

白光 LED 用钼酸盐体系红色荧光粉的研究进展

吴洪鹏¹, 颜鲁婷¹, 王 鹏¹, 司文捷²

(1. 北京交通大学, 北京 100044)

(2. 清华大学, 北京 100084)

摘 要: 详细介绍目前白光 LED 用钼酸盐体系红色荧光粉的研究现状, 重点介绍近几年来钼酸盐荧光粉在制备合成方面的最新进展, 最后展望了 LED 用钼酸盐红色荧光粉的发展前景。

关键词: 红色荧光粉; LED; 钼酸盐

中图分类号: TG 146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2065-04

1993 年, 发射蓝光的 GaN 发光二极管(LED)问世为照明领域带来了一场意义重大的革命, 随后在 1996 年通过采用 GaN-LED 芯片与 YAG:Ce³⁺荧光粉组合发出白光, 研制出第 1 只白光 LED 固体光源^[1]。此后, 白光 LED 以体积小、发热量低、耗电量小、寿命长、反应速度快、环保、可平面封装等优点引起了人们的极大关注, 被誉为是将超越白炽灯、荧光灯和 HID(High Intensity Discharge)灯的第 4 代照明光源, 应用前景十分广阔^[2]。

目前白光 LED 的实现主要是采用 InGaN 芯片(370~410 nm)与三基色荧光粉(红、绿、蓝)组合发出白光^[3]。这种体系发出的白光只是由荧光粉发出的光组合而成, 没有 LED 芯片发出的光参与, 所以可以减少白光点随时间的漂移。但红色荧光粉体系单一, 现商品化的红色荧光粉主要是 Y₂O₂S:Eu³⁺, 与蓝、绿荧光粉相比, Y₂O₂S:Eu³⁺存在下列突出缺点^[4]: 价格昂贵; 不能有效吸收 400 nm 左右激发光; 发光亮度不及后 2 种荧光粉的 1/8; 在紫外光照射下放出硫化物气体, 以致化学性质不稳定, 使用寿命缩短。因此人们一直力图开发新组分的红色荧光粉, 其基本要求如下: 成本低廉; 能有效吸收 400 nm 左右激发光; 发射光强度大于 Y₂O₂S:Eu³⁺; 比 Y₂O₂S:Eu³⁺具有更高的显色指数; 化学性质稳定; 形貌规则, 粒度分布均匀^[5]。同时也在不断对现有红色荧光粉进行合成方法等各方面的改进。

1 钼酸盐体系红色荧光粉的特点

在照明光源技术的推动下, 红色荧光粉的研究不断取得新进展, 研究领域从硫氧化物、硫化物扩展到

氧化物、碱土金属多钼酸盐、硅酸盐、钛酸盐、锆酸盐、砷酸盐、钼酸盐等诸多体系。其中钼酸盐体系红色荧光粉与其它体系相比显示了突出特点: (1) 能够有效吸收 400 nm 附近的激发光; (2) 与常用的 Y₂O₂S:Eu³⁺红色荧光粉相比, 相对亮度较高, 约为前者的 1.5 倍^[6]; (3) 在空气中烧结即可, 烧结温度(700~900 °C)显著低于硅酸盐、铝酸盐体系(1200 °C 以上)^[7,8]; (4) 性质稳定, 绿色无毒, 在紫外线辐射下不会产生硫化物等有毒气体^[9,10]; (5) 其最强发射峰位于 615 nm 附近, 发光颜色纯正。

基于钼酸盐体系红色荧光粉有如上突出的特点, 最近几年越来越受到人们的关注, 有关这一体系的研究也逐渐深入。

2 钼酸盐红色荧光粉的研究现状

Mo 作为一种过渡金属, 在不同的制备条件下, 可以形成不同价态的钼化合物^[11]。在钼酸盐中, 钼离子被 4 个 O²⁻离子包围着, 位于四面体的对称中心, MoO₄²⁻具有相对好的稳定性, 是很好的基质材料。在近紫外区, 钼酸盐荧光粉具有宽而强的电荷转移吸收带和属于 Eu³⁺的有效 f-f 跃迁^[12]。因而, 钼酸盐荧光粉被认为是一种很有前途的荧光粉材料。

