

# ZnO 无机发光材料制备及其性能表征

章成文

铜陵学院电气工程学院, 铜陵 244000

**摘要** 基于固相反应工艺制备出不同烧结温度的 ZnO 无机发光材料, 结合近紫外光 LED 芯片制备出 wLED 器件。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、激发和发射光谱、光谱仪等测试方法对样品材料和器件的光色性能进行了研究。研究表明: ZnO 的光谱强度随烧结温度增加表现为先增加后降低, 在 960℃ 时具有最优值; 对应激发与发射光谱峰值分别为 380 nm 和 501 nm; XRD 和 SEM 表明样品材料具有良好的结晶性能。制备的 wLED 器件在 ZnO 掺入的条件下, 光谱连续得到提高, 器件光色特性在 4334 K 的条件下, 显色指数达到 95.7, 提高了 11.02%, 光通量和出光效率分别为 20.6 lm 和 103 lm/W, 降低了 3.3%, 这是由于 ZnO 的发射光谱分布偏移了人眼明视觉效率曲线, 从而引起在计算光通量时数值微弱降低。可见, ZnO 发光材料在全光谱、高显色 wLED 中应用具有可行性。

**关键词** ZnO; 发光材料; 近紫外 LED; 显色指数; 色温; 光通量

白光 LED (white light emitting diode, wLED), 作为一种全新的固态照明器件, 基于其所具有的高出光效率、长使用寿命、固态无汞、光色可调等优势, 已经成为照明/显示、农业、安全指示等领域主流的应用器件<sup>[1-3]</sup>。根据 wLED 的实现原理, 现阶段主要有 4 种实现方案: 方案 1 为使用蓝光 LED 芯片匹配激发黄色无机发光材料, 具有发光效率高, 显色指数低的特点, 目前多用于室外照明<sup>[4]</sup>; 方案 2 为使用蓝光 LED 芯片匹配激发红色和绿色无机发光材料, 作为方案 1 提高显色指数的优化方式, 通过绿色和红色光谱的引入, 从而提高光谱连续性<sup>[5]</sup>; 方

案 3 为使用蓝光/绿色/红色 LED 芯片直接复合成白光, 此种方案采用全半导体芯片复合发光, 但是受困于不同基色芯片的正向导通电压不同, 因此需要使用不同的驱动电路实现发光, 从而增加了系统成本和可靠性的降低<sup>[6]</sup>; 方案 4 为使用近紫外光 LED 芯片匹配激发蓝光/绿色/红色无机发光材料, wLED 器件的光色性能主要由无机发光材料决定, 与近紫外光 LED 芯片无关, 增加了光色调控的灵活度, 光谱全面连续, 显色指数高, 可靠性优<sup>[7-8]</sup>; 但是受困于 LED 芯片的出光效率和专用无机荧光粉的缺失, 限制了其发展。随着第三代半导体的发展以及

收稿日期: 2022-04-18; 修回日期: 2022-08-08

基金项目: 2020 年度安徽高校自然科学研究重点项目 (KJ2020A0699, KJ2020A0695)

作者简介: 章成文, 副教授, 研究方向为纳米磁性材料, 电子信箱: huangjj3336@163.com

引用格式: 章成文. ZnO 无机发光材料制备及其性能表征[J]. 科技导报, 2023, 41(19): 155-159; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.19.018

对于超越照明、健康照明的需求增长,这种方案获得了广泛关注,也成为该领域的研究热点之一。

基于近紫外光LED芯片实现wLED方案中,在光谱调控部分有一个比较重要的环节,即青色光(500 nm)部分的缺失,表现为光谱的部分缺失。针对此现象,众多学者开展了青色无机发光材料的研究,以补充此部分缺失的光谱,实现真正的全光谱wLED。Li等<sup>[9]</sup>通过高温固相法制备出青色发光材料 $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ,在380 nm光激发下可以发射出486、542、584和621 nm光谱,结合365 nm芯片制备的wLED色温为4850 K,显色指数92,其中主峰波长对应的半波宽较窄。Zhao等<sup>[10]</sup>制备出发射峰值波长486 nm的 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Li}_3\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (NKLSO:Eu<sup>2+</sup>)青色发光材料,对应半波宽20.7 nm,结合LED芯片制备的wLED色温4021 K,色坐标(0.3835,0.3910),显色指数达到95.2。Philipp等<sup>[11]</sup>制备出 $\text{Sr}[\text{Be}_6\text{ON}_4]_2:\text{Eu}^{2+}$ ,具有发射峰值波长495 nm、半波宽35 nm的光谱特性,同时具有较好的热稳定性,封装出的wLED器件显色指数高于90。上述的研究结果有一个共同特点,即较窄的半波宽。该材料适合应用于对色纯度要求比较高的显示领域,而在全光谱的照明领域,则希望具有更宽的半波宽,以实现光谱的连续。

