电荷补偿对红色 LED 用荧光粉体的荧光性能改进

曹发斌^{1,2,*} 田彦文¹ 陈永杰² 肖林久² 刘云义²(¹ 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; ² 沈阳化工学院, 沈阳 110142)

摘要: 通过高温动态球磨固相法, 采用三种电荷补偿方式: (a) $3\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{空穴}$; (b) $2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{M}^+$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 中的一种或多种离子); (c) $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), 制备了红色发光二极管(LED)荧光粉体 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-\delta}\text{Eu}_{0.06}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ ($\delta=0-0.16$)。研究表明, 方法(b)是一种较优的电荷补偿方式。利用此荧光粉和 390–405 nm 发射 LED 芯制备了红色 LED, 当正向驱动电流为 20 mA 时, 色坐标为 $x=0.66, y=0.33$; 色纯度 100%; 光强达 $6200 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$; 发光效率约为 $95 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 。器件的色坐标和显色指数等参数随正向驱动电流的变化起伏很小, 颜色稳定。该红光荧光粉在新一代白色 LED 照明领域具有广阔应用前景。

关键词: 电荷补偿剂; $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-\delta}\text{Eu}_{0.06}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$; 红色荧光粉; 发光二极管(LED)

中图分类号: O645; O646

Improved Luminous Properties of Red Emitting Phosphors for LED Application by Charge Compensation

CAO Fa-Bin^{1,2,*} TIAN Yan-Wen¹ CHEN Yong-Jie² XIAO Lin-Jiu² LIU Yun-Yi²(¹School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China;²Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, P. R. China)

Abstract: From a dynamic ball-grinding solid-state reaction, a series of red-emitting phosphors $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-\delta}\text{Eu}_{0.06}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ ($\delta=0-0.16$) were synthesized by charge compensation. Three approaches to charge compensation were used and are (a) $3\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{vacancy}$; (b) $2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{M}^+$, where M^+ is a monovalent cation like $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{or K}^+$ employed as a charge compensator; (c) $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{N}^-$, where N^- is a monovalent anion like $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^- \text{ or } \text{I}^-$ employed as a charge compensator. The results showed that model (b) was better at charge compensation. One red light-emitting diode (LED) was made by combining a phosphor with a 390–405 nm emitting LED chip under a 20 mA forward-bias current. The chromaticity coordinates (CIE), color purity, light intensity, and luminous efficiency were $x=0.65, y=0.33, 100\%, 6200 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, and $95 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, respectively. Furthermore, the CIE and color purity of the apparatus changed little and the color was stable. This red-emitting phosphor in the field of new generation white-light LEDs has broad application prospects.

Key Words: Charge compensators; $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-\delta}\text{Eu}_{0.06}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$; Red-emitting phosphors; LED

自从第一支白光 LED(light emitting diode)诞生以来, 人们就认识到白光 LED 的许多优点, 如与白炽钨丝灯泡及荧光灯相比, 具有无毒、寿命超长(10 万小时)、高效节能、全固态、工作电压低、抗震性及安全性好等诸多优点, 将成为 21 世纪替代传统照明

器件的新光源。1997 年, 日亚化学公司利用蓝光管芯泵浦稀土掺杂的 YAG:Ce³⁺ 黄光荧光粉, 研发出白光 LED 并很快投入市场^[1]。由于白光是由荧光粉的黄色荧光与 LED 的蓝光混合而成, 器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度的变化而变化, 色彩

Received: July 16, 2008; Revised: October 10, 2008; Published on Web: December 8, 2008.

*Corresponding author. Email: yjsun7410@yahoo.com.cn; Tel: +8624-89383787, 13604219796.

辽宁省科技攻关项目(2006223004)、沈阳市科技计划(10633070)和辽宁省教育厅基金(05L329)项目资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

还原性差,显色指数低.为解决上述问题,采用近紫外光 InGaN 芯片(380–410 nm)激发三基色荧光粉实现白光 LED,已成为目前国际上该领域研发的热点之一.由于视觉对近紫外光的不敏感性,这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定,因此,发光效率、发光强度、颜色稳定性、色彩还原性和显色指数高,被认为是新一代白光 LED 照明的主导.

目前,与近紫外光管芯相匹配的白光荧光粉缺乏,且发光性能不理想,这种白光荧光粉普遍采用混合红、绿、蓝三种基色荧光粉的办法制得.国内外有关红色荧光粉的研究还任重道远,其发光效率和稳定性均不能与其它粉相比,工业上主要使用硫化物或硫氧化物,发光效率低,稳定性差,难以满足三基色荧光粉的需求.

