

Preparation and Luminescent Properties of a New Red-emitting $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ Phosphor by Gel-combustion Method

Yong-qing Zhai, Xin Wang, Man-de Qiu, Shao-qiang Han, Li-li Xu

College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Hebei Baoding, P.R. China, 071002

Email: zhaiyongqinghbu@163.com

Abstract: A new red-emitting phosphor $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ was synthesized by gel-combustion method. The structure and luminescence properties of as-synthesized phosphors were investigated by XRD and Fluorescence spectrophotometer respectively. The results show that the goal product $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ can be obtained by the precursor calcined at 1000°C for 2h. The as-synthesized sample has hexagonal crystal structure and unit cell parameter is $a=b=0.6846\text{ nm}$, $c=2.4855\text{ nm}$. The excitation spectrum of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ is composed by two parts, the broad band from 200 nm to 350 nm is due to the charge transfer(CT) band of the $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ and the strongest excitation peak is at 263 nm; A series of excitation peaks from 350nm to 450nm are ascribed to $f-f$ transition of Eu^{3+} , and the strongest excitation peak is at 395 nm. The emission spectrum excited by 395 nm is similar to that excited by 263 nm, indicating that the two excitation peaks belong to the same luminescence center. The main emission peak is at 618 nm with strong red-emitting, due to the $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ electric dipole transition of Eu^{3+} . Co-doping Li^+ ions have little effect on the shape of the excitation and emission spectra, but the intensity of excitation and emission peaks increases significantly, which indicates that co-doping Li^+ ions can effectively enhance the luminescence performance of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$.

Keywords: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; red-emitting phosphor; gel-combustion method; white light-emitting diodes

新型红色荧光粉 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ 的凝胶燃烧法制备及发光性质

翟永清, 王 欣, 仇满德, 韩少强, 徐丽丽

河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定, 中国, 071002

Email: zhaiyongqinghbu@163.com

摘 要: 采用凝胶-燃烧法合成了新型红色荧光材料 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 。用X射线粉末衍射仪、荧光分光光度计等对合成样品的物相结构和发光性质进行了分析和表征。结果表明: 凝胶燃烧所得前驱物经 1000°C 热处理 2h 后得到 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, 其晶体结构与 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相似, 为四方晶系结构, 晶胞参数 $a=b=0.6846\text{ nm}$, $c=2.4855\text{ nm}$ 。 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱由两部分组成, 200 ~ 350 nm 的宽带来自 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷迁移, 最强峰位于 263 nm 处; 350 nm~450 nm 之间的激发峰属于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 跃迁, 最强峰位于 395 nm 处。分别用 263 nm 和 395 nm 激发样品测得的发射光谱形状相似, 主发射峰均位于 618 nm 处, 属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁, 说明两个激发峰属于同一个发光中心。共掺杂 Li^+ 后, 样品的激发和发射光谱形状无明显变化, 但激发和发射峰强度显著增大, 说明共掺杂 Li^+ 能有效提高荧光粉发光性能。

关键词: $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 红色荧光粉; 凝胶-燃烧法; 白光发光

1 引言

白光 LED (light emitting diodes) 的产生为照明领域带来了重大改革, 此后, 固体白光 LED 又以体积

小、环保、寿命长、反应速度快等优点引起了人们的极大关注, 被誉为第四代照明光源, 应用前景十分广阔^[1-2]。目前白光 LED 可通过 3 种方式实现: 一, 将红、绿、蓝三基色 LED 芯片组装在一起实现白光。但由于不同的 LED 器件随着温度会产生很大程度的变形, 造成混合白光的色坐标漂移; 二, 用蓝色 LED 芯片激发

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20675023)