ZnO作为一种宽带隙的本征缺陷无机发光材料,具有耐紫外线、热稳定性优的特点<sup>[12-13]</sup>。有别于以上研究,本研究旨在采用固相反应法制备出微米尺寸的ZnO青色无机发光材料,通过设计900~1020℃的烧结温度,制备ZnO无机发光材料,并通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、激发和发射光谱(PLE & PL)对其结构和发光特性进行研究分析。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

原材料有ZnO(纯度≥99.0%,国药集团化学试剂有限公司)、ZnS(纯度≥99.0%,国药集团化学试剂有限公司)、LED芯片(峰值波长410 nm,西安中为光电科技有限公司)、硅胶(OE-6550,道康宁(中

国)投资有限公司)。

### 1.2 实验流程

使用电子天平称取ZnO和ZnS原料置于坩埚中,坩埚盖置于表层,根据预设的烧结温度(900℃、930℃、960℃、990℃、1020℃)和烧结时间4 h,即完成发光材料的制备。过筛后,样品材料用去离子水洗涤,并通过烘箱干燥后,即制备出ZnO无机发光材料。进一步称取样品材料与硅胶于烧杯中,搅拌均匀后,进行脱泡处理,形成均匀混合发光胶体材料,然后点取部分胶体材料涂覆在LED芯片的表面,进一步在150℃温度下固化2 h,即制备出对应的wLED器件。

### 1.3 仪器测试

样品材料的晶型结构采用Mercury CCD-Afc8型衍射仪进行表征,辐射源为Cu靶K $\alpha$ 射线, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ;样品材料的微观形貌采用JSM-5900型SEM进行表征(分别放大5000和20000倍),样品材料的光谱特性采用RF-6000荧光分光光度计进行表征,wLED器件的光色特性采用PMS-80荧光光谱分析系统进行表征,上述测试均在室温下进行。

## 2 分析与讨论

### 2.1 XRD表征

图1为不同温度条件下制备的ZnO发光材料,与标准卡PDF#1-1136的对应衍射峰位对比,可以看出,样品材料的峰位匹配性良好,说明在烧结过程中无杂质引入或生成,对应的空间点群为(P63mc),样品材料空间结构为六角纤锌矿结构,对应的衍射面从低角度依次为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103),其中最强衍射面为(101)。图1右图为(101)衍射面的局部放大图,从图中可以看出,随着烧结温度的升高,衍射峰的半波宽先降低后稍微增加,同时衍射峰强度也表现出增加的趋势,这说明在中间温度的条件下样品材料的结晶性较高。

### 2.2 SEM表征

图2为960℃烧结温度条件下制备的样品材料SEM图,分别放大了5000倍(图2(a))和20000倍

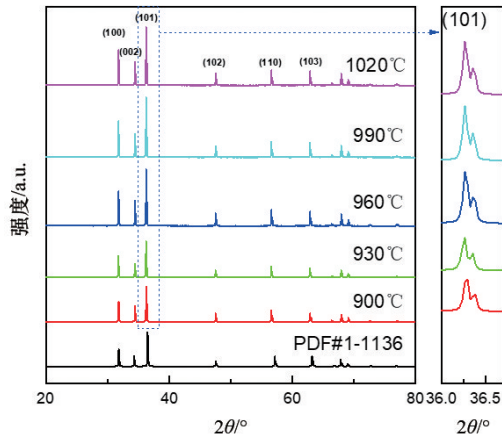


图1 不同温度下样品材料的XRD图谱

(图2(b)),从图2中可以看出,样品材料的表面光滑,具有明显的立体结构,颗粒明细,且尺寸分布的均匀性较好,平均粒径在1 μm左右,也说明了样品材料的结晶性较好。