在众多的稀土离子中, Eu^{3+} 具有其独特的光学性能,如其拥有很强的电荷转移带,当改变 Eu^{3+} 的周围环境时,其发光性能发生变化,可通过改变荧光体系的基质材料,添加掺杂离子和电荷补偿等手段实现. Mo 或 W 作为过渡元素,在不同的条件下,可以形成不同价态的钼化合物,如 MO_4^{2-} ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) 等,金属离子周围有 4 个配位的氧离子,具有 T_d 对称性,是制备发光材料的理想基质材料. Neeraj^[2] 和 Wang^[3–6] 等报道了 $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$) 等 LED 红色荧光材料,张国有^[7] 和 Wang^[8] 等合成了 $\text{Ca}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{MoO}_4$ 和 $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉体.文中采用高温动态球磨法,克服了传统高温固相法在反应过程中反应物不能充分接触,受热不够均匀的缺点,另外采用多种单一或组合电荷补偿剂来改变发光中心的电子环境,达到优化荧光体系 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-0.8}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ 的荧光性能的目的.

1 实验

利用高温动态球磨法合成一系列红色荧光粉体.按化学计量称取一定量的 CaO(分析纯), SrCO_3 (分析纯), Eu_2O_3 (纯度 99.99%), MoO_3 (分析纯), WO_3 (分析纯), Gd_2O_3 (纯度 99.99%), Li_2CO_3 (分析纯), K_2CO_3 (分析纯)和 Na_2CO_3 (分析纯)的混合物.混合研磨均匀,置干燥器中干燥 30 min 后,在 500–600 °C 下预焙烧 4 h,再于自制动态球磨炉中,在通空气情况下,在 900 °C 温度下,恒温焙烧一段时间,然后在空气中自然冷却取样.在室温下,将粉体倒入盛有 1%–3% 的稀硝酸溶液中,超声波搅拌 1–3 h 后,静置、过滤,

用去离子水洗涤多次,置烘箱中于 110 °C 下烘干,研磨得白色固体粉末.

晶体结构采用日本 D/max-rA 仪,在阳极电压为 40 kV 和电流为 250 mA 条件下,对其进行 XRD 测定,阳极金属为 Cu 靶.将研磨好的荧光粉体置于扁平圆柱型金属盒中(一侧为玻璃批片),在室温下用 F-4600 荧光光谱仪测定其激发和发射光谱,工作电压为 400 V,扫描速率为 $1200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,狭缝为 2.5 nm,测量出其相对发光强度.红色 LED 由美国 Gree 紫光 390–405 nm 芯片和本文研制的荧光粉组成,正向驱动电流在 0–25 mA 可调.采用发光二极管光强分布测试仪测定红色 LED 的发光强度.

图 1 给出了 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:0.08\text{Eu}$ 和 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:0.08\text{Eu}, 0.12\text{Gd}, 0.032\text{Li}-0.032\text{Na}-0.016 \text{K}$ 的 XRD 谱图,从图中看出,加入电荷补偿剂,各峰的位置没有出现变化,但主峰的强度增加.说明合成的目标材料的晶型未发生变化,仍为同一晶体结构,电荷补偿剂利于主峰对荧光的贡献,且对其它峰强度有一定的抑制作用.

2 结果与讨论

文中采用的电荷补偿有三种方式: (a) $3\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{空穴}$; (b) $2\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{M}^+$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 中的一种或多种离子); (c) $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{N}^-$ ($\text{N}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).

表 1 为采用单一电荷补偿剂对荧光系统

图 1 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:0.08\text{Eu}$ (a) 和 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:0.08\text{Eu}, 0.12\text{Gd}, 0.032\text{Li}-0.032\text{Na}-0.016 \text{K}$ (b) 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:0.08\text{Eu}$ (a) and $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:0.08\text{Eu}, 0.12\text{Gd}, 0.032\text{Li}-0.032\text{Na}-0.016 \text{K}$ (b)

