

白光 LED 用 $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 材料发光特性研究*

王志军† 李盼来 王 颖 杨志平 郭庆林

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2008 年 6 月 22 日收到, 2008 年 8 月 7 日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 绿色发光材料, 测量了 Eu^{2+} 浓度为 1 mol% 时样品的激发与发射光谱, 其发射光谱为双峰宽谱, 主峰分别为 482 和 507 nm, 与理论计算值符合很好; 监测 482 nm 发射峰时, 对应激发光谱的峰值为 287 和 365 nm, 监测 507 nm 发射峰时, 对应的激发峰为 365 和 405 nm. 研究了 Eu^{2+} 浓度对材料发射光谱的影响, 结果显示, 随 Eu^{2+} 浓度的增大, 蓝、绿发射峰均发生了红移, 当 Eu^{2+} 浓度大于 3 mol% 时, 蓝色发射峰消失, 只有绿色发射峰存在. 测量了 $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 材料发光强度随 Eu^{2+} 浓度的变化情况, 结果显示随 Eu^{2+} 浓度的增大发光强度呈现先增大后减小的趋势, 在 Eu^{2+} 浓度为 3 mol% 时到达峰值, 根据 Dexter 理论, 其浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用.

关键词: 白光 LED, $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$, 发光特性

PACC: 7855

1. 引 言

近年来, 白光 LED 作为新一代节能光源, 引起了人们的普遍关注^[1-3]. 目前, 可实现产业化的是光转换型白光 LED, 如: 日本日亚化学公司用蓝光 GaN 管芯抽运 YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉, 研发出了白光 LED^[4]. 但是, 这种 LED 器件的发光颜色受驱动电压和荧光粉涂层厚度的影响较大, 色彩还原性差. 为解决上述问题, 人们试图采用近紫外-紫外光(370—410 nm) LED 芯片来激发荧光粉, 这类荧光粉可以被紫外光有效地激发而发射蓝、绿和红色的三基色光, 组合得到所需白光, 由于人眼对 350—410 nm 波段不敏感, 这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定, 因此是一种很好的白光 LED 实现途径. 目前, 人们在三基色荧光粉方面已做了一些探索, 如: 杨志平等^[5]制备了 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉, 材料的激发与发射光谱显示其符合紫外激发下白光 LED 的需要; Lim 等^[6]制备了 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 绿色发光材料, 研究了其发光性能; 李盼来等^[7]以 Eu^{3+} 作为激活剂, 制备了红色荧光粉, 研究了其性能. 本工作试图通过 Eu^{2+} 激活 LiBaBO_3 基质, 获得用于白光 LED 的绿色

荧光粉, 研究其发光性能, 为白光 LED 的发展提供帮助.

2. 实 验

采用高温固相法制备 $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 材料. 原料有 BaCO_3 (99.9%), Li_2CO_3 (99.9%), H_3BO_3 (99.9%) 和 Eu_2O_3 (99.9%). 按所设计的化学计量比, 称取以上原料, 在玛瑙研钵中混合均匀并充分研磨, 装入刚玉坩埚, 在还原气氛 5:95(H_2/N_2) 中于 700 °C 灼烧 2 h, 制得 $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 材料. 采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪(辐射源为 Cu 靶的 $K\alpha$, 工作条件为 40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.5406$ nm) 分析样品的物相组成; 日本岛津 RF-540 紫外分光光度计测量材料的激发与发射光谱; J88C 彩色亮度计测量材料的发光强度.

3. 结果与讨论

3.1. $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 材料的晶体结构

图 1 为 $\text{LiBaBO}_3:\text{Eu}^{2+}$ 材料 X 射线衍射图(XRD), Eu^{2+} 浓度为 1 mol%. 对比可知其衍射峰数

* 河北省科学技术发展基金(批准号 51215103b) 和河北大学青年基金(批准号 2006Q06) 资助的课题.

† E-mail: wangzhijunmail@yahoo.com.cn

据与 MolEN/PC^[8]提供的数据一致,表明合成材料为纯相的 LiBaBO₃ 晶体,属于单斜晶系,为 $P21/n$ 空间群,其晶格常数为: $a = 0.6372$ nm, $b = 0.7022$ nm, $c = 0.7058$ nm.

