

LED 用荧光粉 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)\text{Eu}^{2+}$ 的合成和光谱性质研究

张新民^{1,2}, 吴昊², 苏锵²

1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410004

2. 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 化学与化学工程学院, 广东广州 510275

摘要 采用高温固相法合成了 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)$ 系列硫属化合物掺 Eu^{2+} 荧光粉。XRD 表明荧光粉的组成为单相, 而且体系 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) \sim 0.005 \text{Eu}^{2+}$ 中晶胞参数随着组成的变化呈现良好的线性关系, 遵守韦加定律。漫反射光谱与激发光谱吻合, 说明荧光粉吸收的能量能够有效地激发发光中心而发光, 激发光谱中较低能量区域覆盖了 400~500 nm 的光谱范围, 与蓝光 LED 芯片的发射光匹配。发射光谱呈现的是 Eu^{2+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射带, 当 x 由 0 增加到 1.0 的过程中, 发射峰值波长由 617 nm 逐渐蓝移到 571 nm。不同基质中掺杂的 Eu^{2+} 离子的荧光寿命均为微秒数量级, 与 Eu^{2+} 离子的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁相符合。将荧光粉封装在发蓝色光 ($\lambda = 460 \text{ nm}$) 的 GaN 芯片上制作了 LED 器件, 测量了器件的发光强度、色纯度和色坐标等参数。 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) \sim \text{Eu}^{2+}$ 系列硫属化合物掺铕荧光粉能够有效地被 GaN 芯片发出的蓝色光激发, 发出从橙色到红色的可见光, 是一类较好的 LED 用荧光粉。

关键词 LED; 荧光粉; 铕; 光致发光; 碱土硫属化合物

中图分类号: O612.2; O613.5; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2008)07-1483-05

引言

LED 固态光源被认为是 21 世纪的节能光源, 因为在同样亮度下, 半导体灯耗电仅为普通白炽灯的十分之一, 而寿命却可以延长一百倍。此外, LED 器件是冷光源, 具有光效高、工作电压低、耗电小、体积小、可平面封装、易于开发轻薄型产品、结构坚固且寿命很长等特点。LED 光源本身不含汞、铅等有害物质, 无红外线和紫外线污染, 不会在生产和使用中产生对外界的污染。实现 LED 固态光源的途径之一是利用荧光粉转换法, 即利用蓝光或者紫光 LED 照射一种或多种荧光物质以产生人眼所能感受到的各种颜色光。目前, 开发能被蓝光、紫光及紫外光高效率激发的专用荧光粉成为各国科学家研究的热点^[1-6]。

硫属化合物体系中以 A- A 族化合物为基质掺杂激活离子的荧光体, 常被称作“勒纳荧光体”(Lenard Phosphor), 对这类荧光体已做了深入的研究并且在荧光灯、彩色电视机等方面得到了实际应用。Ghosh 等综述了碱土硫化物的发光性能^[7], 但是由于二元碱土硫属化合物在空气中的稳定性不好, 可以利用在荧光粉的表面包覆一层无机氧化物薄膜的方法来提高荧光粉的稳定性。我们研究小组在这方面也

开展了一些工作^[8]。关于碱土硒化物掺稀土的发光性质, 虽然有一些文献报道, 如 Yamashita 小组研究了 A- A 型化合物掺杂稀土离子的光致发光性质^[9-11], Kageyama 研究了 $\text{SrSe} \sim \text{RE}$ 的发光性能, 认为它们是一种可能用于 TFEL 的荧光材料^[12], 但是将碱土硒化物掺稀土作为一种能用于白光 LED 的荧光粉的研究还比较少见^[13]。本文报道的是 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) \sim \text{Eu}^{2+}$ 的合成、光谱性质和 LED 器件性能。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

合成荧光粉所用的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrCO_3 和 SeO_2 均为分析纯试剂, Eu_2O_3 的纯度为 99.99%, N_2 为高纯氮气, H_2 由北京中惠普分析技术研究所研制的 SPH-500 氢气发生器制备。