$\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-8}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ 在616 nm发射的色坐标和相对发光强度的影响. 从表1中可知, 用调整基质材料中阳离子配比来达到电荷补偿的目的, 我们合成了荧光体系 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$, 其电荷补偿方式为方式(a); 当使用单一碱金属碳酸盐作为电荷补偿剂时, 改变电荷补偿剂用量, 可优化荧光体系的发光强度和显色指数, 当电荷补偿剂用量达8%(摩尔分数, 下同)时, 荧光粉体在616 nm处发光强度较强(Li_2CO_3 , 6%, 4997 a.u.; Na_2CO_3 , 8%, 5149 a.u.; K_2CO_3 , 8%, 4833 a.u.), 色坐标一般为 $x=0.63$, $y=0.34$ (见表1); 当使用碱金属碳酸盐二元组合电荷补偿剂时, 荧光粉体在616 nm处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射得到较大改进, 此时荧光粉体的发光强度为6368 a.u., 色坐标为 $x=0.65$, $y=0.33$, 使用的电荷补偿剂为 $0.8\text{Li}_2\text{CO}_3-0.2\text{Na}_2\text{CO}_3$; 当使用碱金属碳酸盐三元组合电荷补偿剂时, 荧光粉体在616 nm处的发射得到优化, 此时荧光粉体的发光强度为7123 a.u., 色坐标为 $x=0.66$,

$y=0.33$ (国际标准色坐标为 $x=0.67$, $y=0.33$), 使用的电荷补偿剂为 $0.4\text{Li}_2\text{CO}_3-0.4\text{Na}_2\text{CO}_3-0.2\text{K}_2\text{CO}_3$, 此时电荷补偿方式为方式(b) (见表2). 将荧光粉体 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8} \cdot 0.08\text{Eu}$, 0.12Gd, 0.032Li-0.032Na-0.016 K室内置放6个月后, 重新测定其色坐标为 $x=0.66$, $y=0.33$, 未见有明显变化.

为了进一步研究可能存在的电荷补偿机理, 表1中还列出了 NH_4Cl (2%为较优用量)为电荷补偿剂时的情况, 发现荧光粉体发光强度和显色指数为3426 a.u., $x=0.64$, $y=0.33$ (2%), 明显弱于碱金属碳酸盐为电荷补偿剂时的强度, 此时的电荷补偿形式为方式(c). 另外, 当分别使用KF、KCl、KBr和KI来进行电荷补偿时, 其发射光强度和色坐标分别为3868 a.u., $x=0.64$, $y=0.33$ (8%); 3293 a.u., $x=0.64$, $y=0.33$ (2%); 3201 a.u., $x=0.64$, $y=0.33$ (4%); 3025 a.u., $x=0.64$, $y=0.33$ (8%), 即发光强度 $\text{KF} > \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI}$, 这可能与它们的离子半径和电负性有关, $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (离

表1 采用单一电荷补偿剂对荧光系统 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-8}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ 在616 nm发射的色坐标(x, y)和相对发光强度 I 的影响

Table 1 The CIE chromaticity coordinates (x, y) and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ relative emission intensity I (a.u.) at 616 nm of $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-8}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ with single charge compensator

Charge compensator	x_c (%)	$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ (a.u.)	x	y	Charge compensator	x_c (%)	$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ (a.u.)	x	y
—	0	2122	0.63	0.34	KBr	2	2970	0.62	0.32
Li_2CO_3	2	4362	0.63	0.34	KBr	4	3201	0.64	0.33
Li_2CO_3	4	4713	0.63	0.35	KBr	6	2877	0.62	0.32
Li_2CO_3	6	4997	0.63	0.34	KBr	8	3192	0.64	0.33
Li_2CO_3	8	4659	0.63	0.34	KBr	10	3586	0.64	0.33
Li_2CO_3	10	4517	0.63	0.34	KI	2	2978	0.62	0.32
Na_2CO_3	2	3961	0.64	0.33	KI	4	2522	0.62	0.32
Na_2CO_3	4	4160	0.63	0.34	KI	6	2963	0.62	0.32
Na_2CO_3	6	4100	0.63	0.34	KI	8	3025	0.64	0.33
Na_2CO_3	8	5149	0.65	0.33	KI	10	2958	0.62	0.32
Na_2CO_3	10	4392	0.63	0.34	NaCl	2	3306	0.64	0.33
K_2CO_3	2	4336	0.63	0.34	NaCl	4	2918	0.64	0.33
K_2CO_3	4	4264	0.63	0.34	NaCl	6	3279	0.64	0.33
K_2CO_3	6	4291	0.63	0.32	NaCl	8	2713	0.62	0.32
K_2CO_3	8	4833	0.63	0.34	NaCl	10	3144	0.64	0.33
K_2CO_3	10	2704	0.62	0.32	LiCl	2	3880	0.64	0.33
KF	2	2520	0.62	0.32	LiCl	4	3562	0.64	0.33
KF	4	3223	0.64	0.33	LiCl	6	3354	0.64	0.33
KF	6	2890	0.62	0.32	LiCl	8	2870	0.64	0.33
KF	8	3868	0.64	0.33	LiCl	10	2759	0.62	0.32
KF	10	623.3	0.61	0.32	NH_4Cl	2	3426	0.64	0.33
KCl	2	3293	0.64	0.33	NH_4Cl	4	2808	0.64	0.33
KCl	4	2888	0.62	0.32	NH_4Cl	6	2008	0.62	0.32
KCl	6	2932	0.62	0.32	NH_4Cl	8	2067	0.62	0.32
KCl	8	2415	0.62	0.32	NH_4Cl	10	1863	0.62	0.32
KCl	10	2239	0.62	0.32					