黄色发射的 YAG:Ce 荧光粉得到白光发射, 这种白光中缺少红色光谱的成分, 所以显色指数较低; 三, 利用近紫外-紫光 (350-410nm) LED 芯片发出的近紫外光激发三基色荧光粉产生白光^[3]。由于人眼对 350~410 nm 波段的光不敏感, 这种体系发出的白光只由荧光粉的颜色决定, 可以减少白光点的漂移, 所以, 此方法已经成为实现白光 LED 的主流技术方案。现有的红色荧光粉多以硫化物为基质, 存在使用寿命短、化学稳定性差及在紫外光照射下放出有毒气体等缺点^[4], 因此, 研究性能优良的红色荧光材料是实现此种组合方式的关键。

$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 具有优良的光学^[5]和陶瓷性能^[6], 长期以来备受研究者瞩目。 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 已被证实会随热处理温度变化形成两种不同的晶体结构, 低温时形成四方晶形, 高温时形成单斜晶形^[7], 且晶相转变温度为 1275℃^[8]。目前还没有利用溶胶-凝胶法合成制备 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的研究报道。本工作采用凝胶燃烧法在 1000℃ 合成了四方结构的 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 并在此基础上制备了 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 及 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ 红色荧光粉, 探讨了共掺杂 Li^+ 对样品的荧光增强作用。

2 实验

2.1 主要原料

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (A.R.)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (A.R.)、 Li_2CO_3 (A.R.)、 La_2O_3 (A.R.)、 Eu_2O_3 (A.R.)、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (A.R.)、 H_3BO_3 (A.R.)、 HNO_3 (A.R.)。

2.2 制备过程

首先将 Eu_2O_3 溶于硝酸, 制成 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 其准确浓度用 0.01189 mol·L⁻¹ EDTA 标准溶液滴定。按目标产物化学计量比称取适量 La_2O_3 、 Li_2CO_3 , 用 5 mol·L⁻¹ 硝酸溶解制备 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 LiNO_3 溶液备用。在 100 mL 坩埚中加入一定体积的共溶溶剂无水乙醇, 按目标产物 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 的化学计量比, 依次加入 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、 LiNO_3 、 H_3BO_3 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 充分搅拌使各物料完全溶解并混合均匀, 用 2 mol/L 的 HNO_3 调节 pH 值在 2~3 之间。在 70℃ 恒温水浴下加热蒸发, 使 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 充分水解, 直至形成凝胶。将此凝胶置于烘箱中在 70℃ 下干燥, 得干凝胶。然后将盛有干凝胶的坩埚置于电炉上, 等待电炉升到一定温度时起火燃烧, 燃烧过程中放出大量气体, 火焰呈黄红色, 整个过程持续约 0.5~1min。取下坩埚, 冷却至室温, 将所得白色疏松多孔前驱物研细, 置于小坩埚中, 于 1000℃ 下热处理 2h, 即得目

标产物, 样品呈白色。

2.3 分析测试

用 Y-2000 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪测定样品的物相结构, 测试条件为: $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$, 电压 30 kV, 电流 20 mA; 用 F-380 型荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱, 所有样品均在室温下进行检测。

3 结果与讨论

3.1 物相结构分析

凝胶燃烧所得前驱物于 1000℃ 下热处理 2h 所得样品的 X 射线衍射图如图 1 所示。

利用 Jade 软件进行分析, 结果表明: 样品的衍射峰数据与 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 JCPDS 卡片 (卡号: 72-2456) 衍射峰数据基本一致, 说明所得样品为四方结构的 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 晶胞参数为 $a=b=0.6846 \text{ nm}$, $c=2.4855 \text{ nm}$, 且少量 Eu^{3+} 的加入对基质 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的晶体结构影响较小。这是因为 La^{3+} 的半径为 0.130 nm, Eu^{3+} 的半径为 0.121 nm^[9], Eu^{3+} 半径比 La^{3+} 半径小 7%, 符合固溶 15% 规律^[10]; 且 La^{3+} 与 Eu^{3+} 为等价取代, 所以断定, 在 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 基质中掺杂 Eu^{3+} 后仍能形成连续的固溶体。

3.2 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性能

3.2.1 $\text{La}_{1.95}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ 的激发光谱

