

Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺:一种白光 LED 用绿色荧光粉*

李盼来[†] 王志军 杨志平 郭庆林[‡]

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2010 年 7 月 1 日收到; 2010 年 7 月 29 日收到修改稿)

采用高温固相法合成了 Ba₃Tb(BO₃)₃ 和 Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ 两种绿色荧光粉, 并研究了材料的发光性质. Ba₃Tb(BO₃)₃ 材料呈多峰发射, 发射峰位于 439, 493, 547, 589 和 629 nm, 分别对应 Tb³⁺ 的 ⁵D₃→⁷F₄ 和 ⁵D₄→⁷F_{J=6,5,4,3} 跃迁发射, 主峰为 547 nm; 监测 547 nm 发射峰, 所得激发光谱由 4f⁷5d¹ 宽带吸收(200—330 nm) 和 4f-4f 电子吸收(330—400 nm) 组成, 主峰为 380 nm. 以 Ce³⁺ 激活 Ba₃Tb(BO₃)₃, 所得 Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ 与 Ba₃Tb(BO₃)₃ 材料的发射光谱分布相同, 但发射强度明显增强, 说明 Ce³⁺ 对 Tb³⁺ 产生了很好的敏化作用; 监测 547 nm 最强发射峰, 所得激发光谱为宽带, 主峰位于 360 nm. 改变 H₃BO₃ 量, Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ 材料的发射强度随之变化, 当 H₃BO₃ 过量 15 wt% 时, 发射强度最大. 上述研究结果表明 Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ 是一种很好的适于 UV-LED 管芯激发的白光 LED 用绿色荧光粉.

关键词: 白光 LED, Ba₃Tb(BO₃)₃, Ce³⁺, 发光特性

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq, 33.20.Kf

1. 引言

1997 年, 日本日亚化学公司将蓝光 GaN 管芯与 YAG:Ce 黄色荧光粉组合获得了白光 LED^[1], 然而, 该模式构成的白光 LED 缺少红色成分, 造成器件色彩还原性较差. 为解决该问题, 一方面研究者试图寻找合适的红色补光粉^[2]; 另一方面试图采用新的白光 LED 合成方式, 如采用紫外-近紫外(350—410 nm) 芯片激发红、绿和蓝三基色荧光粉或单基质白色发光荧光粉, 合成白光 LED^[3-8]. 对于紫外-近紫外芯片激发三基色荧光粉的白光发射装置, 其中绿色荧光粉的发光效率对总的光通量影响很大, 因此探索不同体系的绿色荧光粉具有重要的实际意义.

Tb³⁺ 的发射多源于 ⁵D₄→⁷F_J 跃迁, 主要处于绿色光区, 选择 Tb³⁺ 作为激活剂来合成不同体系的绿色荧光粉一直是人们所感兴趣的课题^[9, 10]. 然而, Tb³⁺ 激发光谱主峰多小于 300 nm, 在近紫外吸收较弱, 因此, 多用于等离子体显示器和 254 nm 激发的

荧光灯, 而适于紫外-近紫外芯片高效激发的材料, 研究报道很少^[11, 12]. 基于此, 本工作试图以 Ba₃Tb(BO₃)₃ 为基质, 制备高效绿色发光荧光粉, 通过加入 Ce³⁺ 来提高材料在近紫外区的吸收, 以获得适于紫外-近紫外芯片激发, 具有绿色发射的 Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ 材料, 为白光 LED 用三基色荧光粉的发展提供帮助.

2. 实验与测量

2.1. 样品制备

将分析纯的 BaCO₃, H₃BO₃ 和纯度均为 99.99% 的 Tb₄O₇, CeO₂ 等原料按化学式 Ba₃Tb_{1-x}Ce_x(BO₃)₃ (x 为加入 Ce 的摩尔浓度) 所规定的计量比进行称量, 将原料在玛瑙研钵中充分研磨使之混匀, 而后放入刚玉坩埚, 为防止样品结块, 实验采用逐步升温, 多次焙烧的方式制备材料. 首先, 将原料于 400 °C 初烧 2 h, 冷却后研磨, 再于 750 °C 焙烧

* 国家自然科学基金(批准号:50902042), 河北省自然科学基金(批准号:E2009000209, E2010000283) 和河北省教育厅基金(批准号:2009313) 资助的课题.

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

[‡] 通讯联系人. E-mail: lipanlai@sohu.com

3 h, 冷却后研磨, 最后于 1150 °C 焙烧 4 h 制得 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 和 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 两类绿色发光材料. 实验中制备 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料时, 需在 5:95 (H_2/N_2) 还原条件下进行.