2.1 碱土金属钼酸盐

对以 CaMoO₄:Eu³⁺、SrMoO₄:Eu³⁺为代表的碱土金属钼酸盐的研究起步较早, 并取得了积极的成果。从目前的研究情况看, CaMoO₄:Eu³⁺在 393 和 464 nm 激发光下其相对发射光强度分别是 Y₂O₂S:Eu³⁺的 3 倍和 1.5 倍^[13]。Jie Liu 等人制备了一系列 CaMoO₄:Eu³⁺红色荧光粉, 之后又分别引入 Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃

收到初稿日期: 2008-11-04; 收到修改稿日期: 2009-08-01

基金项目: 北京交通大学论文基金资助项目(PD299); 北京交通大学横向项目(S07L0140)

作者简介: 吴洪鹏, 男, 1982 年生, 硕士研究生, 北京交通大学理学院, 北京 100044, 电话: 010-51683627, E-mail: 07122158@bjtu.edu.cn

作为电荷补偿剂, 并研究 Eu^{3+} 含量、烧结温度和时间、不同离子补偿剂对发光强度的影响。其研究表明, $\text{Ca}_{0.52}\text{K}_{0.24}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$ 在 393 nm 激发光下相对强度最高, 几乎是 $\text{Ca}_{0.76}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$ 的 3 倍^[13], 如图 1。

韩勇用高温固相反应法制备了一种性能稳定的红色荧光粉 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 并通过实验确定制备 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 时 Eu^{3+} 的浓度、反应温度和时间、退火温度和时间以及研磨对发光特性的影响^[14]。通过 XRD 研究表明, 样品中只有 SrMoO_4 的单相出现, Eu^{3+} 的掺杂对晶格结构影响不大。从发射光谱可以观察到, 在 390 和 470 nm 激发光下最强发射峰都位于 624 nm 处, 是很好的红色发光材料。为了进一步提高 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度, 补偿 Eu^{3+} 离子取代 Sr^{2+} 离子位置时引起的价态不匹配, 特别引入 Na^+ 作为电荷补偿剂对所制备的 $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 进行改善。发射光谱表明, 引入补偿剂后的样品发光强度比没有进行电荷补偿时提高 20% 左右, 得到发光强度更高的红色荧光粉。

2.2 稀土钼酸盐

随着科学和技术的进步, 新型的光电子材料不断出现, 稀土钼酸盐更是一种具有吸引力的荧光粉材料。 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 晶体从室温到熔点(1160 °C)之间存在 3 种不同的相^[15-19]: 在居里温度($T_c=159$ °C)以下形成正交结构的 β' 相; 在 159~850 °C 之间形成单斜晶系的 α 相; 850 °C 以上由 α 相转变为四方晶系的 β 相。单斜晶系的 $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 为热力学稳定相, 因此单斜相的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 可作为荧光粉体系的基质材料^[15]。同时,

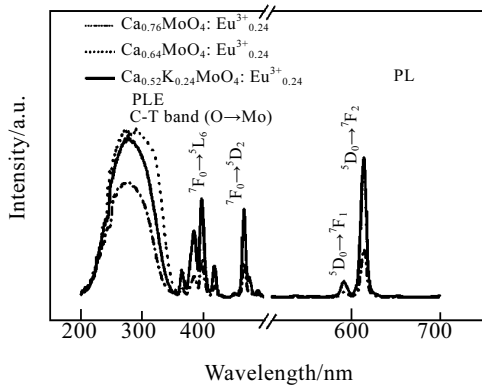


图 1 $\text{Ca}_{0.76}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$, $\text{Ca}_{0.64}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$ and $\text{Ca}_{0.52}\text{K}_{0.24}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$ 在 393 nm 激发光下的发射光谱及监测 614 nm 下的激发光谱

Fig.1 The photoluminescence (PL) spectra, induced by 393 nm, and the photoluminescence excitation (PLE) spectra, monitored at 614 nm for $\text{Ca}_{0.76}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$, $\text{Ca}_{0.64}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$ and $\text{Ca}_{0.52}\text{K}_{0.24}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.24}$

和碱土金属钼酸盐相比, 稀土钼酸盐能够掺杂更高浓度的稀土离子^[20,21], 而且它们之间是直接替换关系, 不需要电荷补偿剂, 并且产物中缺陷较少, 有利于发光^[4]。

