

Ce³⁺ 在 LiBaBO₃ 中的发光特性 及晶体学格位^{*}

李盼来[†] 王志军 王 颖 杨志平 郭庆林 李 旭 杨艳民 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院,保定 071002)

(2008 年 11 月 18 日收到 2009 年 1 月 5 日收到修改稿)

采用固相法制备了 LiBaBO₃:Ce³⁺ 发光材料.测得 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料的发射光谱为一不对称的单峰宽谱,主峰位于 440 nm,监测 440 nm 发射峰,可得其激发光谱为一主峰位于 370 nm 的宽谱.利用 van Uitert 公式计算了 Ce³⁺ 取代 LiBaBO₃ 中 Ba²⁺ 时所占晶体学格位,得出 438 nm 发射带归属于九配位的 Ce³⁺ 发射,而 469 nm 发射带起源于八配位的 Ce³⁺ 发射.研究了 Ce³⁺ 浓度对 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料发光强度的影响,结果显示,随 Ce³⁺ 浓度的增大,发光强度呈现先增大后减小的趋势,Ce³⁺ 浓度为 3mol% 时强度最大,造成其浓度猝灭的原因为电偶极-偶极相互作用.引入 Li⁺,Na⁺ 或 K⁺ 可增强 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料的发射强度.利用 InGaN 管芯(370 nm)激发 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料,获得了很好的蓝白光发射,色坐标为(x=0.291,y=0.297).

关键词:白光发光二极管, LiBaBO₃:Ce³⁺, 晶体学格位, 发光特性

PACC: 7855, 7840, 7630K

1. 引 言

白光发光二极管(LED)作为一种新型的固体光源,在照明和显示领域有着巨大的应用前景^[1,2],在获取白光 LED 的技术方案中,光转换型白光 LED 尤为引人关注,如利用蓝光 InGaN 管芯激发 YAG:Ce 黄色荧光粉实现了白光发射^[3].随着白光 LED 的发展,白光 LED 用发光材料已成为一个研究热点,目前新发光体系探索与 YAG:Ce 体系改进几乎是齐头并进.YAG:Ce 体系改进工作主要集中于显色性和发光效率的提高^[4];新体系探索与研究的显著特点是适于蓝色光、紫外或近紫外光激发,可发射红、绿、蓝、黄或单一白光的发光体系较多,主要集中于 Eu, Dy 等激活的硅酸盐体系^[5-9].而以 Ce³⁺ 为激活剂, LiBaBO₃ 为基质,在较低温度下制备白光 LED 用发光材料的研究还未见报道.因此,本文以 Ce³⁺ 为激活剂, LiBaBO₃ 为基质,制备适用于紫外光激发的 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料,研究材料性能,为白光 LED 的发展提供理论和实验帮助.

2. 实验与测量

将原料 BaCO₃ (99.9%), Li₂CO₃ (99.9%), Na₂CO₃ (99.9%), K₂CO₃ (99.9%), H₃BO₃ (99.9%) 和 CeO₂ (99.9%) 按所设计的化学计量比称量,于玛瑙研钵中混合,经充分研磨后装入刚玉坩埚,采用固相反应方法,在 H₂ 气流量与 N₂ 气流量比为 5:95 的还原气氛中于 700 °C 灼烧 2 h,制得 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料.引入 Li₂CO₃, Na₂CO₃ 和 K₂CO₃,以此来获得电荷补偿剂 Li⁺, Na⁺ 和 K⁺,观测材料的发光性能随其变化情况.

以美国 XRD6000 型 X 射线衍射(XRD)仪(辐射源为 Cu 靶的 K α ,工作条件为 40 kV,40 mA, $\lambda = 0.15406$ nm)测定样品的物相组成;采用日本岛津公司生产的 RF-540 型荧光分光光度计测量材料的激发与发射光谱;采用 L88C 型彩色亮度计测量材料的发光强度;采用 PR1980B 型亮度仪测量色坐标(CIE),所有测量均在室温条件下进行.

* 河北省自然科学基金(批准号:E2009000209)资助的课题.

[†] E-mail: lipanlai_780616@yahoo.com.cn

3. 结果与讨论

3.1. $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的晶体结构

图 1 为 $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的 XRD 谱, Ce^{3+} 浓度为 1mol%. 所得样品 XRD 衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 81-1808)数据一致, 即样品为纯相的 LiBaBO_3 晶体, 属于单斜晶系, 为 $P2_1/n$ 空间群, 晶格常数 $a = 0.6372 \text{ nm}$, $b = 0.7022 \text{ nm}$, $c = 0.7058 \text{ nm}$.