2.2. 样品测量

采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$, 40 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15406$ nm) 测定样品的粉末衍射图. 采用日本岛津 RF540 荧光分光光度计测量材料的激发与发射光谱 (激发源为 150 W 氙灯). 所有测量均在室温下进行.

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 的晶体结构

图 1 为 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 的 X 射线粉末衍射图 (XRD), Ce^{3+} 浓度为 2 摩尔分数. 对比标准粉末衍射卡片, 得知其衍射峰值数据与 JCPDS#51-1848 一致, 表明其是纯相的 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 晶体, 晶体结构未受 Ce^{3+} 的影响. $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 属于三角晶系, 为 $R\bar{3}(148)$ 空间群, 晶格常数 $a = b = 1.30524$ nm, $c = 0.954$ nm, $\alpha = \beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 120.0^\circ$.

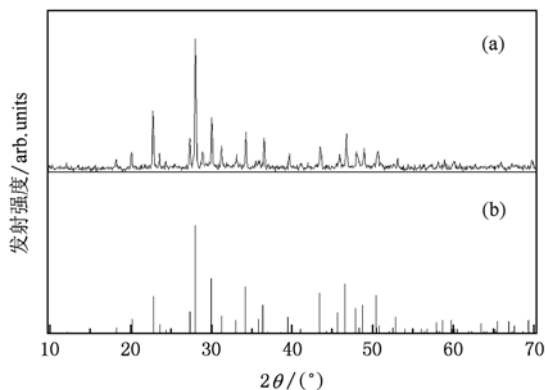


图 1 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的 XRD 图 (a) $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$; (b) $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ (JCPDS#51-1848)

3.2. $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 材料的激发与发射光谱

图 2 为 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 的激发与发射光谱图. 可见, 在 380 nm 近紫外光激发下, $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 在红、绿和蓝区域均有发射. 蓝色区域的 439 nm 发射峰源于 Tb^{3+} 的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁, 而 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 和 $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ 的

交叉弛豫使该发射相对较弱且易于猝灭. 处于绿 (蓝绿) 和红 (橙红) 色区域的 493, 547, 589 和 629 nm 发射源于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=6,5,4,3}$ 跃迁, 属于 f—f 跃迁发射. 由于 Tb^{3+} 内层 4f 电子受到 $5s^25p^6$ 外层电子的屏蔽作用, 4f 电子跃迁发射实质是稀土离子自身的独特行为, 与发光中心所处的晶体场环境关系不大, 547 nm 发射最强, 材料整体呈绿色发射. $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁引起的 547 nm 发射分裂成两个相邻部分, 系配位场对 Tb^{3+} 的微扰导致 Stark 分裂所致^[13]. 监测 547 nm 发射, 所得激发光谱由相对较弱的 $4f^7 \rightarrow 5d^1$ 宽带吸收 (200—330 nm) 和较强的 $4f \rightarrow 4f$ 电子跃迁吸收 (330—400 nm) 两部分构成. 其中以 380 nm 处的激发峰最强^[13]. 由材料的激发与发射光谱可知, $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 能很好地吸收近紫外光, 发射出绿光.

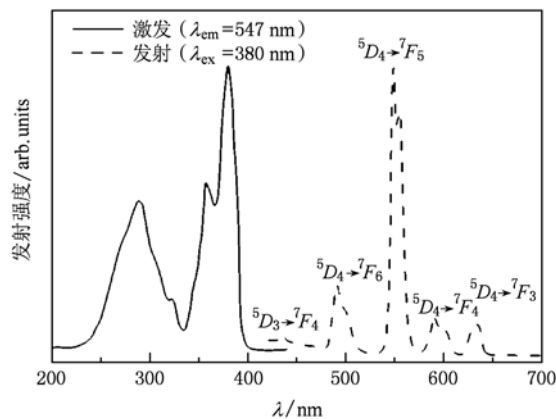


图 2 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 材料的激发与发射光谱

3.3. $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱

图 3 为 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 和 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱图, Ce^{3+} 浓度为 2 摩尔分数. 相比于 380 nm 近紫外光激发下的 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 材料的发射光谱, 以 360 nm 近紫外光作为激发源, 所得 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的发射光谱分布并未发生变化, 没有出现 Ce^{3+} 的发射带, 但发射强度明显得到了增强, 说明 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 有很好的敏化作用, 可以为 Tb^{3+} 提供所需能量而不影响其发射光谱分布. 监测 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 的 547 nm 发射主峰, 所得激发光谱为一宽带, 相比于 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 材料的激发光谱, 主激发峰发生了明显的蓝移, 主峰位于 360 nm, 且在 300—400 nm 间具有更宽的谱宽, 说明材料在近紫外区的吸收得到了明显地增强. 可见,

$\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 是一种很好的适于 UV-LED 管芯激发,具有绿光发射的荧光粉.