张国有^[16,17]分别以 Na_2CO_3 和 NH_4F 为助熔剂, 合成了不同浓度 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉, 结果表明助熔剂的加入促使基质形成微小颗粒, 增强了样品的结晶度, 同时使激活剂更容易进入基质, 提高了发光强度。对其发射光谱的研究进一步表明, 当助熔剂的加入量为 3% 时, 发光强度约为不加助熔剂样品发光强度的 5 倍左右, 且不会出现颗粒团聚现象, 如图 2 所示^[11,15]。

针对传统高温固相法反应温度高、持续研磨破坏颗粒表面形貌而降低发光强度、产物粒度大、形貌不规则等突出问题, Chongfeng Guo 采用 Sol-Gel 法制备了一系列 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ 红色荧光粉^[18]。DTA (Differential Thermal Analysis)、TG (Thermogravimetry) 和 XRD (X-Ray Diffraction) 分析表明, 其制备温度比高温固相法降低 150 °C, FE-SEM 显示样品形貌为近球形, 粒径约 1 μm 。进一步研究样品的发射光谱表明, 在蓝光和近紫外光激发下, Sol-Gel 法制备的样品比高温固相法制备的样品具有更强的发光强度, 这很可能是受晶体粒度形貌, 粒度分布和烧结温度的影响。

2.3 复合钼酸盐荧光粉

虽然钼酸盐荧光粉与目前商用的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 相比已经充分显示了其优异性能, 是一种很有前途的白光 LED 用红色荧光粉, 但在发光亮度、生产工艺等方面仍然有希望得到进一步改进。随着人们对钼酸盐荧光粉的研究逐步深入, 这一方面的工作也越来越多。所谓复合钼酸盐荧光粉是指在单一基质或单一激活离子的钼酸盐中引入第 2 种基质离子或激活离子以提高其发光亮度。

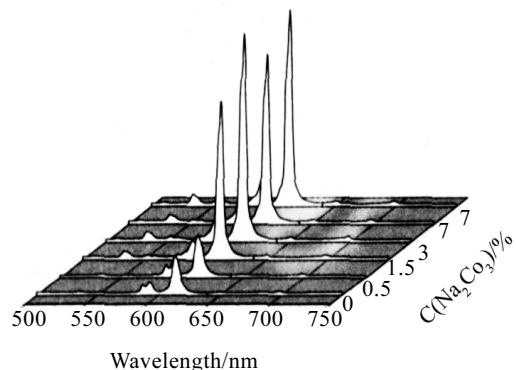


图 2 395 nm 激发光下不同用量 Na_2CO_3 制备的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 发射光谱

Fig.2 The emission spectra of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ with different amounts of Na_2CO_3 under 395 nm excitation

Si^{4+} 在紫外和近紫外区有很强的吸收峰,将 Si^{4+} 引入钼酸盐中取代部分 Mo^{6+} 离子很有可能增强钼酸盐在近紫外区的吸收峰强度,从而提高其发光亮度。Zhipeng Ci 以 SiO_2 为原料将 Si^{4+} 引入到 CaMoO_4 中制备了一系列 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mo}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_4:\text{Eu}_x^{3+}$ 荧光粉^[4]。XRD 谱表明,随着 Si^{4+} 含量的增加,颗粒尺寸逐渐变小,这说明 Si^{4+} 取代了部分 Mo^{6+} 进入到晶格位置;激发光谱和发射光谱表明,在 393 nm 激发光下 $\text{Ca}_{0.8}\text{Mo}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.2}^{3+}$ 最强发射峰位于 615 nm,是 $\text{Ca}_{0.8}\text{MoO}_4:\text{Eu}_{0.2}^{3+}$ 的 2 倍和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}_{0.05}^{3+}$ 的 5.5 倍,如图 3。

Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 被认为在近紫外区(约 400 nm)具有很强的吸收能力^[22],因此将 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 共同掺杂到钼酸盐中很有希望提高其在近紫外区的吸收能力。Wang Xiaoxiao 尝试将 Sm^{3+} 引入到 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 中,制备了 $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y(\text{MoO}_4)_3$ 系列荧光粉^[12]。XRD 结果表明,所制备的 $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y(\text{MoO}_4)_3$ 与单一激活离子的 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ 和 $\text{Gd}_{2-x}\text{Sm}_x(\text{MoO}_4)_3$ 相比晶型并没有明显的变化,说明 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺杂没有破坏钼酸盐的晶格结构。通过观察其发射光谱可知, Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 共掺杂的 $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉在 395 nm 激发光下的最强发射峰位于 616 nm,其相对强度比单一激活离子的 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ 显著增强,这可能是由于 Sm^{3+} 将吸收的能量转移给 Eu^{3+} ,增加了 Eu^{3+} 的激发能量和发光效率。

