

# 白光 LED 用荧光粉 $Ba_{1.97}Ca_{1-x}(B_3O_6)_2: Eu^{2+}_{0.03}, Mn^{2+}$ 的制备及其发光特性

宋恩海<sup>1</sup>, 赵韦人<sup>1\*</sup>, 周国雄<sup>1</sup>, 豆喜华<sup>1</sup>, 俞军<sup>1</sup>, 易春雨<sup>2</sup>

1 广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006  
2 惠州市纯英半导体照明科技有限公司, 广东 惠州 516006

**摘要** 采用高温固相反应法制备了  $Ba_{1.97}Ca_{1-x}(B_3O_6)_2: Eu^{2+}, Mn^{2+}$  ( $x = 0, 0.03, 0.06, 0.15$ ) 荧光粉, 研究了其相组成与荧光特性。结果表明, 样品具有单相  $Ba_2Ca(B_3O_6)_2$  晶体结构。Eu<sup>2+</sup> 同时占据 Ba<sup>2+</sup> 格位和 Ca<sup>2+</sup> 格位。在 317 nm 波长的紫外光激发下, Eu<sup>2+</sup> 辐射出峰值在 450 nm 附近的宽谱蓝光。通过能量传递作用, Mn<sup>2+</sup> 辐射峰值为 600 nm 左右的宽谱红光。蓝光和红光叠加形成色坐标为( $x = 0.371, y = 0.282$ ) 的近白光发射。样品的激发光谱分布在 250~400 nm 的波长范围, 有望在紫外激发的白光 LED 中获得应用。

**关键词** 光致发光; 白光; LED; 荧光粉

中图分类号: O433 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)12-3191-04

## 引言

白光 LED 是一种新型的固态照明光源, 与传统照明光源相比具有寿命长、体积小、响应快、节能和环保等许多优点<sup>[1, 2]</sup>。目前应用最广的白光 LED 方案是用蓝光 LED 芯片激发黄光荧光粉 YAG: Ce<sup>3+</sup>, 芯片剩余的蓝光与黄色荧光复合形成白光<sup>[3]</sup>。这种方案具有结构简单, 发光效率高和亮度好等优点, 工艺条件相对成熟。但是由于缺乏红光发射, 这种白光显色指数较低, 色温高, 对于需求量极大的普通照明来说并不理想<sup>[4]</sup>。紫外芯片/荧光粉组合是获得高显色指数、低色温白光的一条潜在的途径。这种组合有几个方面的优势: 首先, 紫外光不可见, 光色参数只由荧光粉决定, 因此通过多种基色的荧光粉组合可以获得高显色指数、低色温的白光; 其次, 由于芯片上荧光粉的涂层厚度不会影响白光的光色特性, 可使荧光粉涂覆工艺大大简化。因此, 研究人员正在积极开发各种可用紫外芯片激发的、能发射可见光的荧光粉, 特别是单一基质的能发射白光的荧光粉<sup>[5]</sup>。其中, Eu<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup> 共激活的荧光粉的研究尤为活跃。最近又报道了多种这类荧光粉, 如 Li<sub>4</sub>SrCa(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup><sup>[6]</sup>, T-phase(Ba, Ca)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup><sup>[7]</sup>, Sr<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>15</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup><sup>[8]</sup>, Ca<sub>9</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup><sup>[9]</sup>, Ca<sub>7</sub>K(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup><sup>[10]</sup> 等。本文报道了一种 Eu<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 共激活的

可用紫外激发的荧光粉  $Ba_2Ca(B_3O_6)_2: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 。这种荧光粉具有良好的红光发射, 并且通过调节 Mn<sup>2+</sup> 与 Eu<sup>2+</sup> 的掺杂浓度比, 可获得接近白光的荧光发射。

## 1 实验过程

所用试剂为碳酸钙 CaCO<sub>3</sub> (AR 天津市大茂化学试剂厂), 碳酸钡 BaCO<sub>3</sub> (AR 天津市科密欧化学试剂有限公司), 硼酸 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (AR 天津市大茂化学试剂厂), 氧化铕 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N, 国药集团化学试剂厂), 碳酸锰 MnCO<sub>3</sub> (天津市大茂化学试剂厂)。按理论配比  $Ba_{1.97}Eu_{0.03}Ca_{1-x}Mn_x(B_3O_6)_2$  ( $x = 0, 0.03, 0.06, 0.15$ ) 称取上述试剂, 并混合研磨均匀。将研磨好的原料放在刚玉方舟中, 在 900 °C 于弱还原气氛 (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 5: 95) 中, 烧结 4 h, 再冷却到室温便得到淡黄色荧光粉。