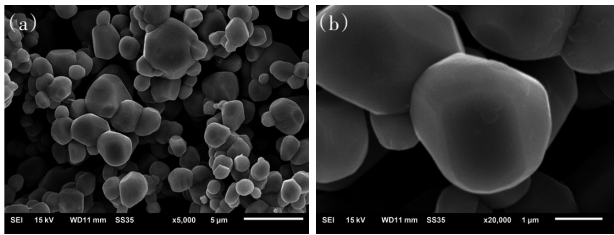


图2 960°C条件下样品材料的SEM图

### 2.3 PLE & PL表征

图3为不同烧结温度制备的样品的PLE & PL谱图,激发与发射峰值分别为380 nm和501 nm。在发射光谱测试过程中,在波长为380 nm光的激发下,发射光谱峰值位于501 nm处,其发射强度随着温度的升高表现为先升高后降低的趋势,960°C时对应的样品材料具有最大的峰值强度。在激发光谱测试过程中,以波长为501 nm的光作为监测光,激发光谱峰值位于380 nm处,其激发强度随着温度的升高表现为先升高后降低的趋势,同样在960°C时对应的样品材料具有最大的激发峰值强度。对于ZnO发光的机理,通常认为是Zn原子相对于O原子的过量引起,即过量的Zn原子和O原子的空位所致。关于Zn原子过量的原因,可以通过化学反应方程式表达 $2\text{ZnO} + \text{ZnS} = 3\text{Zn} + \text{SO}_2 \uparrow$ <sup>[14]</sup>,具体过程为ZnS在有限的O<sub>2</sub>环境下,热分解后产生

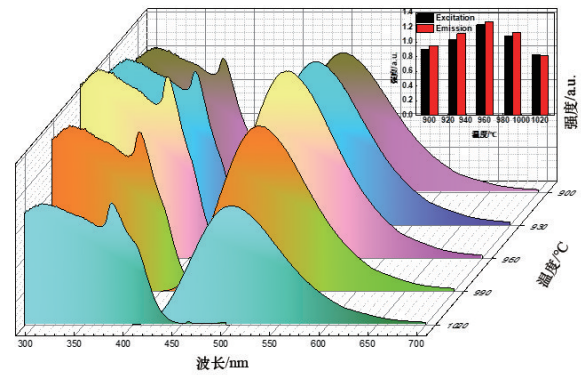


图3 不同温度下样品材料的激发与发射光谱图

了S<sub>2</sub>蒸汽,此蒸汽再与ZnO进行反应,产生游离的Zn,即产生出过量的Zn。

### 2.4 wLED光色性能表征

本研究中wLED的实现方式为近紫外LED芯片(峰值波长410 nm)激发蓝色(波长445 nm)、青色(波长501 nm)、绿色(波长535 nm)和红色(波长640 nm)4种发光材料制备而成。图4为对应的4种材料的发射光谱,光谱半波宽度分别为30 nm、105 nm、62 nm和77 nm,可以看出所制备ZnO样品宽的光谱可以有效补充蓝光与绿光之间的间隔,提高光谱的连续性。

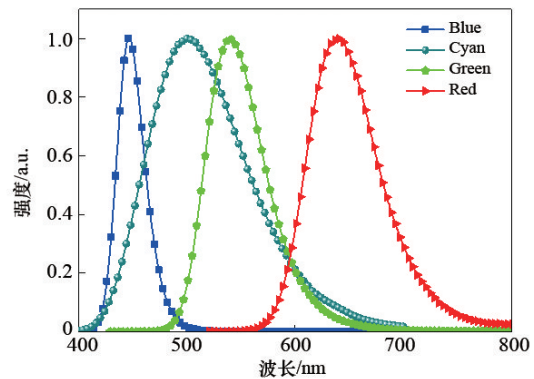


图4 蓝/青/绿/红发光材料的发射光谱

图5是所制备的wLED在添加与未添加ZnO发光材料情况下的光谱分布曲线,表1是具体的光色参数,结合图5和表1可以看出,ZnO发光材料的添加可以明显补充蓝、绿光谱间的缺失,表现出更优的光谱连续性。显色指数从普通的86.2提高到高显指95.7,增长率达到11.02%,光通量和出光效率则仅下降3.3%,数值的下降是因为ZnO发光材料