3 荧光粉的制备方法

荧光粉作为一种光学功能材料,其性能严格地受原料及其制备工艺技术的控制。荧光粉的制备方法很多,如:高温固相反应法、溶胶-凝胶法、均相共沉淀法、低温燃烧合成法、水热合成法、微波辐射合成法等。根据目前的文献报道,主要以高温固相反应法和溶胶-凝胶法为主,燃烧法作为一种新的合成方式也逐渐引起人们的兴趣。表 1 列举了以上 3 种方法的优缺点。

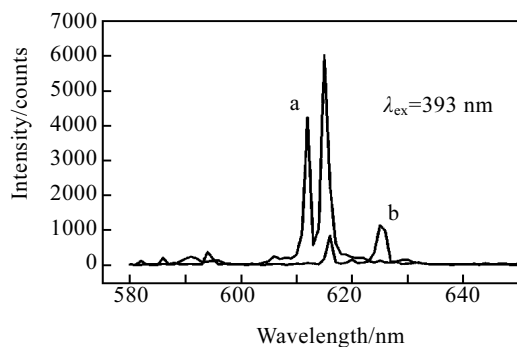


图 3 $\text{Ca}_{0.8}\text{Mo}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.2}^{3+}$ (a)和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}_{0.05}^{3+}$ (b)的发射光谱
Fig.3 Emission spectra of $\text{Ca}_{0.8}\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}_{0.2}^{3+}$ (a) and $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}_{0.05}^{3+}$ (b)

表 1 制备方法简介

Table 1 The summary of preparation methods

Preparation methods	Reaction process	Advantages	Defects
High-temperature -solid-state reactions	Solid interfacial diffusion; atomic-scale chemical reactions; shaping new nucleus; solid-phase transport and the new phase growing up ^[23]	Simple equipment; mature technology; suitable for mass production; high degree of crystallization	Higher reaction temperature and slower reaction rate; usually requiring a special atmosphere; product with large particle size and irregular surface appearance ^[24-26]
	Hydrolysis of raw materials and generating monomer reactivity; then monomer generates sol by polymerization and then forms gel; drying and sintering ^[27]	Low reaction temperature; easy to control reaction process; product with uniform size distribution and high purity ^[28-30]	Easy to draw impurities into terminal product; long reaction time; only suitable for a small number of samples in laboratory preparation at present
Sol-gel	Putting reactants and combustion agent into a certain temperature furnace after homogeneous mixing; the precursors release energy to maintain combustion reaction; the product of combustion is the required product ^[31]	Reaction with uniform heating and less byproduct; lower reaction temperature and faster reaction rate; the product with high degree of crystallization and relatively complete crystal shape ^[32]	In order to synthesize product effectively, the outside of the raw materials required to be covered with microwave absorbing material. However, it will impact the synthesis efficiency to some extent. Furthermore, it is lack of microwave kiln suitable for commercial process at present
Combustion method			

4 结 语

钼酸盐体系荧光粉越来越受到人们的青睐,随着对其研究的不断深入,钼酸盐荧光粉很有可能取代 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 成为白光 LED 用红粉。从目前的研究情况来看,钼酸盐红色荧光粉性能与蓝、绿粉相比差距仍然较大,这主要是因为钼酸盐荧光粉在近紫外和蓝光区域为线状激发,当激发波长与其激发光谱主峰相差只有几个纳米时,荧光粉的发光强度却可以相差几倍甚至几十倍^[33],这就在很大程度上限制了钼酸盐红色荧光粉的应用范围。因此笔者认为今后钼酸盐荧光粉的研究趋势主要表现为:(1)继续提高发光亮度,为实用化进一步奠定基础;(2)对传统钼酸盐进行改进,从单一基质或单一离子激活向复合钼酸盐体系扩展,以求增加其激发光谱在近紫外和蓝光区域的宽度和强度;(3)从传统

的高温固相法向溶胶-凝胶法等软制备方法转变, 以获得尺寸适宜、几近球形的颗粒形貌。相信随着科技工作者的努力, 钼酸盐体系红色荧光粉必会取得新的进展, 为 LED 照明产业的发展铺平道路。