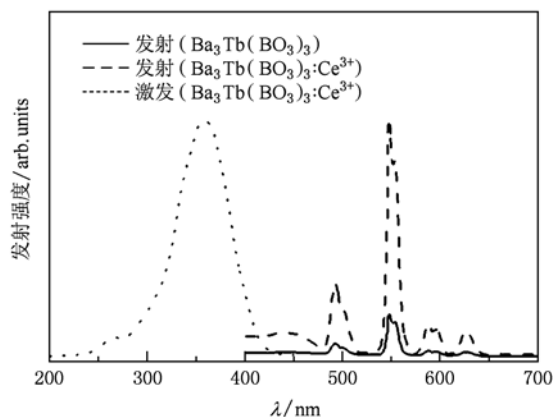


图3 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 和 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱

3.4. $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 中 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的敏化作用

图3中两种材料的发射光谱说明 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 有很强的敏化作用,可以利用 Ce^{3+} , Tb^{3+} 的能级结构来对其进行解释,其能级结构见图4. 当 Tb^{3+} , Ce^{3+} 共激活一基质时, Ce^{3+} 离子被激发后,可从基态 $^2F_{7/2}$ 能级跃迁到 $5d$ 能带的高能态,经弛豫过程,到达 $5d$ 能带的低能态. 此时,一部分激发能用于到基态 $^2F_{7/2}$ 的跃迁,产生较弱的双发射峰;同时,由于该能态与 Tb^{3+} 的 5D_3 和 5D_4 能级接近,因此,另一部分激发能可通过弛豫失去部分能量后直接无辐射共振传递到 Tb^{3+} 的 5D_3 和 5D_4 能级; Tb^{3+} 的 5D_3 有两种跃迁,一是由 5D_3 直接跃迁到基态,另一个是由 5D_3 弛豫到 5D_4 ,由 5D_4 能级跃迁到 7F_J 能级,从而产生 Tb^{3+} 的特征发射^[14],表现为绿色发射. 在 Ce^{3+} 提供了能量后, Tb^{3+} 的这些特征发射会得到明显的增强,此即 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 发射强度明显强于 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ 的原因.

3.5. Ce^{3+} 浓度对 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料发射强度的影响

改变 Ce^{3+} 掺杂浓度,合成了 $\text{Ba}_3\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{BO}_3)_3$ 系列样品(x 为 Ce^{3+} 的摩尔浓度,从0到15摩尔分数),并在相同的测试条件下,测定了 $\text{Ba}_3\text{Tb}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{BO}_3)_3$ 材料的439和547 nm两发射峰的强度,结果如图5所示. 图中显示,随着 Ce^{3+} 浓度

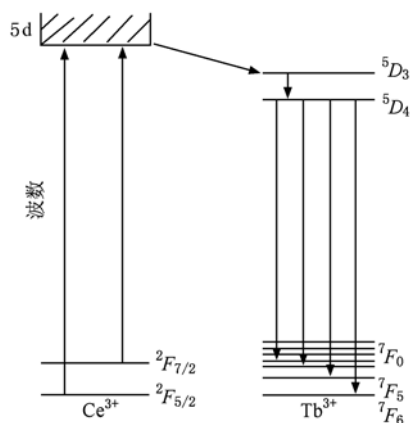


图4 Ce^{3+} , Tb^{3+} 的能级结构及传递过程

的增大,两发射峰强度均增大;当 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的敏化效果达到最佳时,发射强度最大,但两发射峰强度到达最大值所对应的 Ce^{3+} 浓度不同,对应439 nm发射时,浓度为4摩尔分数,对应547 nm发射时,浓度为6摩尔分数;而后,随 Ce^{3+} 浓度的继续增大, Tb^{3+} 的发射强度下降,表明 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递明显减弱.

