶格中 Eu^{3+} 离子的最佳掺杂浓度为 15 mol%。另外将蓝色 LED 芯片与黄色 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 和红色 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.3\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉集成，可制作出相关色温 5918 K，色度坐标为 (0.321, 0.378) 的 LED，如图 11 所示，表明了该荧光粉可以用作 WLED 的红色荧光材料。

4. 应用前景

发光材料因其独特的光学和化学性质在发光显示、光电器件、光通信、生物和化学探针等领域都有相应应用[41] [42]。在不同的镧系离子中，铈离子被认为是将紫外光转化为可见光最有效的材料。

Bin Li [43] 等以 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4$ 为基体，通过掺杂 $\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 离子制备出耐热性好、内量子效率高的红色荧光粉并用于高效显示的白光 LED 中。Deyneko D V [44] 等通过高温固相法合成了

$\text{Ca}_8\text{MgSm}_{0.25}(\text{PO}_4)_7:0.75\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉, 并通过实验测得其量子产量为商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 1.6 倍, 这将是一种更有发展潜力的高效白光 LED 用红色荧光材料。

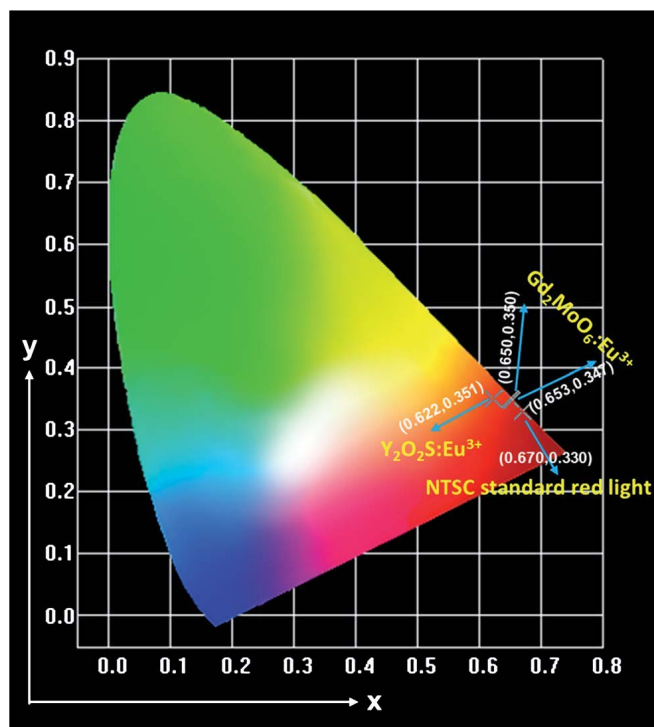


Figure 11. CIE chromaticity diagram of the $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.3\text{Eu}^{3+}$ phosphors

图 11. $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.3\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 色度图

还可通过调节荧光粉的色彩范围来制作各种色彩波段的 LED, 从而可优选相应光谱的 LED 来用于各类植物吸收相应波段的光谱进行充分的光合作用。Devesh Singh 等[45]研究分析了发光效率高且散热性好的多种发光颜色的 LED, 用于辐照不同波长响应的特色花卉植物, 从而保障植物有效地进行光合作用, 促进植物生长与果实成熟。图 12 显示了改进的散热设计 LED 结构示意图。同时亦可以通过调节 LED 红外光及红光等成分比例和改变光照时间来促进植物开花与结果以及增加作物产量等作用。

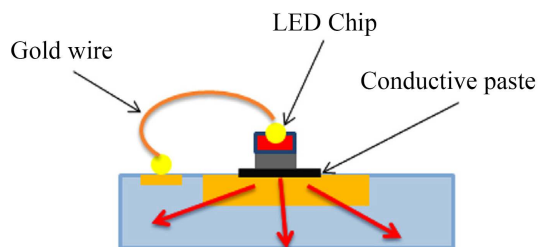


Figure 12. LED structure diagram of improved heat dissipation design

图 12. 改进散热设计的 LED 结构图

5. 结论

稀土元素铕掺杂的无机红色荧光材料具有优良的发光特性和发光效率, 是实现白光 LED 的关键红色

组分。Eu³⁺作为一种重要的激活剂，可制备高效的新型发光材料，并已应用于大多数商用红色荧光粉中。实验研究表明，铕离子掺杂的红色荧光粉能实现高显色指数和低色温的白光 LED 的组装要求，可以开发出优良发光特性和发光效率的新型高效 LED，具有十分广阔的应用前景。