参考文献 References

- [1] Wu Zuogui(吴作贵) *et al. Shandong Ceramics* (山东陶瓷)[J], 2007, 30(1): 28
- [2] Xu Guofang(徐国芳) *et al. Advanced Display*(现代显示)[J], 2007(08): 59
- [3] Yang Zhiping(杨志平) *et al. Acta Physica Sinica* (物理学报)[J], 2007, 56(1): 546
- [4] Zhipeng Ci *et al. Science Direct-Physica B*[J], 2008, 403: 670
- [5] Wang Zhengliang *et al. J Lumin*[J], 2008, 128: 147
- [6] Sun Jiayue(孙家跃)*et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society* (中国稀土学报)[J], 2005, 23(3): 25
- [7] Jing Yanjun(井艳军) *et al. Exper Opinio*(专家视点)[J], 2007(3): 9
- [8] Yuan Qiu Hua(袁秋华)*et al. Academic Journal of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学学报)[J], 2005, 32(5): 53
- [9] Hu Jianguo(胡建国)*et al. Lamps and Lighting* (光源与照明)[J], 2007(2): 1
- [10] Lin Lin(林 林). *Ph D Thesis*(博士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2007
- [11] Xiaoxia Zhao *et al. J Alloy Compd*[J], 2007, 433(1~2): 352
- [12] Wang Xiaoxiao *et al. Optical Materials*[J], 2007, 30(4): 521
- [13] Jie Liu *et al. Optical Materials*[J], 2007, 29(12): 1591
- [14] Han Yong(韩 勇). *Ph D Thesis*(博士论文)[D]. Tianjin: Hebei University, 2006
- [15] Zhao Xiaoxia(赵晓霞) *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析)[J], 2007, 27(4): 629
- [16] Zhang Guoyou(张国有) *et al. Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2006, 27(5): 724
- [17] Zhang Guoyou(张国有) *et al. Chinese Journal of Luminescence* (发光学报)[J], 2007, 28(1): 57
- [18] Guo Chongfeng *et al. Sensors and Actuators B*[J], 2008, 133(1): 33
- [19] Yuan Qingxi(袁清习) *et al. Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报)[J], 2001, 30 (3): 273
- [20] Li Xu(李 旭) *et al. Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2008, 29(1): 93
- [21] Zhou Yiming(周益明) *et al. Chemistry Online* (化学通报)[J], 1999(11): 1
- [22] Li Yanhong *et al. J Solid State Chemi*[J], 2005, 178(3): 645
- [23] Zhang Zhongtai(张中太), Zhang Junying(张俊英). *Inorganic Luminescence Materials and Application*(无机光致发光材料及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- [24] Luo Xixian(罗昔贤), Yu Jingjie(于晶杰) *et al. Chinese Journal of Luminescence* (发光学报)[J], 2002, 23(5): 497
- [25] Chen Zhonglin(陈仲林), Wan Tizhi(万体智) *et al. China Light & Lighting*(中国照明电器)[J], 1999(6): 5
- [26] Zhang Yuqi(张玉奇), Chen Zhonglin(陈仲林) *et al. Journal of Chongqing University*(重庆大学学报)[J], 2002, 25(7): 88
- [27] Yuan Ximing(袁曦明), Xu Yongsheng(许永胜) *et al. Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2002, 23(4): 33
- [28] Ling Jiang *et al. Materials Letters*[J], 2004, 58: 1825
- [29] Lu Yiqing, Li Yongxiang *et al. Microelectronics Journal*[J], 2004, 35: 379
- [30] Peng Tianyou *et al. Mater Chemi Phys*[J], 2004, 85: 68
- [31] Jiang Tao(姜 涛). *Ph D Thesis*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2007
- [32] Zhang Junying *et al. Ceramics International*[J], 2004, 30: 225
- [33] Neeraj S *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2004, 387: 2

Progress on Molybdate System as Red Phosphors Used for White LED

Wu Hongpeng¹, Yan Luting¹, Wang Peng¹, Si Wenjie²

(1. Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Molybdate as a promising red phosphor used for white LED is introduced and its latest progress on the preparation and synthesis as major contents is emphasized in this paper. In the last part of the paper, the development prospect of molybdate as red phosphors used for white LED is exhibited.

Key words: red phosphor; LED; molybdate

Biography: Wu Hongpeng, Candidate for Master, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China, Tel: 0086-10-51683627, E-mail: 07122158@bjtu.edu.cn