凝胶燃烧法所得荧光粉 $\text{La}_{1.95}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ 在紫外光照射下发出红光。监测 618 nm 测得样品 $\text{La}_{1.95}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ 的激发光谱如图 2 所示。

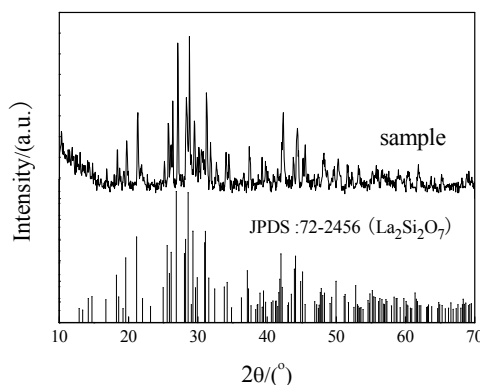
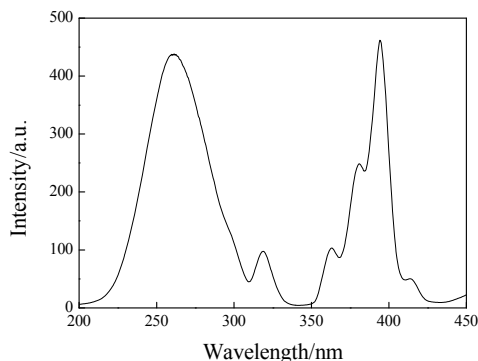


Figure 1. XRD pattern of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

图 1. $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图

Figure 2. Excitation spectrum of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 图 2. $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 样品的激发光谱

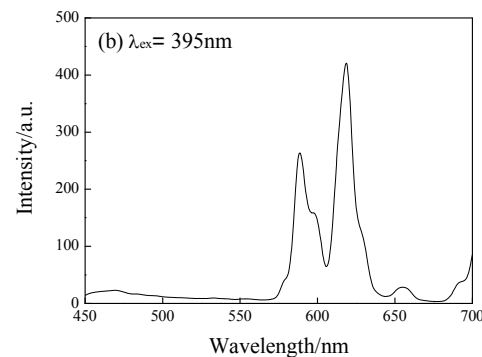
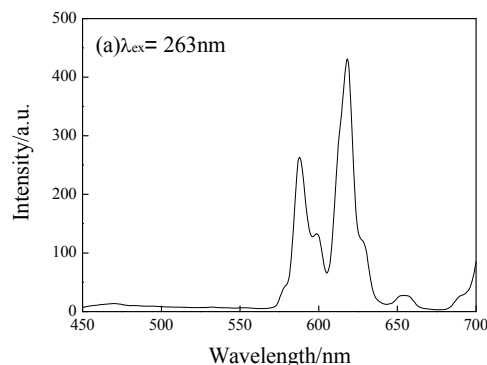
从图 2 可以看出, 该荧光粉的激发光谱主要由两部分组成: 在 200~350 nm 的宽带来自于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的电荷迁移态, 即配位 O^{2-} 离子将一个电子转移给处于配位中心的 Eu^{3+} 离子, 形成 Eu-O 复合体系的一个激发态, 最强峰位于 263 nm 处; 350 nm~450 nm 之间的系列谱线, 归属于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 高能级跃迁吸收, 其中最强的锐线峰位于 395 nm 处, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 跃迁; 其它较弱的激发峰分别位于 319 nm、364 nm、391 nm、413 nm。

$\text{La}_{1.95}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ 的激发光谱覆盖了 200~450 nm 很宽的区域, 能被 263 nm 紫外光和 395 nm 近紫外光有效激发, 可以很好地与紫外、近紫外、紫光 LED 匹配, 有广泛的应用前景。

3.2.2 $\text{La}_{1.95}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ 的发射光谱

在 263 nm 和 395 nm 紫外光激发下, 测得样品 $\text{La}_{1.95}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ 的发射光谱, 分别如图 3a、3b 所示。