采用 MSAL XD-2/3 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试样品的相组成。用 Hitachi F 7000 荧光分光光度计测试样品的发射光谱与激发光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的相组成和晶体结构

图 1 是所制备样品  $Ba_{1.97}Eu_{0.03}Ca_{1-x}Mn_x(B_3O_6)_2$  ( $x = 0,$

收稿日期: 2010-02-22, 修订日期: 2010-05-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(50001010), 广东省创新基金项目(09C26214405227) 和惠州市产学研结合项目(2009B010004008) 资助

作者简介: 宋恩海, 1985 年生, 广东工业大学物理与光电工程学院硕士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: zwren123@126.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.03, 0.06, 0.15) 的 XRD 图。标准的  $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$  晶体属于三方晶系, 具有  $R\bar{3}m$  的空间群, 晶格常数为  $a = b = 0.7165 \text{ nm}$ ,  $c = 1.7680 \text{ nm}$ 。通过与标准衍射粉末衍射卡片 (JCPDS 39-0230 卡片) 数据对比 (见图 1), 实验获得的所有样品都具有很好的单相  $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$  晶体结构。图 2 为所制备荧光粉样品的晶格常数与  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂量的关系图。不难看出, 随着  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂量的增加, 实验各样品的晶格常数逐渐减小。这说明  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的共掺杂使晶格产生了收缩。 $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$  晶体中有两种 2 价阳离子格位: 具有 9 配位  $\text{Ba}^{2+}$  格位与处于八面体中心  $\text{Ca}^{2+}$  格位<sup>[11]</sup>。由于  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的半径<sup>[12]</sup> 分别为 0.080, 0.147 和 0.099 nm,  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的半径最接近, 因此推测  $\text{Mn}^{2+}$  优先占据  $\text{Ca}^{2+}$  格位, 而  $\text{Eu}^{2+}$  (离子半径 0.117~0.130 nm<sup>[12]</sup>) 则同时占据  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Ba}^{2+}$  格位(下面的发射光谱将说明这一点)。因此推测晶格的收缩主要是由于  $\text{Ca}^{2+}$  被  $\text{Mn}^{2+}$  取代引起的。

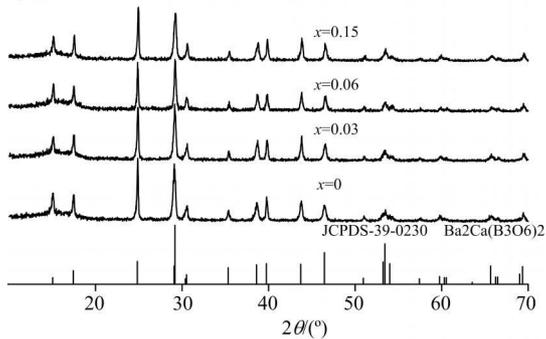


Fig 1 XRD patterns of  $\text{Ba}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{B}_3\text{O}_6)_2$  ( $x = 0, 0.03, 0.06, 0.15$ )

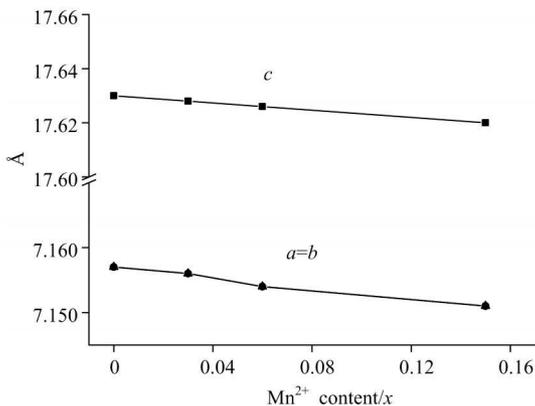


Fig 2 Lattice constants of  $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}_{1-x}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}$ ,  $\text{Mn}_x^{2+}$  dependent on  $\text{Mn}^{2+}$  content  $x$

## 2.2 $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}$ 的激发光谱与发射光谱

图 3 为  $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{BO}_3)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}$  的激发光谱和发射光谱。可以看出, 样品具有较宽的激发光谱, 250~400 nm 波长的紫外和近紫外都可以有效的激发, 最佳激发波长 320 nm 左右。在 317 nm 紫外光的激发下, 其荧光发射光谱很宽, 峰值在 445 nm 左右。此发射峰可归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4d^65f^1 \rightarrow 4d^75f^0$ <sup>[11]</sup> 的能级跃迁, 这是一个电偶极矩允许的跃迁。由于