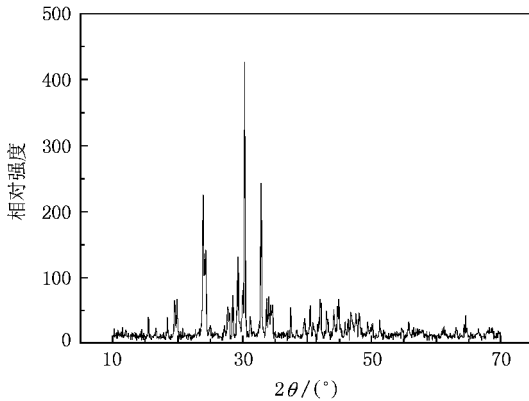


图 1 $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的 XRD 谱

3.2. $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱

$\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的发射光谱如图 2 和图 3 所示, Ce^{3+} 浓度为 1mol%. 其发射光谱呈非对称的单峰特征, 主峰位于 440 nm. 对比前期的研究结果^[2,5]可知, 造成非对称发射的原因可能是 LiBaBO_3 基质材料晶体结构中存在两种 Ba^{2+} 格位, 当 Ce^{3+} 替代 Ba^{2+} 时也会相应地形成两种格位环境, 其产生的两子发射带叠加构成非对称发射的单峰宽带. 依据带状荧光光谱中发射峰对应的公式^[10], 用 Peakfit 软件对发射光谱进行高斯曲线双峰拟合, 得到了半峰全宽为 53 nm、峰值波长为 438 nm, 和半峰全宽为 49 nm、峰值波长为 469 nm 的两个子发射带, 二者叠加组成主峰位于 440 nm 的发射带. 监测 440 nm 发射峰, 所得激发光谱为一主峰位于 370 nm 处的非对称宽带.

3.3. Ce^{3+} 在 LiBaBO_3 中的晶体学格位

依据 van Uitert^[11]给出的 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 在硫化物、氧化物、卤化物及铝酸盐等体系中 5d 激发态带边位置与配位数的关系公式 $E = Q[1 - (V/4)^{1/3}] \times$