从图 3a、3b 可以看出: 两种情况下最强发射峰均位于 618 nm 处, 属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁; 在 588 nm、598 nm 和 656 nm 附近均还有三个相对较弱的发射峰, 依次归属于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 辐射跃迁。根据 Eu^{3+} 电子跃迁的一般定则, 当 Eu^{3+} 处于基质晶格中反演对称中心格位时, 将以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 允许的磁偶极跃迁为主, 发射出波长在 590 nm 左右的橙红光; 当 Eu^{3+} 在基质晶格中占据非反演对称中心的格位时, 由于 $4f$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 组态以及晶场的不均匀性, 使晶体中的宇称选择定则放宽, $f-f$ 禁戒跃迁被部分解除, 结果出现以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 允许的电偶极跃迁为主的波长在 618 nm 左右的红光。对于 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料, 其最强发射峰位于 618 nm,

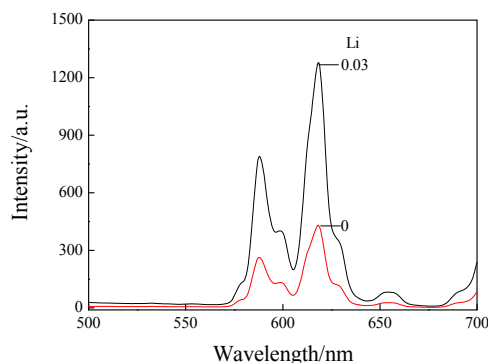
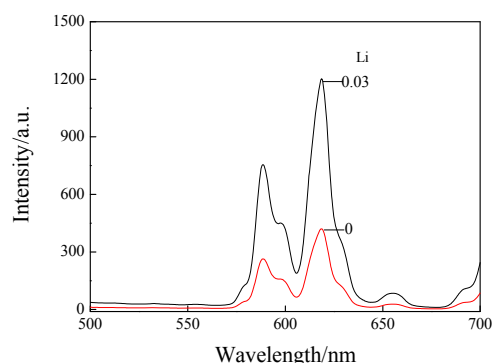
Figure 3. Emission spectra of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 图 3. $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱

属于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 允许的电偶极跃迁, 说明 Eu^{3+} 占据 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 基质中非反演对称中心的格位^[11]。样品在 263 nm 和 395 nm 紫外光激发下发射光谱形状一致, 只是峰强度有所不同, 说明两个激发峰属于同一个发光中心。

3.3 Li^+ 掺杂对 $\text{La}_{1.95}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}$ 的荧光增强作用

共掺杂 Li^+ 所得样品 $\text{La}_{1.92}\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}_{0.05}, \text{Li}^{+}_{0.03}$ 在 263 nm 和 395 nm 激发下的发射光谱分别如图 4 和图 5 所示。

从图 4 和图 5 中可见, 共掺 Li^+ 后发射光谱的形状基本没有发生变化, 但各发射峰强度均显著增强, 618 nm 处的主发射峰强度是单掺 Eu^{3+} 样品的 3 倍左右, 说明共掺 Li^+ 后能有效提高样品的发光亮度。其原因可能是: 共掺杂 Li^+ 能加速基质与 Eu^{3+} 之间的能量传递^[12~14]; 另一方面, 共掺杂 Li^+ 取代 La^{3+} 形成替位缺陷存在于基质中, 这样使得样品中氧空位的浓度有所增加, 同时抑制了样品中间隙氧的存在, 由于氧空位的

Figure 4. Emission spectra of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ excited by 263 nm图 4. 在 263nm 激发下 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ 的发射光谱Figure 5. Emission spectra of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ excited by 395 nm图 5. 在 395nm 激发下 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ 的发射光谱

敏化作用使得样品的发光增强^[15]。

4 结论

(1) 采用凝胶-燃烧法合成了新型红色荧光粉 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, 晶体结构属四方晶系, 晶胞参数为 $a=b=0.6846\text{ nm}$, $c=2.4855\text{ nm}$ 。