x_c is the molar fraction of charge compensator.

表 2 采用 8%(摩尔分数)组合电荷补偿剂对荧光系统 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-x}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ 在 616 nm 发射的色坐标和相对发光强度的影响

Table 2 The CIE chromaticity coordinates (x, y) and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ relative emission intensity (a.u.) at 616 nm of $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-x}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ with 8% (molar fraction) combined charge compensators

Charge compensator	$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$ (a.u.)	x	y
0.2Li ₂ CO ₃ -0.8Na ₂ CO ₃	765.3	0.62	0.34
0.4Li ₂ CO ₃ -0.6Na ₂ CO ₃	520.3	0.62	0.35
0.6Li ₂ CO ₃ -0.4Na ₂ CO ₃	437.2	0.61	0.34
0.8Li ₂ CO ₃ -0.2Na ₂ CO ₃	6368	0.65	0.33
0.2Na ₂ CO ₃ -0.8K ₂ CO ₃	4040	0.63	0.34
0.4Na ₂ CO ₃ -0.6K ₂ CO ₃	6191	0.65	0.33
0.6Na ₂ CO ₃ -0.4K ₂ CO ₃	5036	0.63	0.34
0.8Na ₂ CO ₃ -0.2K ₂ CO ₃	2153	0.62	0.34
0.2Li ₂ CO ₃ -0.8K ₂ CO ₃	3169	0.62	0.33
0.4Li ₂ CO ₃ -0.6K ₂ CO ₃	4088	0.63	0.34
0.6Li ₂ CO ₃ -0.4K ₂ CO ₃	5205	0.64	0.33
0.8Li ₂ CO ₃ -0.2K ₂ CO ₃	2043	0.62	0.34
0.2Na ₂ CO ₃ -0.2Na ₂ CO ₃ -0.6K ₂ CO ₃	4995	0.63	0.34
0.2Li ₂ CO ₃ -0.4Na ₂ CO ₃ -0.4K ₂ CO ₃	5418	0.63	0.34
0.2Li ₂ CO ₃ -0.6Na ₂ CO ₃ -0.2K ₂ CO ₃	6215	0.65	0.33
0.4Li ₂ CO ₃ -0.2Na ₂ CO ₃ -0.4K ₂ CO ₃	4248	0.64	0.34
0.4Li ₂ CO ₃ -0.4Na ₂ CO ₃ -0.2K ₂ CO ₃	7123	0.66	0.33
0.6Li ₂ CO ₃ -0.2Na ₂ CO ₃ -0.2K ₂ CO ₃	6686	0.65	0.34

子半径/电负性为分别为 0.136 nm/3.98, 0.181 nm/3.16, 0.195 nm/2.96, 0.216 nm/2.66), 当 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 分别取代 O^{2-} 时, 对荧光体系的晶格束缚能力大小为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}^-$, 造成晶格体系的扭曲程度大小为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}^-$, 从而表现在发光强度的差异; 对

图 2 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:\text{0.08Eu}, \text{0.12Gd}, \text{0.032Li-0.032Na-0.016 K}$ 中 394 nm 带的激发光谱和在正向驱动电流 20 mA 下用 390–405 nm LED 芯片制成的红光 LED 的发射光谱

Fig.2 Excitation spectrum of the 394 nm bands in $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:\text{0.08Eu}, \text{0.12Gd}, \text{0.032Li-0.032Na-0.016 K}$ phosphor and red LED emission spectrum excited by 390–405 nm LED chip under forward-bias current of 20 mA

图 3 不同正向驱动电流下器件的色坐标和色纯度
Fig.3 CIE and color purity under various forward-bias current for the white LED based on $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:\text{0.08Eu}, \text{0.12Gd}, \text{0.032Li-0.032Na-0.016 K}$ phosphor