基金项目

江西省教育厅科技计划(Gjj151139, Gjj201913), 南昌工程学院研究生创新项目(YJSCX202004)及大学生创新创业计划项目, 国家自然科学基金项目(No.62041406, No.21603093), 湖南省研究生教育创新工程和专业能力提升工程项目(CX20200524)。

参考文献

- [1] 郑国栋, 王琨, 陈其慎, 张艳飞, 邢佳韵, 龙涛, 董延涛, 倪晋鹏. 世界稀土产业格局变化与中国稀土产业面临的问题[J]. 地球学报, 2020, 42(2): 265-272.
- [2] 周美静, 黄健柏, 邵留国, 杨丹辉. 中国稀土政策演进逻辑与优化调整方向[J]. 资源科学, 2020, 42(8): 1527-1539.
- [3] Jaganathan, S.K., Peter, A.J., Mahalingam, V., *et al.* (2019) Synthesis and Luminescence Properties of LiGd₃(MoO₄)₅: Eu³⁺ Phosphors for White LED Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 2037-2044. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0475-1>
- [4] Pattison, P.M., Hansen, M. and Tsao, J.Y. (2018) LED Lighting Efficacy: Status and Directions. *Comptes Rendus Physique*, **19**, 134-145. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.10.013>
- [5] Wang, Y.M., Zheng, H., Hu, R. and Luo, X.B. (2014) Modeling on Phosphor Sedimentation Phenomenon during Curing Process of High Power LED Packaging. *Journal of Solid State Lighting*, **1**, 1-9. <https://doi.org/10.1186/2196-1107-1-2>
- [6] Zhang, X.G., Zhang, J.L. and Gong, M.L. (2014) Synthesis and Luminescent Properties of UV-Excited Thermal Stable Red-Emitting Phosphor Ba₃Lu(PO₄)₃: Eu³⁺ for NUV LED. *Optical Material*, **36**, 850-853. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.12.024>
- [7] Deng, K.M., Gong, T., Chen, Y.H., *et al.* (2011) Efficient Red-Emitting Phosphor for Near-Ultraviolet-Based Solid-State Lighting. *Optics Letters*, **36**, 4470-4472. <https://doi.org/10.1364/OL.36.004470>
- [8] Devakumar, B., Halappa, P. and Shivakumara, C. (2017) Dy³⁺/Eu³⁺ Co-Doped CsGd(MoO₄)₂ Phosphor with Tunable Photoluminescence Properties for Near-UV WLEDs Applications. *Dyes and Pigments*, **137**, 244-255. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.10.016>
- [9] Jayachandiran, M., Annadurai, G. and Kennedy, S.M.M. (2018) Photoluminescence Properties of Red Emitting Ba₃Bi₂(PO₄)₄: Eu³⁺ Phosphor for WLEDs Applications. *Journal of Luminescence*, **201**, 196-202. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.054>
- [10] Zhang, Q., Wang, X., Ding, X., *et al.* (2017) A Potential Red-Emitting Phosphor BaZrGe₃O₉: Eu³⁺ for WLED and FED Applications: Synthesis, Structure, and Luminescence Properties. *Inorganic Chemistry*, **56**, 6990-6998. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00591>
- [11] Yang, L.X., Zhu, D.-C., Liu, S.S., *et al.* (2019) Photoluminescence Properties and Crystal Structure of BaSiO₃: xEu³⁺, yBi³⁺ Red Phosphor Synthesized by Co-Precipitation Method. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, **556**, 6-11. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.022>
- [12] Wang, H.F., Lu, J.W., Wang, R.X., *et al.* (2020) Synthesis and Characterization of the CaTiO₃: Eu³⁺ Red Phosphor by an Optimized Microwave-Assisted Sintering Process. *Materials*, **13**, 874. <https://doi.org/10.3390/ma13040874>
- [13] 张涛, 穆冬迪, 欧阳艳, 何晓燕. 超声辅助共沉淀法合成 CaMoO₄: Eu³⁺红色荧光粉及其发光性能研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(1): 207-212.
- [14] Wang, D.M., Fan, J., Shang, M.M., Li, K., Zhang, Y., Lian, H.Z. and Lin, J. (2016) Pechini-Type Sol-Gel Synthesis and Multicolor-Tunable Emission Properties of GdY(MoO₄)₃: RE³⁺ (RE = Eu, Dy, Sm, Tb) Phosphors. *Optical Materials*, **51**, 162-170. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.11.029>
- [15] Hussain, S.K. and Yu, J.S. (2017) Sol-Gel Synthesis of Eu³⁺/Bi³⁺ Ions Co-Doped BaLa₂WO₇ Phosphors for Red-LEDs under NUV Excitation and FEDs Applications. *Journal of Luminescence*, **183**, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.003>
- [16] Bispo Jr., A.G., Ceccato, D.A., Lima, S.A.M. and Pires, A.M. (2017) Red Phosphor Based on Eu³⁺-Isoelectronically