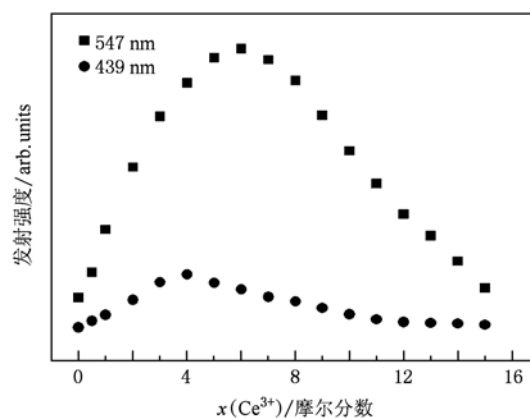


图5 Ce^{3+} 浓度对 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ 材料发射强度的影响

Tb^{3+} 的发射随 Ce^{3+} 浓度的这种变化规律,说明 $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ 的跃迁发射较 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 更容易产生猝灭现象. 由于 Ce^{3+} 的 $5d$ 能带的低能态与 Tb^{3+} 的 5D_3 和 5D_4 能级间存在无辐射共振能量传递,因此,这种 Tb^{3+} 发射随 Ce^{3+} 浓度变化的猝灭现象可直接转化为 Tb^{3+} 的浓度变化特征来解释^[15]:

1) 能级交叉弛豫会使大部分能量以热振动形式消耗. 由于 Tb^{3+} 的 5D_3 与 5D_4 能级间的能量差和基态的 7F_6 与 7F_0 的能级差接近,当 Tb^{3+} 掺杂量较大

时,离子间的交互作用增强,此时,可能出现的 $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ 与 $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ 或者 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 与 $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ 交叉弛豫现象,会造成能量大部分以热振动形式消耗掉,而非产生发光. 2) 可跃迁的电子数量减少,即荧光中心离子数量减少. 当激活剂离子掺杂量过高时,两个或多个激活剂离子可能会共处于同一晶胞,此时,晶胞内部的对称性改变,造成发光强度下降;此外,掺杂单一激活剂时,激活剂离子都具有形变趋势,且有相同的形变能力,它们之间的相互作用产生同离子互斥作用,使各自的形变程度都被削弱,进而导致发光效率降低. 3) $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ 的跃迁发射比 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的具有更低的猝灭浓度,这是因为 Tb^{3+} 掺杂量增大时, $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 的弛豫现象增强,致使 5D_3 能级上的电子数目减少,导致 $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁几率降低,结果是最低的 Tb^{3+} 掺杂,即引起了浓度猝灭现象.

3. 6. H_3BO_3 用量对 $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 材料发射强度的影响

通常,高温灼烧下 H_3BO_3 烧损严重,故合成 $Ba_3Tb(BO_3)_3$ 及 $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 材料时,多采用 H_3BO_3 过量的配比方式. 过量的 H_3BO_3 不仅可以保证反应过程中硼按化学计量比参加反应,还可起到助熔剂的作用,从而降低焙烧温度,提高材料发射强度. 为了确定 H_3BO_3 的最佳用量,实验中改变 H_3BO_3 用量,在相同的烧结温度下,制备了多组 $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 样品,并测量了样品的发射强度,以期获得最佳的 H_3BO_3 用量,结果如图6所示. 图中显示,随 H_3BO_3 用量的增大,材料的发射强度表现出先增大后减小的趋势, H_3BO_3 过量15 wt%时,强度最大. 同时,实验结果显示,随着 H_3BO_3 过

量程度的增加,不仅材料的发射强度下降,而且,所得样品的硬度逐渐增加,当过量到20 wt%时,材料硬度已不宜应用,此时,应适当的降低合成温度,才能获得高亮度的 $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 绿色荧光材料.

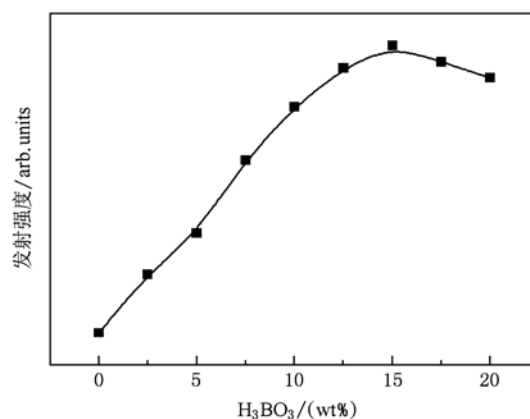


图6 H_3BO_3 用量对 $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 材料发射强度的影响

4. 结 论

采用高温固相法合成了 $Ba_3Tb(BO_3)_3$ 和 $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 材料. 研究结果显示,两种材料均能被近紫外光激发,发射绿色光. 相较于 $Ba_3Tb(BO_3)_3$, $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 发射强度更大,同时, Ce^{3+} 的掺入不仅没有影响材料的发射光谱分布,而且拓宽了材料在近紫外区的吸收区域,提高了材料的近紫外吸收性能. 此外,研究发现,改变 Ce^{3+} 掺杂浓度或 H_3BO_3 用量,可控制材料的发射强度. 可见, $Ba_3Tb(BO_3)_3:Ce^{3+}$ 是一种很好的适于UV-LED管芯激发的白光LED用绿色荧光粉.