表1 wLED器件光色参数对比

wLED	色温/K	色坐标	显色指数	光通量/lm	效率/(lm·W <sup>-1</sup> )
不掺 ZnO	3705	0.3982, 0.3964	86.2	21.3	106.5
掺 ZnO	4337	0.3716, 0.3913	95.7	20.6	103.0

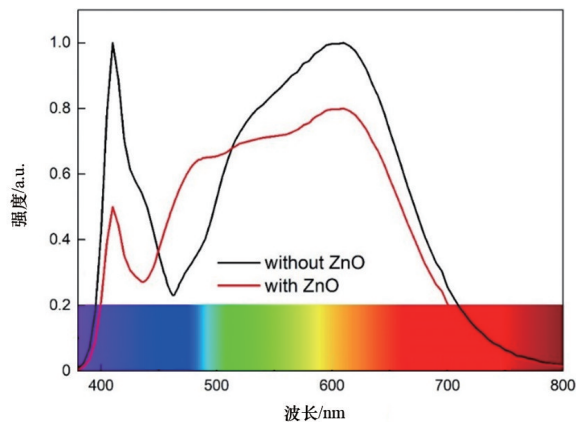


图5 wLED器件光谱分布曲线

的峰值为 501 nm, 在计算光通量时, 距离人眼明视觉效率最大值 555 nm 较远, 因此计算的数值会稍微偏低一些<sup>[15]</sup>。wLED 的色温则由未加入 ZnO 时的 3705 K 暖色光调整至 4337 K 的正白光, 对应色坐标也向  $x$  轴负方向移动。图 6 表示的 2 种形式 wLED 色坐标系统, 从图中可以看出, 在加入 ZnO 发光材料后, 所形成的色域范围增大, 说明可调控的光色范围增加。上述光色变化的现象说明 ZnO 发光材料应用于近紫外 LED 制备的 wLED 器件中, 可有效提高显色指数和色域范围。

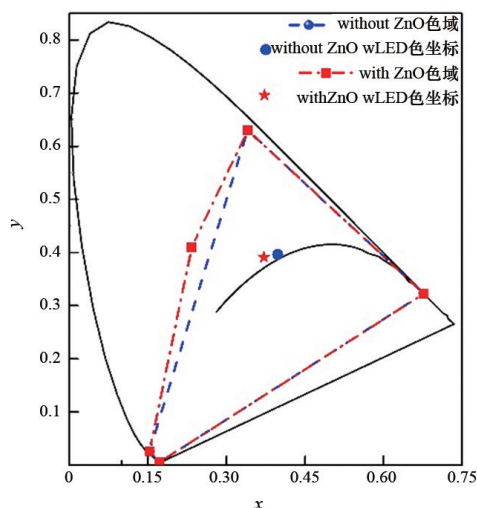


图6 wLED器件CIE色度图坐标系统

### 3 结论

本研究基于固相反应工艺制备出 ZnO 无机发光材料, 应用 XRD、SEM、PLE & PL 和光谱仪等测试手段对样品材料的发光性能进行了研究, 同时结合近紫外 LED 芯片制备出 wLED 器件, 研究了其光色性能的变化规律。研究结果表明: ZnO 在 960°C 的温度下反应生成的样品具有最强的激发和发射光谱, 波长分别对应 380 nm 和 501 nm。晶型结构与标准卡 PDF#1-1136 高度匹配, 说明反应过程中无杂质产生, SEM 显示样品形貌棱角分明, 结晶性较好, 分析过量 Zn 的存在是 ZnO 发光的原因所在, 并结合化学式进行了解释。ZnO 样品材料封装制备的 wLED 具有提高显色指数和色域范围的优势, 所制备的 wLED 在 4334 K 的条件下, 显色指数达到 95.7, 提高了 11.02%, 光通量和出光效率分别为 20.6 lm 和 103 lm/W, 降低了 3.3%, 这是因为 ZnO 的发射光谱偏移了人眼明视觉效率曲线计算所引起微弱降低。由此可见, ZnO 发光材料在全光谱、高显色 wLED 中应用具有可行性。