1.2 实验过程

SrSe 的制备方法同文献^[14]。 SrS 用 SrCO_3 在 H_2S 气氛中 900℃ 反应数小时制得。按照化学计量比称取原料 SrSe 和 SrS , 在研钵中研磨均匀, 在管式电炉中用高温固相法合成 (1200℃ 保温 2 h, $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 作为保护兼还原气氛), Eu 以 EuF_3 (水热法制备) 形式加入。合成的原料 SrSe , SrS 和荧光粉 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) \sim \text{Eu}^{2+}$ 的物相用 Rigaku D/max 2200 衍射仪

收稿日期: 2007-02-06, 修订日期: 2007-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(20171046)资助

作者简介: 张新民, 1969 年生, 中南林业科技大学材料科学与工程学院副教授 e-mail: zhangxmzsu@yahoo.com.cn

(Cu 靶 40 kV, 30 mA) 检验。漫反射光谱在 Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer 上测定, 激发光谱和发射光谱在 Fluorolog-3 荧光光谱仪上测定, 荧光衰减曲线在 FL S920-Combined Fluorescence Lifetime and Steady State Spectrometer 上测定, 光谱测定均在室温下进行。LED 器件制作和性能测试在佛山国星光电技术有限公司完成。

2 结果与讨论

2.1 荧光粉 $\text{Sr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x) : 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线衍射分析和漫反射光谱

SrS 和 SrSe 晶体都属于立方晶系, 晶胞参数 a 分别为 0.602 0 和 0.623 2 nm。图 1 为不同组成 $\text{Sr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x) : 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线粉末衍射图谱。经过检索可知, 图谱 (1) 和 (6) 的衍射峰与 SrS (卡片号: 65-4281) 和 SrSe (卡片号: 10-0182) 的标准卡片一一对应, 加入少量 Eu^{2+} 离子对晶体结构没有影响; 另外从图 1 可知, 随着基质中 Se 含量的增加, 衍射峰逐渐向小角度方向移动。从衍射数据计算得到的晶胞参数 a 和晶胞体积 V 与体系组成 x 的关系如图 2 所示。

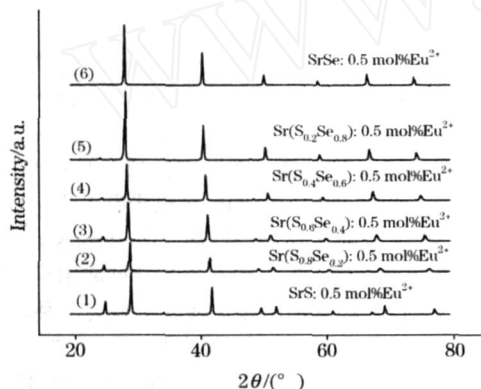


Fig. 1 XRD patterns of phosphors $\text{Sr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x) : 0.005\text{Eu}^{2+}$

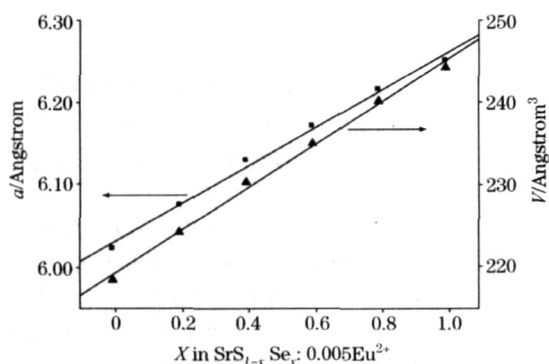


Fig. 2 Dependence of lattice constant a and cell volume V on compositional ratio (x) in $\text{Sr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x) : 0.005\text{Eu}^{2+}$

韦加 (Vegard) 在研究离子晶体固溶体时, 得出了点阵常数 a 与固溶体成分 x 的线性关系^[15]

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)x$$

这里 a_1 和 a_2 分别为溶剂和溶质的点阵常数, 这个关系被称

为“韦加定律”。由图 2 可以看出体系 $\text{Sr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x) : 0.005\text{Eu}^{2+}$ 中晶胞参数随着组成的变化呈现良好的线性关系, 遵守韦加定律, 由此也说明了离子晶体 SrS 和 SrSe 能够形成连续固溶体。

从漫反射光谱可以得到掺杂体系对不同波长的光线的吸收以及基质的能带隙等信息, 我们测量了相关基质和掺杂体系的漫反射光谱, 并且利用 Kubelka-Munk 公式得到了吸收光谱:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = K/S$$