比一下用 KCl、NaCl 和 LiCl 分别来作电荷补偿荧光体系时, 其发射光强度和色坐标分别为 3293 a.u.、 $x=0.64$ 、 $y=0.33$ (2%); 3306 a.u., $x=0.64$ 、 $y=0.33$ (2%); 3880 a.u., $x=0.64$ 、 $y=0.33$ (2%), 此时荧光体系的发光强度和色坐标明显弱于用碱金属碳酸盐为电荷补偿剂时的, 此时电荷补偿形式为方式(b)和方式(c)共存, 且方式(c)起主导作用。

总之, 对于荧光体系 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16-x}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$ 来说, 电荷补偿方式(b) $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{M}^+$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 中的一种或多种离子) 为较优的选择。

用此荧光粉和 390–405 nm 发射波长的 LED 芯制备了红色 LED, 图 2 给出了此荧光粉紫外发射带的激发光谱和制成的红光 LED 的发射光谱。正向驱动电流为 20 mA 时, 色坐标为 $x=0.65$, $y=0.33$; 色纯度为 100%;

图 4 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:\text{0.08Eu}, \text{0.12Gd}, \text{0.032Li-0.032Na-0.016 K}$ 中 394 nm 荧光的时间衰减曲线
Fig.4 Time decay curve of 394 nm bands of $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}:\text{0.08Eu}, \text{0.12Gd}, \text{0.032Li-0.032Na-0.016 K}$

光强达 $6200 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 发光效率为 $95 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$. 图3为不同正向驱动电流下器件的色坐标和色纯度. 由图可见, 这两个参数随正向驱动电流的变化起伏很小, 均小于5%, 说明颜色稳定.

图4还研究了 $\text{CaSr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8} : 0.08\text{Eu}$, 0.12Gd , $0.032\text{Li}-0.032\text{Na}-0.016 \text{ K}$ 荧光体系 394 nm 中的荧光寿命, 在氙灯下直射 5 min , 其荧光寿命为 7.5 ms , 余辉时间短, 适合作LED三基色荧光粉体.

3 结 论

采用电荷补偿方式, 特别是 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+} + \text{M}^+$ ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 中的一种或多种离子), 可获得一种性能良好的红色荧光材料 $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.08}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8} : 0.08\text{Eu}$, 0.12Gd , $0.032\text{Li}-0.032\text{Na}-0.016 \text{ K}$, 是适于近紫外光激发性能优良的三基色白光荧光粉材料. 利用此荧光粉和 $390-405 \text{ nm}$ 发射 LED 芯制备了红色 LED, 正向驱动电流为 20 mA 时, 色坐标为 $x=0.65, y=0.33$; 色纯度为 100% ; 光强达 $6200 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$. 器件的色坐标和色纯度等参数随正向驱动电流的变化起伏变化很小, 颜色稳定. 可与市售蓝色荧光

粉和绿色荧光粉混合成白光, 它们的寿命差别不大, 说明绿光中心、蓝光中心和红光中心之间的能量传递不发生或无效. 该红光荧光粉在新一代白色 LED 照明领域具有广阔应用前景.

References

- 1 Nakamura, S.; Fasol, G. The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers. Berlin: Springer, 1997: 216
- 2 Neeraj, S.; Kijima, N.; Cheetham, A. K. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **387**(1-3): 2
- 3 Wang, Q. M.; Yan, B. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **94**(2-3): 241
- 4 Wang, Z. L.; Liang, H. B.; Gong, M. L.; Su, Q. *Opti. Mater.*, **2007**, **29**(7): 896
- 5 Wang, Z. L.; Liang, H. B.; Gong, M. L.; Su, Q. *Mater. Lett.*, **2008**, **6**(4-5): 619
- 6 Wang, Z. L.; Liang, H. B.; Zhou, L. Y.; Wu, H.; Gong, M. L.; Su, Q. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **412**(4-6): 313
- 7 Zhang, G. Y.; Zhao, X. X.; Meng, Q. Y.; Wang, X. J. *Chin. J. Lumin.*, **2007**, **28**(1): 57 [张国有, 赵晓霞, 孟庆裕, 王晓君. 发光学报, **2007**, **28**(1): 57]
- 8 Wang, J. G.; Jing, X. P.; Yan, C. H.; Lin, J. H. *J. Electrochem.*, **2005**, **52**(3): 186