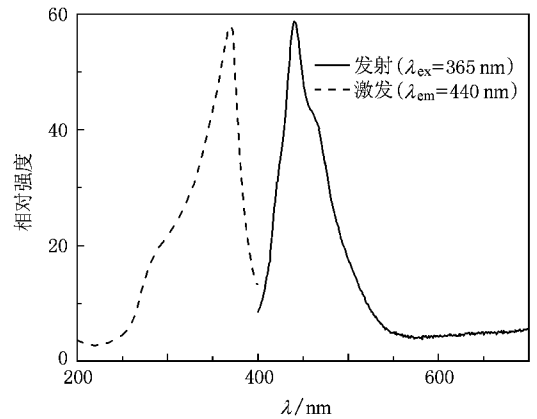


图 2 $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱

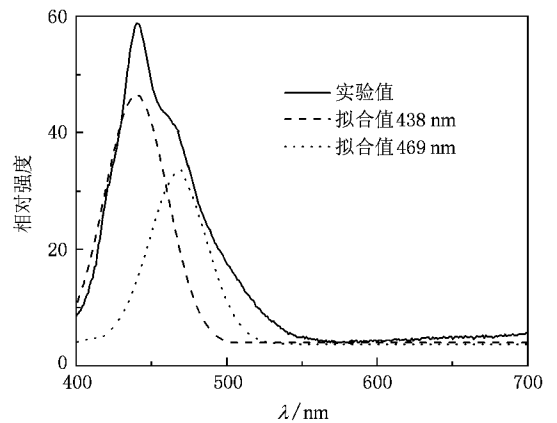


图 3 $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的发射光谱

$10^{-(n \cdot ea \cdot r)^8}$, 结合上述实验结果, 计算 Ce^{3+} 取代 LiBaBO_3 中 Ba^{2+} 时所占晶体学格位. 对于 $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $Q = 50000 \text{ cm}^{-1}$, $V = 3$, $ea = 2.0 \text{ eV}$, 在 LiBaBO_3 中, 八配位的 Ba^{2+} 离子半径 $r = 0.142 \text{ nm}$; 九配位的 Ba^{2+} 离子半径 $r = 0.147 \text{ nm}$, 各量物理意义见文献^[2,5,11]. 将上式取对数, 得 $n = -8 \lg[1 - E/Q(V/4)^{1/3}] / (ea \cdot r)$, 代入相应数据, 计算得 Ce^{3+} 替代 Ba^{2+} 时产生的 438 和 469 nm 发射对应的配位数分别为 $n = 8.54 \approx 9$ 和 $n = 7.50 \approx 8$, 即 438 nm 的发射带源于九配位 Ce^{3+} 中心发射, 而 469 nm 发射带与处于八配位的 Ce^{3+} 中心有关. 依据结构化学中正、负离子半径比与配位多面体的关系^[12], 可知八配位和九配位对 Ce^{3+} 都是允许的.

3.4. Ce^{3+} 浓度对 $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料发光强度的影响

在 0.25mol%—6mol% 范围内改变 Ce^{3+} 浓度, 研究其对 $\text{LiBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料发光强度的影响, 结果如

图 4 所示.由图 4 可见 随 Ce^{3+} 浓度的增大,发光强度先增大后减小, Ce^{3+} 浓度为 3mol% 时,强度最大,即存在浓度猝灭效应.根据 Dexter 理论^[13]给出的发光强度 I 与摩尔浓度 x 的关系公式 $I/x \propto (\beta x^{\theta/3})^{-1}$ 或 $\lg(I/x) = c - (\theta/3)\lg x$ 结合前期研究结果^[8,9,14],认为 Ce^{3+} 发射的自身浓度猝灭机理应为电多极相互作用.图 5 是通过测定 Ce^{3+} 浓度大于 3mol% 时 $LiBaBO_3 :Ce^{3+}$ 材料的发光强度 I 所做的 $\lg(I/x)\lg x$ 关系曲线.由图 5 中直线的斜率可得 $\theta = 5.9 \approx 6$,说明 Ce^{3+} 发射的自身浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用.