其中 R 为反射率, K 是吸收系数, S 为散射系数。

图 3 是基质 SrSe 和掺 Eu^{2+} 的 SrSe 的漫反射光谱和吸收光谱。从曲线 (c) 可以看到三个明显的吸收带, 比较曲线 (c) 和 (d) 可知, 350 ~ 550 nm 范围的吸收是由于 Eu^{2+} 离子的贡献, 即归属于 Eu^{2+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收。另外在 200 ~ 350 nm 范围的吸收是 SrSe 基质晶格吸收。曲线 (d) 中 SrSe 基质的吸收边非常明显, 根据此吸收边计算得到的 SrSe 的能带隙为 3.71 eV, 比 Kaneko^[16] 的结果 3.81 eV 略小。曲线 (d) 中 A 处箭头所指向的两个“凹陷”部分是由表面反射所引起的激发能量的损失, 对应的是基质晶体中布里渊区 X 点的直接激发跃迁^[17], 我们在室温下就观察到了这些精细结构, 而文献^[17]是在 80 K 的低温下才得到相同的结果。

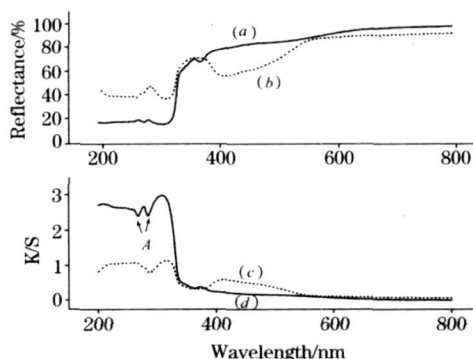


Fig. 3 Diffuse reflection spectra and diffuse absorption spectra of undoped and Eu^{2+} -doped SrSe

(a) - (c): $\text{SrSe} : \text{Eu}^{2+}$; (d): SrSe

2.2 $\text{Sr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x) : 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的光谱性质研究

测定了各种组成荧光粉 $\text{Sr}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x) : 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱, 其中三种典型荧光粉的激发光谱如图 4 所示 (监控波长为各自最大的发射波长)。从图 4 可以看到, 激发光谱主要是由两个相对独立的宽带谱组成, 将图 4 中 (3) 的激发光谱和图 3 (c) 的吸收光谱对比, 二者基本吻合, 也说明了荧光粉吸收的光能够有效地激发 Eu^{2+} 离子而使其发光。位于 400 ~ 550 nm 区间的较低能量的谱带归属于 Eu^{2+} 离子的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收带, 而位于 250 ~ 325 nm 的高能激发谱带是基质晶格的吸收, 高能量区域吸收带与低能量区域吸收带的相对强度随 x 增大而增大, 在激发光谱高能带的左侧监测到了与漫反射光谱吻合的基质的直接激发跃迁。另外, 对于 $\text{SrS} : \text{Eu}^{2+}$, 在两个激发谱带之间还有明显的线状激发线, 可能归属于 Eu^{2+} 离子 $4f^7 (^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^7 (^6I_1)$, $4f^7 (^6P_1)$ 的跃

迁, 因为自由 Eu^{2+} 离子的这种跃迁所对应的波长位于 354 nm 附近^[18]; 而且体系 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)\text{Eu}^{2+}$ 中 S 含量越大时, 会更明显出现 Eu^{2+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁, 其中原因还有待深入研究。由于荧光粉激发光谱中处于较低能量区域的吸收覆盖了 400 ~ 500 nm 的光谱范围, 适合制备 GaN 基发光二极管。

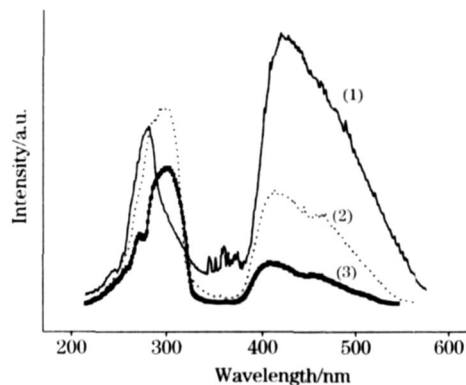


Fig 4 Excitation spectra of $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) 0.005\text{Eu}^{2+}$ with different x