### 参考文献 (References)

- [1] Wu W, Wang S, Zhong C, et al. Integral imaging with full parallax based on mini LED display unit[J]. IEEE Access, 2019, 7: 32030-32036.
- [2] Olle M, Viršile A. The effects of light-emitting diode lighting on greenhouse plant growth and quality[J]. Agricultural and Food Science, 2013, 22(2): 223-234.
- [3] Schmitt M, Dietlin C, Lalevée J. Towards visible LED illumination: ZnO-ZnS nanocomposite particles[J]. Chemistry Select, 2020, 5(3): 985-987.
- [4] Sun B, Zhang L, Huang G, et al. Fabrication, optical and luminescence properties of low pressure injection molded YAG: Ce tubular ceramics for outdoor lighting[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 41(2): 1564-

- 1571.
- [5] Chen M J, Loan N, Le V T, et al. The impacts of  $\text{Ba}_2\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ :  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  particles on the optical properties of remote phosphor LED[J]. *Materials Science-Poland*, 2020, 38(1): 1-7.
- [6] 李嘉祥, 潘拴, 刘军林, 等. 低色温无荧光粉LED光源的可靠性研究[J]. *发光学报*, 2020, 41(3): 323-330.
- [7] Yamada K, Sugimoto M. Luminous efficacy theoretical calculation of white LED fabricated by RGB phosphor and ultra-Violet LED[C]//Proceedings of 2003 Annual Conference of the Illuminating Engineering Institute of Japan. Tokyo: The Illuminating Engineering Institute of Japan, 2003: 131.
- [8] 李盼来, 王振动, 罗志远, 等. 紫外-近紫外基白光LEDs用荧光粉的研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(11): 2954-2963.
- [9] Li B, Liang J, Sun L, et al. Cyan-emitting  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  phosphor: A potential color converter for near-UV-excited white LEDs[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 211: 388-393.
- [10] Zhao M, Liao H, Molokeev M S, et al. Emerging ultra-narrow-band cyan-emitting phosphor for white LEDs with enhanced color rendition[J]. *Light: Science & Applications* 2019, 8(38): 341-349.
- [11] Philipp S, Tristan D B, Volker W, et al. Luminescence of an oxonitridoberyllate: A study of narrow-band cyan-emitting  $\text{Sr}[\text{Be}_6\text{ON}_4]$ :  $\text{Eu}^{2+}$  [J]. *Chemistry Of Materials*. 2018, 30: 3122-3130.
- [12] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(10): 7983-7990.
- [13] Rhouma F, Belkhiria F, Bouzaiene E, et al. The structure and photoluminescence of a ZnO phosphor synthesized by the sol gel method under praseodymium doping [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(9): 5206-5217.
- [14] 寿传忠, 郑慕周. 氧化锌荧光粉合成的热力学计算[J]. *发光与显示*, 1981, 2(3): 62-76.
- [15] 郭娅, 曾珊珊, 郝文涛, 等. LED教室照明灯具对人眼生理特性的影响[J]. *照明工程学报*, 2019(3): 7-14.

## Preparation and characterization of ZnO phosphors

ZHANG Chengwen

School of Electrical Engineering, Tongling University, Tongling 244000, China

**Abstract** Based on the solid-state reaction process, ZnO phosphors with different sintering temperatures were prepared, and wLED devices were prepared by combining near-ultraviolet LED chips. The photochromatic properties of the sample materials and devices were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, excitation and emission spectroscopy, spectrometer and other testing methods. The research results show that the spectral intensity of ZnO increases first and then decreases with the increase of sintering temperature and has an optimal value at 960°C; the corresponding excitation and emission spectral peaks are 380 nm and 501 nm, respectively. XRD and SEM show that the sample material has good crystallization properties. Under the condition of ZnO doping, the spectrum of the prepared wLED device is continuously improved. Under the condition of 4334 K the color rendering index reaches 95.7, an increase of 11.02%; the luminous flux and light extraction efficiency are 20.6 lm and 103 lm/W, respectively, decreased by 3.3%. This is because the emission spectrum distribution of ZnO deviates from the human visual efficiency curve, resulting in a slight decrease in the numerical value when calculating luminous flux.

**Keywords** ZnO; luminescent material; near ultraviolet LED; color rendering index; color temperature; luminous flux ●



(责任编辑 王丽娜)