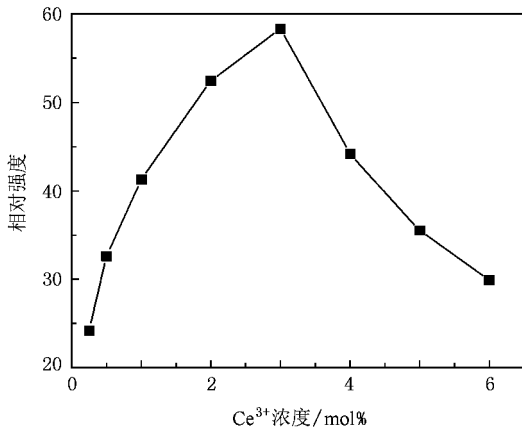


图 4 Ce^{3+} 浓度对 $LiBaBO_3 :Ce^{3+}$ 材料发光强度的影响

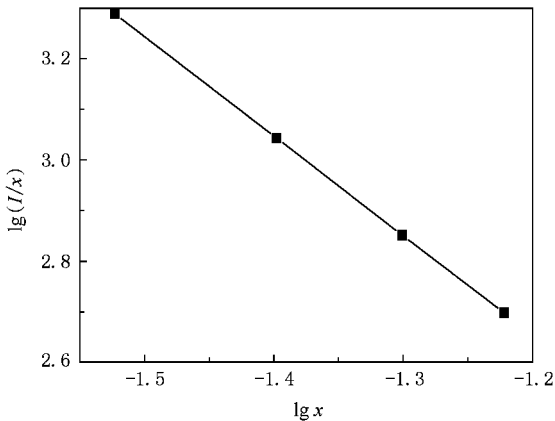


图 5 $\lg(I/x)\lg x$ 关系曲线

3.5. Li^+ , Na^+ 和 K^+ 对 $LiBaBO_3 :Ce^{3+}$ 材料发射光谱的影响

对于 $LiBaBO_3 :Ce^{3+}$ 材料, Ce^{3+} 取代基质中的 Ba^{2+} 在 Ce^{3+} 处正一个电荷过剩,电荷失配.若引入

Li^+ 则 Li^+ 取代基质中的 Ba^{2+} 会相应地产生一个负电荷过剩.这两个取代,因正负电荷吸引而靠得很近,形成电荷补偿,在大范围内材料呈中性.此时材料的发射性能可能会发生变化.因此我们引入 Li^+ .观测材料发射光谱的变化情况,所得结果示于图 6. Li^+ 浓度为 0—6mol%, Ce^{3+} 浓度为 3mol%.由此可见 随 Li^+ 浓度的增大, $LiBaBO_3 :Ce^{3+}$ 材料发射强度的变化情况与前期的研究结果相似^[8,9,14],即先增大后减小,发射强度最大处对应的 Li^+ 浓度为 4mol%.发射强度下降的原因因为 Li^+ 掺杂量达到或超过 Ce^{3+} 浓度后,多余的电荷将占据 Ba^{2+} 的位置,产生额外的负电荷,造成强度下降^[15].当引入 Na^+ 或 K^+ 时,获得了类似的实验结果,只是发射强度最大处对应的电荷补偿剂浓度略有不同,对应 Na^+ 和 K^+ 时浓度分别为 4mol% 和 3mol%,其原因在前期的研究工作中已进行了详细分析,即与离子半径有关^[8,9,14].

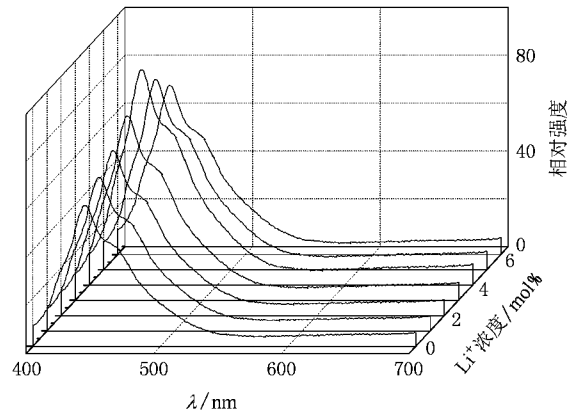


图 6 Li^+ 浓度对 $LiBaBO_3 :Ce^{3+}$ 材料发射光谱的影响

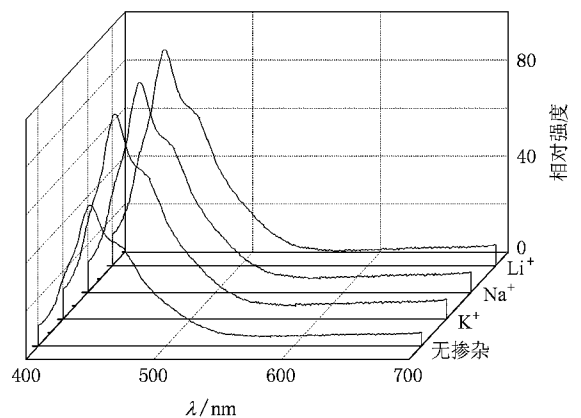


图 7 电荷补偿剂对 $LiBaBO_3 :Ce^{3+}$ 材料发射光谱的影响

3.6. InGaN + LiBaBO₃:Ce³⁺ 的发射光谱

采用 InGaN 管芯(370 nm)激发 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料,其发射光谱如图 8 所示.由 InGaN 管芯激发下的 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料的发射光谱可以看出,其由两个发射峰组成,其中 370 nm 发射峰源于 InGaN 管芯,

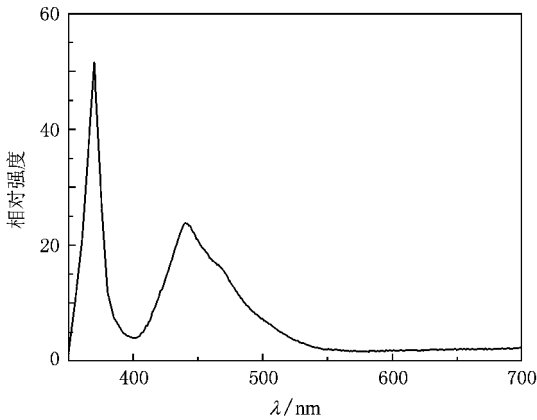


图 8 采用 InGaN 管芯激发 LiBaBO₃:Ce³⁺ 的发射光谱

440 nm 发射对应 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料的主发射峰.两个发射带组合后呈现一个很好的蓝白光发射,色坐标为($x = 0.291$, $y = 0.297$).因此, LiCaBO₃:Ce³⁺ 材料是一种很好的白光 LED 用发光材料.