- Doped Ba₂SiO₄ Obtained via Sol-Gel Route for Solid State Lightning. *Rsc Advances*, **7**, 53752-53762. <https://doi.org/10.1039/C7RA10494D>
- [17] Huang, H.S., Tang, A.J., Yang, C. and Jin, H.F. (2017) Preparation, Characterization and Luminescence Properties of a New Hydrous Red Phosphor CaB₃O₅(OH): Eu³⁺ with Different Morphologies. *Luminescence*, **32**, 217-222. <https://doi.org/10.1002/bio.3171>
- [18] Liao, J.S., Nie, L.L., Wang, Q., Liu, S.J., Fu, J.X. and Wen, H.-R. (2017) Microwave Hydrothermal Method and Photoluminescence Properties of Gd₂Sn₂O₇: Eu³⁺ Reddish Orange Phosphors. *Journal of Luminescence*, **183**, 377-382. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.076>
- [19] Huang, H.S., Feng, X.Q., Chen, T.B., Xiong, Y. and Zhang, F. (2018) Synthesis and Luminescence Properties of Ca₃(BO₃)₂: Eu³⁺ via Two-Step Method. *Luminescence*, **33**, 692-697. <https://doi.org/10.1002/bio.3465>
- [20] Turkin, I.A., Keskinova, M.V., Sychov, M.M., *et al.* (2016) Microwave Synthesis of Eu-Doped Silicate Phosphors. *JJAP Conference Proceedings*, **4**, Article ID: 011108. <https://doi.org/10.7567/JJAPCP.4.011108>
- [21] Zhang, Y., Xu, J., Cui, Q., *et al.* (2017) Eu³⁺-Doped Bi₄Si₃O₁₂ Red Phosphor for Solid State Lighting: Microwave Synthesis, Characterization, Photoluminescence Properties and Thermal Quenching Mechanisms. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 42464. <https://doi.org/10.1038/srep42464>
- [22] Marí, B., Singh, K.C., Moya, M., Singh, I., Om, H. and Chand, S. (2012) Characterization and Photoluminescence Properties of Some CaO, SrO and CaSrO₂ Phosphors Co-Doped with Eu³⁺ and Alkali Metal Ions. *Optical Materials*, **34**, 1267-1271. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.032>
- [23] Chen, S., Lin, J. and Wu, J. (2014) Facile Synthesis of Y₂O₃: Dy³⁺ Nanorods and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Surface Science*, **293**, 202-206. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.134>
- [24] Chien, W.C., Yu, Y.Y. and Yang, C.C. (2010) A Novel Synthetic Route to Y₂O₃: Tb³⁺ Phosphors by Bicontinuous Cubic Phase Process. *Materials & Design*, **31**, 1737-1741. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.01.046>
- [25] Kodaira, C.A., Stefani, R., Maia, A.S., *et al.* (2007) Optical Investigation of Y₂O₃: Sm³⁺ Nanophosphor Prepared by Combustion and Pechini Methods. *Journal of Luminescence*, **127**, 616-622. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.03.016>
- [26] Ramgopal, G., Vidya, Y.S., Anantharaju, K.S., *et al.* (2015) Bio-Inspired Synthesis of Y₂O₃: Eu³⁺ Red Nanophosphor for Eco-Friendly Photocatalysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **141**, 149-160. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.055>
- [27] Xie, W., Wang, Y., Zou, C., *et al.* (2015) A Red-Emitting Long-Afterglow Phosphor of Eu³⁺, Ho³⁺ Co-Doped Y₂O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, **619**, 244-247. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.092>
- [28] Vidya, Y.S., Anantharaju, K.S., Nagabhushana, H., *et al.* (2015) *Euphorbia tirucalli* Mediated Green Synthesis of Rose Like Morphology of Gd₂O₃: Eu³⁺ Red Phosphor: Structural, Photoluminescence and Photocatalytic Studies. *Journal of Alloys and Compounds*, **619**, 760-770. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.050>
- [29] Jain, A. and Hirata, G.A. (2016) Photoluminescence, Size and Morphology of Red-Emitting Gd₂O₃: Eu³⁺ Nanophosphor Synthesized by Various Methods. *Ceramics International*, **42**, 6428-6435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.053>
- [30] Lian, J., Qin, H., Liang, P., *et al.* (2015) Co-Precipitation Synthesis of Y₂O₂SO₄: Eu³⁺ Nanophosphor and Comparison of Photoluminescence Properties with Y₂O₃: Eu³⁺ and Y₂O₂S: Eu³⁺ Nanophosphors. *Solid State Sciences*, **48**, 147-154. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.004>
- [31] Park, K., Hakeem, D.A., Pi, J.W., *et al.* (2019) Emission Enhancement of Eu³⁺-Doped ZnO by Adding Charge Compensators. *Journal of Alloys and Compounds*, **772**, 1040-1051. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.278>