[1] Nakamura S, Fasol G 1996 *The Blue Laser Diode* (Springer Berlin) p1
 [2] Setlur A A, Heward W J, Gao Y, Srivastava, A M, Chandran R G, Shankar M V 2006 *Chemical Materials* **18** 3314
 [3] Kuo C H, Sheu J K, Chang S J, Su Y K, Wu L W, Tsai J M, Liu C H, Wu P K 2003 *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **42** 2284
 [4] Wang Z J, Li P L, Wang Y, Yang Z P, Guo Q L 2009 *Acta Physica Sinica* **58** 1257 (in Chinese) [王志军、李盼来、王颖、杨志平、郭庆林 2009 物理学报 **58** 1257]

[5] Song Y H, Jia G, Yang M, Huang Y J, You H P, Zhang H J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 091902-1
 [6] Li P L, Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L 2010 *Journal of The Electrochemical Society* **157** H504
 [7] Ma M X, Zhu D C, Tu M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5826 (in Chinese) [马明星、朱达川、涂铭旌 2009 物理学报 **58** 5826]
 [8] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰、王利伟、余泉茂、熊志军、徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
 [9] Liao J S, Liu B, Lai H S 2009 *Journal of Luminescence* **129** 668

- [10] Zhang J C, Wang Y H, Zhang Z Y, Xie P, Li H H, Jiang Y P 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1453
- [11] Zhang Z, Wang J, Zhang M, Zhang Q, Su Q 2008 *Appl. Phys. B* **91** 529
- [12] Li P L, Pang L B, Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L, Li X 2009 *Journal of Alloys and Compounds* **478** 813
- [13] Liao J S, Qiu B, Wen H R, Chen J L, You W X 2009 *Materials Research Bulletin* **44** 1863
- [14] Liu X R, Wang X J, Wang Z K 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10633
- [15] Meng Q Y, Chen B J, Xu W, Zhao X X, Yang Y M, Di W H, Wang X J 2009 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **29** 151 (in Chinese) [孟庆裕、陈宝玖、许武、赵晓霞、杨艳民、狄卫华、王晓君 2009 光谱学与光谱分析 **29** 151]

Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺: a green emitting phosphor for white LED*

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

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

(Received 1 July 2010; revised manuscript received 29 July 2010)

Abstract

Two green emitting phosphors, Ba₃Tb(BO₃)₃ and Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺, are synthesized by the high temperature solid-state method, and their luminescent characteristics are investigated. Ba₃Tb(BO₃)₃ phosphor shows several emission peaks located at 439, 493, 547, 589 and 629 nm separately. The emission peaks correspond to the ⁵D₃→⁷F₄ and ⁵D₄→⁷F_{J=6, 5, 4, 3} transitions of Tb³⁺, respectively, and the maximal peak is 547 nm. For the 547 nm emission, the excitation spectrum consists of several bands, and the maximal peak is located at 380 nm. The Ce³⁺-activated Ba₃Tb(BO₃)₃ phosphor is studied, and the result shows that the emission spectrum distribution of Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ is the same as that of Ba₃Tb(BO₃)₃ phosphor, however, its emission intensity is higher than that of Ba₃Tb(BO₃)₃, which is attributed to the sensitizing action of Ce³⁺ on Tb³⁺ in Ba₃Tb(BO₃)₃. For the 547 nm emission, the excitation spectrum of Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ presents a broad band, differing from that of Ba₃Tb(BO₃)₃ phosphor. The effect of H₃BO₃ on the emission intensity of Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ phosphor is investigated, and the results show that the emission intensity can reach a maximum for 15 wt% excessive H₃BO₃. All the results show that Ba₃Tb(BO₃)₃:Ce³⁺ is a green emitting phosphor for white LED.

Keywords: white LED, Ba₃Tb(BO₃)₃, Ce³⁺, luminescent characteristics

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq, 33.20.Kf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902042), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. E2009000209, E2010000283) and the Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province, China (Grant No. 2009313).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: lipanlai@sohu.com