(2) $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱由主峰位于 263 nm 的 Eu-O 电荷迁移带以及主峰位于 395 nm 处的系列锐谱线两部分组成, 分布范围宽, 可以用作紫外、近紫外、紫光 LED 光转换材料, 应用前景广阔。

(3) 用 263 nm 和 395 nm 分别激发 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, 测得的发射光谱形状相似, 主发射峰均位于 618 nm 处, 次发射峰均位于 588 nm 处, 样品发明亮的红光。共掺 Li^+ 后 618 nm 处的主发射峰强度是单掺 Eu^{3+} 样品

的 3 倍左右, 说明共掺 Li^+ 后能有效提高样品的发光亮度。

References (参考文献)

- [1] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Emission Color Variation of $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca}$) Phosphors for Light-emitting Diode[J]. *Solid State Communications*, 2005, 133: 187-190.
- [2] Kim K N, Park J K, Choi K J, et al. Luminescent Properties of $\text{CaSe}_{1-x}\text{S}_x:\text{Eu}$ and Application in LEDs[J]. *Solid-State Letter*, 2006, 9(8): 262-264.
- [3] Ji Liu, Wanwan Li, Kang Sun. Progress in Research on White Light Emitting Diode and Its Phosphors[J]. *Materials Review*, 2007, 21(8):116-120 (Ch).
刘 霁, 李万万, 孙 康. 白光 LED 及其涂敷用荧光粉的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, 21(8): 116-120.
- [4] Jianyu Li. Luminescent Materials of Rare Earth and Applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.92-93(Ch).
李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.92-93.
- [5] Tzvetkov G, Minkova N. Application of Mechanochemical Treatment to the Synthesis of A- and G-forms of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 116(3-4): 241-248
- [6] Minkova N, Todorovsky D, Donkova B. Synthesis and Purification of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. *Lanthanide and Actinide Research*, 1991, 3: 349-355.
- [7] Greis O, Bossemeyer H G, Peter Greil, et al. Structural Data of the Monoclinic High-Temperature G-form of $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ From X-ray Powder Diffraction[J]. *Materials Science Forum*, 1991, 79-82: 902-903.
- [8] Warshan I, Roy R. Progress in the Science and Technology of the Rare Earth[M]. Oxford: Pergamon Press, 1964. 203.
- [9] Jingkui Liang. Powder Diffraction Determination of Crystal Structures (Book 1) [M]. Beijing: Science Press, 2003. 132-147 (Ch).
梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 (上册) [M]. 北京: 科学出版社, 2003.132-147.
- [10] West A R. Solid State Chemistry and Its Applications [M]. New York: John Wiley and Sons, 1984, translated by Su Mianzeng and Xie Gaoyang, Shanghai: Fudan University Press,1989. 272-277.
- [11] Zhongtai Zhang, Junying Zhang. Inorganic Photoluminescence Materials and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 3(Ch).
张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 3.
- [12] Jun Yeol Cho, Young Rag Do, Young-Duk Huh. Analysis of the Factors Governing the Enhanced Photoluminescence Brightness of Li-doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Thin-film Phosphors[J]. *Applied Physics Letters*. 2006, 89(13): 131915.
- [13] Sang Hoon Shin, Jong Hyuk Kang, Duk Young Jeon. Enhancement of Cathodoluminescence Intensities of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphors by Incorporation of Li Ions [J]. *Journal of Luminescence*. 2005, 114(3-4): 275-280.
- [14] Jung Hyun Jeong, Kyoo Sung Shim, Hyun Kyoung Yang, et al. Li-doping Effect on the Photoluminescence Behaviors of Eu-doped $\text{Y}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ Ceramic Phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 122-123: 87-90.
- [15] Park J C, Moon H K, Kim D K, et al. Morphology and Cathodoluminescence of Li-doped $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, A Red Phosphor Operating at Low Voltages[J]. *Applied Physics Letters*, 2000,77(14): 2162-2164