$\text{SrSi}_{1-x}\text{Se}_x 0.005 \text{Eu}^{2+}$: (1): $x=0$, $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$;
(2): $x=0.6$, $\lambda_{\text{em}} = 587 \text{ nm}$; (3): $x=1.0$, $\lambda_{\text{em}} = 571 \text{ nm}$

各种组成荧光粉 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$) 如图 5 所示。当用 425 nm 光线激发时, 发射光谱呈现的是 Eu^{2+} 离子的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射带, 当 x 由 0 增加到 1.0 的过程中, 发射峰值波长由 617 nm 逐渐蓝移到 571 nm, 变化关系见图 5 的插图。一般来说, 稀土离子发射波长的移动可以用电子云膨胀效应和晶体场理论来解释^[19]。在 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)$ 体系中, 由于 Se 的电负性小于 S, 随着 Se 含量的增加, 体系的共价性增加, 电子之间的相互作用减弱, 发射峰应该向长波方向移动, 而实验结果恰好相反。所以在该体系中, Eu^{2+} 离子的发射还受晶体场的影响, Se 含量越大, 配体场越弱, 导致 Eu^{2+} 离子的 $5d$ 能级的晶场劈裂减小, 晶场劈裂变小将使 Eu^{2+} 离子的最低 $4f^6 5d$ 态移向高能, 使发射峰蓝移, 所以在该体系中 Eu^{2+} 离子发射波长主要受晶

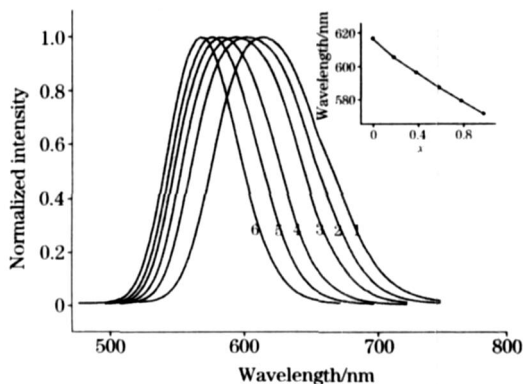


Fig 5 Emission spectra of $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) 0.005\text{Eu}^{2+}$ with different x ($\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$). The inset shows the dependence of peak wavelength on the composition parameter x
 $\text{SrSi}_{1-x}\text{Se}_x 0.005 \text{Eu}^{2+}$: (1): $x=0.0$; (2): $x=0.2$;
(3): $x=0.4$; (4): $x=0.6$; (5): $x=0.8$; (6): $x=1.0$

体场强度控制。另外发射峰的半高宽随 x 值增加呈现逐渐减小的趋势。在碱土金属硫化物系统 $(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)\text{S} \text{Eu}(\text{M}, \text{M}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ 中, 文献报道发射峰峰值变化大多数不是线性变化的^[20], 而是随着组成变化会出现一个最大发射波长, Kasano 等认为在体系 $(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)\text{S} \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 中除了晶体场能够影响 Eu^{2+} 离子的发射波长外, 稀土离子所受的晶格应力也会影响发射峰的移动^[20], 所以出现了发射峰随组成的非线性变化。我们的实验结果还表明, 当用不同波长光 (如 $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$) 激发同一种荧光粉时, 得到的发射光谱相同, 说明了基质吸收的能量能够有效地传递给 Eu^{2+} 离子, 即它们之间存在能量传递。

我们测定了不同组成 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) 0.005\text{Eu}^{2+}$ 的 Eu^{2+} 离子的荧光寿命。实验结果表明, 虽然不同组成荧光粉中 Eu^{2+} 离子的荧光衰减曲线有差异, 但是都可以用双指数方程 $I(t) = I_0 + A\exp(-t/\tau_1) + B\exp(-t/\tau_2)$ 拟合。由表 1 可以看出, 不同组成的 Eu^{2+} 离子的荧光寿命为微秒数量级, 与 Eu^{2+} 离子的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁相符合。