- [32] Raju, G.S.R., Pavitra, E., Nagaraju, G., *et al.* (2015) Versatile Properties of CaGd₂ZnO₅: Eu³⁺ Nanophosphor: Its Compatibility for Lighting and Optical Display Applications. *Dalton Transactions*, **44**, 1790-1799. <https://doi.org/10.1039/C4DT03181D>
- [33] Kumar, S., Prakash, R., Kumar, V., *et al.* (2015) Surface and Spectral Studies of Eu³⁺ Doped α -Al₂O₃ Synthesized via Solution Combustion Synthesis. *Advanced Powder Technology*, **26**, 1263-1268. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.06.009>
- [34] Huang, X., Guo, H. and Li, B. (2017) Eu³⁺-Activated Na₂Gd(PO₄)(MoO₄): A Novel High-Brightness Red-Emitting Phosphor with High Color Purity and Quantum Efficiency for White Light-Emitting Diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, **720**, 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.251>
- [35] Xie, F., Dong, Z., Wen, D., *et al.* (2015) A Novel Pure Red Phosphor Ca₈MgLu(PO₄)₇: Eu³⁺ for Near Ultraviolet White Light-Emitting Diodes. *Ceramics International*, **41**, 9610-9614. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.023>
- [36] Wang, S., Xu, Y., Chen, T., *et al.* (2019) A Novel Red Phosphor Ba₂La₄Y₄(SiO₄)₆O₂: Eu³⁺ with High Quantum Yield and Thermal Stability for Warm White LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, **789**, 381-391.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.229>
- [37] Ju, L.C., Xu, X., Hao, L.Y., *et al.* (2015) Modification of the Coordination Environment of Eu^{2+} in Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} Phosphors to Achieve Full Color Emission. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 1567-1575. <https://doi.org/10.1039/C4TC01435A>
- [38] Shablinskii, A.P., Kolesnikov, I.E., Bubnova, R.S., *et al.* (2019) A Novel Thermally Stable $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$: Eu^{3+} Red Phosphor for Solid State Lighting Application. *Journal of Luminescence*, **216**, Article ID: 116714. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116714>
- [39] Huang, X., Wang, S., Li, B., *et al.* (2018) High-Brightness and High-Color Purity Red-Emitting $\text{Ca}_3\text{Lu}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4$: Eu^{3+} Phosphors with Internal Quantum Efficiency Close to Unity for Near-Ultraviolet-Based White-Light-Emitting Diodes. *Optics Letters*, **43**, 1307-1310. <https://doi.org/10.1364/OL.43.001307>
- [40] Du, P., Guo, Y., Lee, S.H. and Yu, J.S. (2017) Broad Near-Ultraviolet and Blue Excitation Band Induced Dazzling Red Emissions in Eu^{3+} -Activated Gd_2MoO_6 Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Rsc Advances*, **7**, 3170-3178. <https://doi.org/10.1039/C6RA25652J>
- [41] Dosev, D., Nichkova, M., Liu, M., *et al.* (2005) Application of Luminescent Eu: Gd_2O_3 Nanoparticles to the Visualization of Protein Micropatterns. *Journal of Biomedical Optics*, **10**, Article ID: 064006. <https://doi.org/10.1117/1.2136347>
- [42] Hoerder, G.J., Seibald, M., Baumann, D., *et al.* (2019) $\text{Sr}(\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_2)$: Eu^{2+} —A High Performance Red Phosphor to Brighten the Future. *Nature Communications*, **10**, 1-9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09632-w>
- [43] Li, B. and Huang, X. (2018) Multicolour Tunable Luminescence of Thermal-Stable $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -Triactivated $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4$ Phosphors via $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ Energy Transfer for Near-UV WLEDs Applications. *Ceramics International*, **44**, 4915-4923. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.082>
- [44] Deyneko, D.V., Nikiforov, I.V., Lazoryak, B.I., *et al.* (2019) $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}(\text{PO}_4)_7$: $x\text{Eu}^{3+}$, Promising Red Phosphors for WLED Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **776**, 897-903. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.317>
- [45] Singh, D., Basu, C., Meinhardt-Wollweber, M., *et al.* (2015) LEDs for Energy Efficient Greenhouse Lighting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **49**, 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.117>