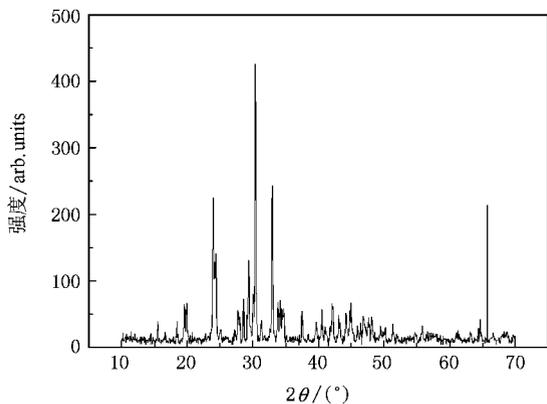


图1 LiBaBO₃:Eu²⁺材料 XRD 图

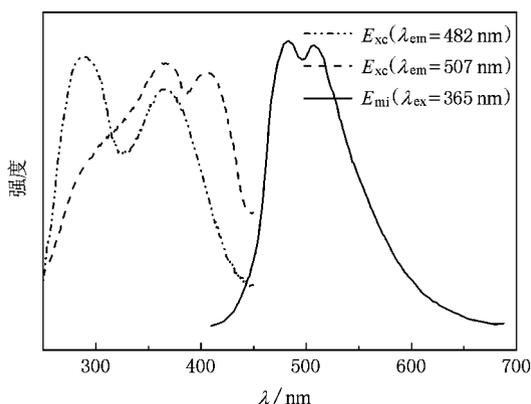


图2 LiBaBO₃:Eu²⁺材料激发与发射光谱

3.2. LiBaBO₃:Eu²⁺材料的激发与发射光谱

根据 van Uitert^[9]给出的 Eu²⁺ 的 5d 激发态带边位置(或 $4f5d \rightarrow ^1S_{7/2}$ 发射高能峰位置)与配位数关系的经验公式

$$E = Q [1 - (V/4)^{1/V} \times 10^{-(n \cdot ea \cdot r)^8}],$$

可以计算出 Eu²⁺ 取代不同格位 Ba²⁺ 时的发射峰,式中 E 为 5d 激发态低能级带边位置(cm^{-1}),或 Eu²⁺ 的 $4f5d \rightarrow ^1S_{7/2}$ 发射峰位置; Q 为自由离子的低 d 带边的能量位置; V 是激活剂离子的化合价; n 为配位数; ea 是形成阴离子的配位原子(团)的电子亲和能(eV); r 是被激活剂离子所取代的阳离子半径(nm). van Uitert^[9]指出, Ba²⁺ 所占配位数 n 多为 8 和 9,取

$Q = 34000 \text{ cm}^{-1}$, $V = 2$, $ea = 1.61 \text{ eV}$, 八配位时 Ba²⁺ 离子半径 r 为 0.142 nm, 九配位时 Ba²⁺ 离子半径为 0.147 nm. 将各值代入上式可得 LiBaBO₃:Eu²⁺ 材料中 Eu²⁺ 发射波长理论值分别为 505 和 477 nm.

以 365 nm 紫外灯作为激发源,常温下测得的 LiBaBO₃:Eu²⁺ 材料的发射光谱如图 2 中实线所示, Eu²⁺ 浓度为 1 mol%. 可以看出,材料的发射光谱为双峰宽带,主发射峰为 482 和 507 nm. 将实验值与通过公式计算的理论值进行比较,结果见表 1. 可以看出,实验值与理论值符合很好,说明在 LiBaBO₃ 中的确存在两种不同的 Ba²⁺ 格位,482 和 507 nm 两发射峰来源于 Eu²⁺ 替代两种不同 Ba²⁺ 格位后的发射.

表1 不同格位上 Eu²⁺ 的发射

| n | ea/eV | r/nm | $\lambda_{\text{emi}}/\text{nm}$ (理论) | $\lambda_{\text{emi}}/\text{nm}$ (实验) |
|-----|----------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 8 | 1.61 | 0.142 | 505 | 507 |
| 9 | 1.61 | 0.147 | 477 | 482 |

监测 482 和 507 nm 两发射峰所得激发光谱如图 2 中虚线所示,可以看出,两激发光谱不同,监测 482 nm 发射峰时,对应激发光谱的峰值为 287 和 365 nm,监测 507 nm 发射峰时,对应的激发峰为 365 和 405 nm. 两发射峰对应激发光谱的不同恰好说明 Eu²⁺ 在 LiBaBO₃ 中的确替代了不同格位的 Ba²⁺,使得材料呈现双峰发射. 由于激发光谱覆盖 250—450 nm,且峰值位于 350—410 nm,这很好地符合近紫外-紫外光(370—410 nm)LED 芯片的发射. 因此, LiBaBO₃:Eu²⁺ 材料是一种很好的适用于白光 LED 的绿基色荧光粉.