Table 1 Photoluminescence lifetime of Eu^{2+} , after excitation at 425 nm

$\tau/\mu\text{s}$	$\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) 0.005\text{Eu}^{2+}$					
	$x=0$	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.6$	$x=0.8$	$x=1.0$
$\tau_1/\mu\text{s}$	1.04	1.53	1.38	1.32	1.28	1.13
$\tau_2/\mu\text{s}$	13.19	17.66	14.73	14.96	13.82	6.31

2.3 用荧光粉 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) 0.005\text{Eu}^{2+}$ 封装的 LED 性能研究

用所合成的荧光粉 $\text{Sr}(\text{Si}_{0.6}\text{Se}_{0.4}) 0.005\text{Eu}^{2+}$ 封装在发射蓝色光 GaN 芯片 (460 nm) 上制作了发光二极管。发光二极管的发射光谱如图 6 所示, 测量得到的发光二极管发光性能的参数列在表 2 中。

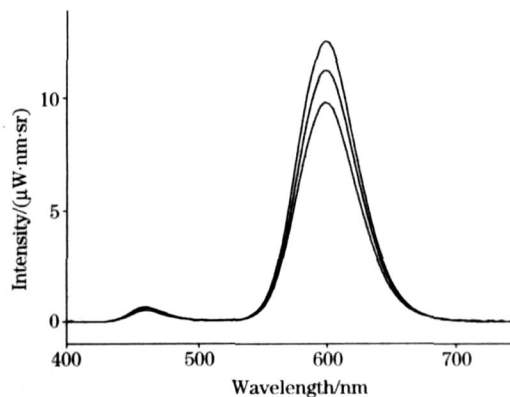


Fig 6 Emission spectra of LED (phosphor $\text{Sr}(\text{Si}_{0.6}\text{Se}_{0.4}) 0.005\text{Eu}^{2+}$ encapsulated on GaN chip which emits 460 nm light)

从图 6 可知, GaN 芯片发出的蓝光几乎全部被荧光粉吸收, 说明荧光粉能够很好地被芯片发出的蓝色光激发, 并发

出红色光,发射光谱的形状和发射峰的位置和图 5 一致,表明荧光粉在封装的过程中组成没有发生变化。从表 2 可知,发光二极管发出的光的色纯度较高,但是发光强度有待提高。将 LED 的色坐标描绘在 CIE 1931 色坐标图上。如图 7 (以 * 号标记)所示。从坐标图可以看出,将该荧光粉和合适的发蓝绿光荧光粉组合可以获得白光。另外从我们的实验结果可知,通过改变基质的组成可以调节发射光的色坐标以适应不同的配色需要。

Table 2 Luminescent parameters of LED (phosphor $\text{Sr}(\text{Si}_{0.6}\text{Se}_{0.4})\text{0.005Eu}^{2+}$ encapsulated on GaN chip which emits 460 nm light)

扫描次数	发光强度/ mcd	色纯度	色坐标	
			X	Y
1	222.1	91.3 %	0.584 3	0.386 0
2	252.4	91.0 %	0.584 9	0.384 8
3	283.3	91.2 %	0.584 2	0.386 1

3 结 论

采用高温固相法合成了系列荧光粉 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)\text{Eu}^{2+}$, 体系形成连续固溶体, 测量了漫反射光谱, 漫反射光谱和激发光谱吻合。用 460 nm 左右的蓝色光激发, 得到的

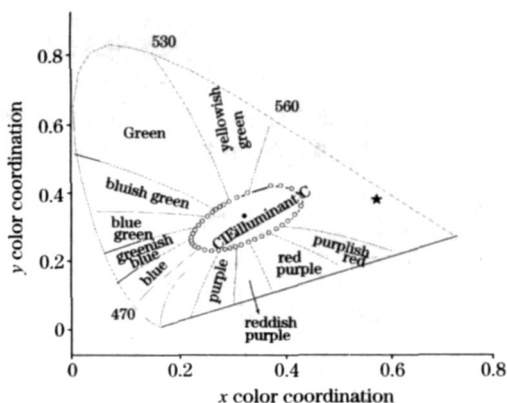


Fig 7 CIE coordinate of LED in the CIE 1931 chromaticity diagram (marked with *)