4. 结 论

采用固相法制备了 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料,其发射光谱主峰为 440 nm,监测 440 nm 发射峰时所得激发光谱主峰为 370 nm.利用 van Uitert 公式计算得出, 438 和 469 nm 发射分别归属于九配位和八配位的 Ce³⁺ 发射.研究发现,随 Ce³⁺ 浓度的增大发光强度呈现先增大后减小的趋势, Ce³⁺ 浓度为 3mol% 时强度最大,其浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用.加入 Li⁺, Na⁺ 或 K⁺ 均能增强 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料的发射强度.利用 InGaN 管芯(370 nm)激发 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料,测得色坐标为($x = 0.291$, $y = 0.297$),呈现蓝白光发射.

- [1] Kim J S , Jeon P E , Park Y H , Choi J C , Park H L , Kim G C , Kim T W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3696
- [2] Li P L , Yang Z P , Wang Z J , Guo Q L , Li X 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 974
- [3] Nakamura S , Fasol G 1996 *The Blue Laser Diode* (Berlin :Springer) p1
- [4] Qi F X , Wang H B , Zhu X Z 2005 *J. Rare Earths* **23** 397
- [5] Yang Z P , Liu Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]
- [6] Park J K , Kim C H , Park S H , Park H D , Choi S Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1647
- [7] Kim J S , Jeon P E , Choi J C , Park H L , Mho S I , Kim G C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2931
- [8] Wang Z J , Li P L , Wang G , Yang Z P , Guo Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军、李盼来、王刚、杨志平、郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [9] Li P L , Yang Z P , Wang Z J , Xiong Z J , Guo Q L 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 179 (in Chinese) [李盼来、杨志平、王志军、熊志军、郭庆林 2008 物理化学学报 **24** 179]
- [10] Huang Z P , Jing X P , Yu H 1986 *Chem. J. Chin. Univ.* **7** 759 (in Chinese) [黄竹坡、荆西平、余红 1986 高等学校化学学报 **7** 759]
- [11] van Uitert L G 1984 *J. Lumin.* **29** 1
- [12] Xu W L , Liu X R 1993 *J. Rare Earths* **11** 116 (in Chinese) [许武亮、刘行仁 1993 中国稀土学报 **11** 116]
- [13] Dexter D L 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063
- [14] Li P L , Yang Z P , Wang Z J , Guo Q L 2008 *Chem. J. Chin. Univ.* **29** 457 (in Chinese) [李盼来、杨志平、王志军、郭庆林 2008 高等学校化学学报 **29** 457]
- [15] Tian L H , Mho S I 2003 *Solid State Commun.* **125** 647

Luminescence characteristics and crystallographic sites of Ce^{3+} in LiBaBO_3 *

Li Pan-Lai[†] Wang Zhi-Jun Wang Ying Yang Zhi-Ping Guo Qing-Lin Li Xu Yang Yan-Min Fu Guang-Sheng

(College of Physics Science and Technology ,Hebei University ,Baoding 071002 ,China)

(Received 18 November 2008 ; revised manuscript received 5 January 2009)

Abstract

$\text{LiBaBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ phosphor was prepared by solid-state method ,and its luminescence characteristics were investigated. $\text{LiBaBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ phosphor shows one asymmetrical band at 440 nm. Monitored at 440 nm ,the excitation spectrum has a broad band at 370 nm. The crystallographic sites of Ce^{3+} in LiBaBO_3 were calculated by van Uitert formula ,the results show that the emission band centered at 438 nm originates from the Ce^{3+} center of the nine compounds ,and at 469 nm originates from the Ce^{3+} center of the eight compounds. The effect of Ce^{3+} concentration on luminescent intensity of $\text{LiBaBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ phosphor was investigated ,the result shows that the luminescent intensity firstly increases with increasing Ce^{3+} concentration ,and reaches the maximal value at 3mol% Ce^{3+} , then decreases. The concentration quenching mechanism is the dipole-dipole interaction by Dexter theory. Under the condition of doping charge compensator Li^+ , Na^+ or K^+ ,the emission intensity of $\text{LiBaBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ was all heightened. The relative emission spectrum of the InGaN-based $\text{LiBaBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ light emitting diode(LED) was investigated , and the CIE chromaticity of InGaN-based $\text{LiBaBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ LED is ($x = 0.291$, $y = 0.297$) ,and shows the blue white emission.

Keywords : white light emitting diode , $\text{LiBaBO}_3 : \text{Ce}^{3+}$, crystallographic sites , luminescence characteristics

PACC : 7855 , 7840 , 7630K

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China(Grant No. E2009000209).

[†] E-mail : lipanlai_780616@yahoo.com.cn