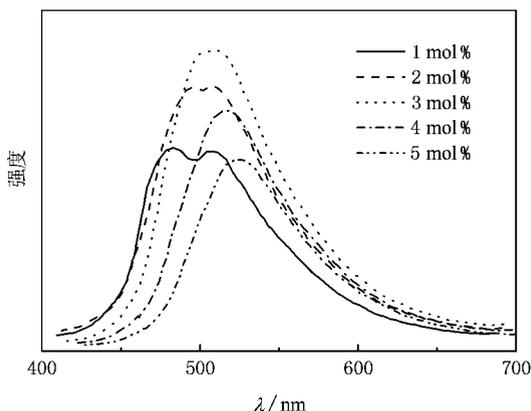


图3 LiBaBO₃:Eu²⁺材料发射光谱随 Eu²⁺ 浓度的变化

3.3. Eu²⁺ 浓度对 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料发射光谱的影响

图 3 是 Eu²⁺ 浓度分别为 1 2 3 4 和 5 mol% 时, LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料的发射光谱. 可以看出, 当 Eu²⁺ 浓度较小时, LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料的发射光谱为双峰宽带, 但是, 随 Eu²⁺ 浓度的增大, 蓝色发射峰在逐渐减小, 且发生红移; 当 Eu²⁺ 浓度大于 3 mol% 时, 蓝峰基本消失, 而绿色发射峰虽发生了红移, 但始终存在. 分析认为, 其原因可能是随 Eu²⁺ 浓度的逐渐增大, 两种发光中心的数量发生了较大的变化, 造成占据八配位上的 Eu²⁺ 的几率变大, 即绿色发光中心的发射占据了主体, 使 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料的发射光谱呈现单一绿色发射峰的宽带.

3.4. Eu²⁺ 浓度对 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料发光强度的影响

图 4 为 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料发光强度随 Eu²⁺ 浓度的变化情况, 可以看出, 随 Eu²⁺ 浓度的增大, LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料发光强度呈现出先增大后减小的趋势, 当 Eu²⁺ 浓度为 3 mol% 时, 发光强度最大, 即存在浓度猝灭效应. 根据 Dexter 理论^[10], 非导电性无机材料中激活剂离子的浓度猝灭机理属于电多极相互作用, 当激活剂离子浓度 x 足够大时, 材料的发光强度 I 与浓度 x 的关系可表示为

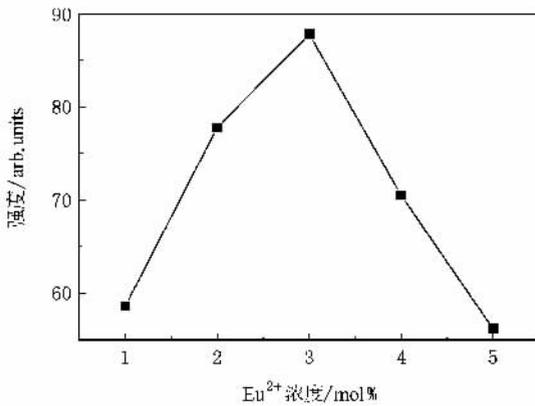


图 4 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料发光强度随 Eu²⁺ 浓度的变化

$$I/x \propto (\beta x^{\theta/3})^{-1},$$

或

$$\lg(I/x) = c - (\theta/3) \lg x,$$

式中 β 为常数, $\theta = 6, 8, 10$ 时, 分别代表电偶极-偶极、电偶极-四极、电四极-四极相互作用. 通过测定 Eu²⁺ 浓度大于 3 mol% 时, 各浓度下 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料的发光强度 I , 描绘 $\lg(I/x) - \lg x$ 的关系曲线, 如图 5 所示. 由图中直线部分的斜率求得 $\theta = 5.65 \approx 6$, 说明 Eu²⁺ 浓度猝灭的机理为电偶极-偶极相互作用.