是 Eu^{2+} 离子的特征 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁发射带, 发射峰随着 Se 浓度增加向短波长方向线性移动。测量得到的 Eu^{2+} 离子的荧光寿命为微秒量级, 符合 Eu^{2+} 离子允许的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁的寿命范围, 衰减曲线为双指数衰减。荧光粉在 400 ~ 500 nm 范围有较强吸收, 将它们封装在 GaN 基芯片上制作了发光二极管并测量了它们的发光性能, 表明 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)\text{Eu}^{2+}$ 是一种较好的发光二极管用荧光粉。

致谢: 佛山国星光电技术有限公司在 LED 封装和性能测试上提供的大力支持。

参 考 文 献

- [1] Zhang X M, Wang J, Zhang J H, et al. Mater. Lett., 2007, 61(3): 761.
- [2] LIU Hong-li, HE Da-wei, SHEN Fang(刘红利, 何大伟, 沈 芳). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1790.
- [3] Sakuma K, Hirosaki N, Xie R J, et al. Mater. Lett., 2007, 61(2): 547.
- [4] Kim J S, Kwon A K, Park Y H, et al. J. Lumin., 2007, 122-123: 583.
- [5] Bachmann V, Jüttel T, Meijerink A, et al. J. Lumin., 2006, 121(2): 441.
- [6] Zhang X M, Zhang J H, Xu J, et al. J. Alloys and Compounds, 2005, 389: 247.
- [7] Ghosh P K, Ray B Prog. Crystal Growth and Charact., 1992, 25(1-2): 1.
- [8] Guo C F, Chu B L, Wu M M, et al. J. Lumin., 2003, 105(2-4): 121.
- [9] Yamashita N, Michitsuji Y, Asano S. J. Electrochem. Soc., 1987, 134(11): 2932.
- [10] Asano S, Yamashita N, Ogawa Y. Physica Status Solidi(B): Basic Research, 1983, 118: 89.
- [11] Yamashita N, Harada O, Nakamura K. Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34: 5539.
- [12] Kageyama Y, Kameyama K, Oseto S. Digest of Technical Papers-SID International Symposium(Society for Information Display), 1986, 17: 33.
- [13] Zhang X M, Liang L F, Zhang J H, et al. Mater. Lett., 2005, 59: 749.
- [14] Yamashita N, Ohira T, Mizuochi H, et al. J. Phys. Soc. Jpn., 1984, 53(1): 419.
- [15] Vegard L. Zeitschrift fuer Physik, 1921, 5: 17.
- [16] Kaneko Y, Koda T. J. Cryst. Growth, 1988, 86: 72.
- [17] Yamashita N, Harada O, Nakamura K. Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34: 5539.
- [18] Sugar J, Spector N. J. Opt. Soc. Am., 1974, 64: 1484.
- [19] Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent Material, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 47.
- [20] Kasano H, Megumi K, Yamamoto H. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 1984, 131(8): 1953.

Synthesis and Spectral Properties of Eu^{2+} -Doped $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)$ Phosphors for LEDs

ZHANG Xin-min^{1,2}, WU Hao², SU Qiang²

1. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China
2. State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract Eu^{2+} -activated $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x)$ phosphors were synthesized by solid-state reaction at high temperature. XRD patterns indicated that the phosphors are of single phase; the relationship between lattice constant and compositional ratio x is linear, in which the Vegard's law holds. The excitation spectra are consistent with diffuse reflectance spectra, indicating that the energy absorbed by phosphor can be transferred to Eu^{2+} efficiently. The excitation spectra of these phosphors show broadband, extending from UV to visible light; and they can be matched with the emission wavelength of GaN chip well. The emission spectra exhibit characteristic $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} ion. With increasing x the emission band shifted to shorter wavelength, which can be explained by the change in crystal field. The decay curve of fluorescence can be well fitted by double exponential equation, and the lifetime of Eu^{2+} is of the order of microsecond. The lifetimes are reasonable for the allowed $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition. The electroluminescence spectra of red LED manufactured with phosphors $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) \text{Eu}^{2+}$ were measured and the parameters of them were also measured. In a word, $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Se}_x) \text{Eu}^{2+}$ are good phosphors for LED application.

Keywords LED; Phosphor; Europium; Photoluminescence; Chalcogenide

(Received Feb. 6, 2007; accepted May 16, 2007)