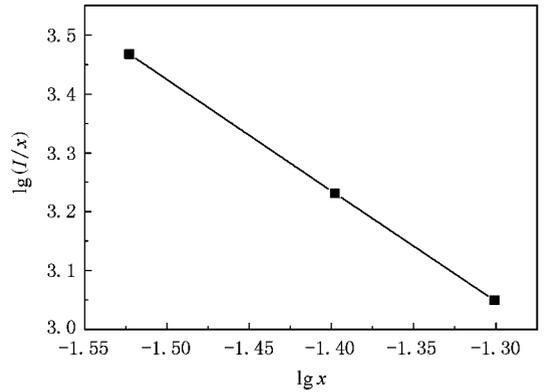


图 5 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系

4. 结 论

采用高温固相法制备了 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 绿色发光材料. 测得 Eu²⁺ 浓度为 1 mol% 时材料的发射光谱为双峰宽带, 主峰分别为 482 和 507 nm, 监测 482 nm 发射峰时, 对应激发光谱的峰值为 287 和 365 nm, 监测 507 nm 发射峰时, 对应的激发峰为 365 和 405 nm. 研究发现随 Eu²⁺ 浓度的增大, LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料的蓝、绿发射峰均发生了红移, 当 Eu²⁺ 浓度大于 3 mol% 时, 蓝色发射峰消失. 测得 LiBaBO₃ :Eu²⁺ 材料发光强度随 Eu²⁺ 浓度的增大呈现先增大后减小的趋势, 在 Eu²⁺ 浓度为 3 mol% 时到达峰值, 根据 Dexter 理论, 其浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用.

[1] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, Guo Q L 2008 *Chin. Phys. B* 17 1907

[2] Park J K, Lim M A, Kim C H, Park H D, Park J T, Choi S Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* 82 683

- [3] Li P L , Yang Z P , Wang Z J , Guo Q L 2008 *Mater. Lett.* **62** 1455
- [4] Nakamura S , Fasol G 1997 *The Blue Laser Diode* (Berlin : Springer-Verlag)
- [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] Lim M I , Park J K , Kim C H , Park H D 2003 *J. Mater. Sci. Lett.* **22** 1351
- [7] Li P L , Yang Z P , Wang Z J , Guo Q L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1907
- [8] Cheng W D , Zhang H , Lin Q S , Zheng F K , Chen J T 2001 *Chem. Mater.* **13** 1841
- [9] van Uitert L G 1984 *J. Lumin.* **29** 1
- [10] Dexter D L , Schulman J H 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063

Luminescence characteristics of $\text{LiBaBO}_3 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LED *

Wang Zhi-Jun[†] Li Pan-Lai Wang Ying Yang Zhi-Ping Guo Qing-Lin

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

(Received 22 June 2008 ; revised manuscript received 7 August 2008)

Abstract

The $\text{LiBaBO}_3 : \text{Eu}^{2+}$ green phosphor was synthesized by high temperature solid-state method. With the Eu^{2+} doping of 1 mol% , the emission and excitation spectra of $\text{LiBaBO}_3 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor were measured. The emission spectrum shows two peaks at 482 and 507 nm , which are in good agreement with the theoretical values. The excitation spectrum for 482 nm emission has two excitation peaks at 287 and 365 nm , and for 507 nm excitation emission at 365 and 405 nm. The effect of Eu^{2+} concentration on the emission spectrum of $\text{LiBaBO}_3 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor was investigated. The results show that red shift takes place in the blue and green emission spectra with increasing Eu^{2+} concentration , and the blue emission disappears at 3 mol% Eu^{2+} . However , the green emission always exists. The dependence of luminescent intensity of $\text{LiBaBO}_3 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor on the Eu^{2+} concentration was studied , and the results show that the luminescent intensity firstly increases with the increasing Eu^{2+} concentration , then decreases , and reaches the maximal value at 3 mol% Eu^{2+} . According to the Dexter theory , the concentration quenching mechanism is the d-d interaction.

Keywords : white LED , $\text{LiBaBO}_3 : \text{Eu}^{2+}$, luminescence characteristics

PACC : 7855

* Project supported by the Hebei Provincial Technology Development Foundation (Grant No.51215103b) and the Science Foundation for Young Scholars of Hebei University , China (Grant No.2006Q06)

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