$\text{Eu}^{2+}$  的 5d 能级上的电子属于最外层, 容易与晶场发生强的耦合, 使得 5d 能级发生分裂, 从而导致宽频的荧光发射。实际上,  $\text{Eu}^{2+}$  在不同基质中可以发射从紫外光到红光的各种波长的荧光<sup>[13]</sup>。图 3 还表明  $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}$  的发射峰并不对称, 若将其进行 Gaussian 拟合, 可得到两个峰, 如图 4 中的虚线 (2) 和 (3) 所示。峰 (2) 的强度相对较大, 峰值位于 443 nm; 峰 (3) 的强度较小, 峰值位于 481 nm。根据文献 [11] 的报道, 在  $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$  晶体中掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  时,  $\text{Eu}^{2+}$  占据  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  这两种晶场环境不同的格位而形成两类发光中心, 其中  $\text{Eu}^{2+}$  占据  $\text{Ba}^{2+}$  格位形成峰值为 450 nm 的蓝光发射中心, 而占据  $\text{Ca}^{2+}$  格位产生峰值为 495 nm 的绿光发射中心, 蓝光发射峰的强度为绿光发射峰的 1.5~2 倍, 两个峰有很大的重叠部分, 形成一个不对称的单峰结构。本文的实验结果也证实了这一点。但峰值较文献 [11] 有所蓝移。

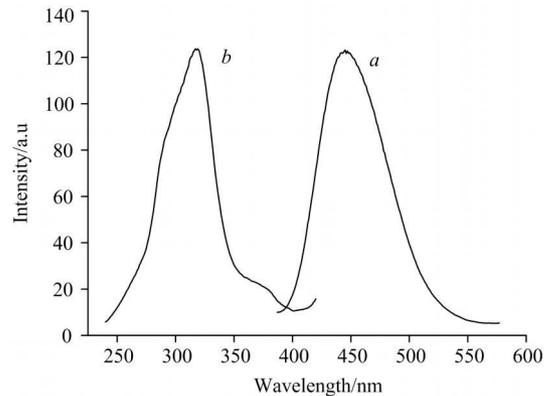


Fig 3 Emission spectrum excited by 317 nm (a) and excitation spectrum monitored at 445 nm (b) of  $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}$

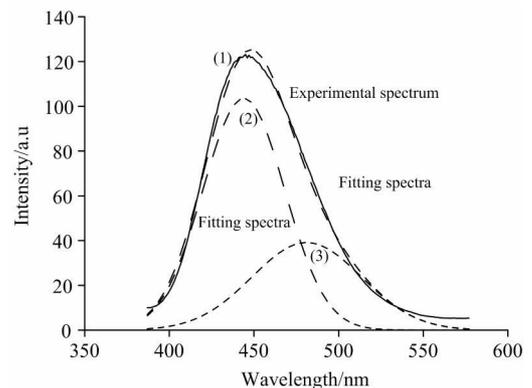


Fig 4 Emission spectra excited by 317 nm of  $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}$ , corresponding wavelength of emission (1) 445 nm, (2) 443 nm, (3) 481 nm

## 2.3 $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}_{1-x}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}, \text{Mn}_x^{2+}$ 的发光特性

图 5 为样品  $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}_{0.85}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}_{0.03}^{2+}, \text{Mn}_{0.015}^{2+}$  的激发光谱和发射光谱。从图中看出, 相对于单掺  $\text{Eu}^{2+}$  的情况, 发射光谱形状有很大的变化: 除了蓝光区的峰值约为 460 nm 的发射带外, 还出现了红光区的峰值约为 600 nm 的发射带。显然, 460 nm 的蓝峰仍可归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4d^65f^1 \rightarrow 4d^75f^0$  能

级跃迁, 而 600 nm 左右的峰则来自  $Mn^{2+}$  的  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  的跃迁。 $Mn^{2+}$  作为激活剂, 因其基质和被取代的格位不同, 其发射峰的峰值在 500~700 nm 之间, 通常认为  $Mn^{2+}$  占据四面体配位中心发绿光, 而在八面体配位中发红光<sup>[14]</sup>。 $Ba_2Ca(B_3O_6)_2$  结构中存在八面体的  $Ca^{2+}$  格位, 根据离子半径的相近性,  $Mn^{2+}$  占据  $Ca^{2+}$  格位的概率应比占据  $Ba^{2+}$  的大, 由此推测  $Mn^{2+}$  的红光发射来自取代  $Ca^{2+}$  格位的  $Mn^{2+}$  的发射。注意到  $Mn^{2+}$  的  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  能级跃迁是自旋禁止的, 因此单掺  $Mn^{2+}$  的基质通常发光很弱。我们在单掺  $Mn^{2+}$  的样品  $Ba_2Ca_{0.85}(B_3O_6)_2:Mn^{2+}_{0.15}$  中同样没有观测到  $Mn^{2+}$  的荧光发射。图 5 中还给出了对应于 460 和 600 nm 发射峰的激发光谱。结果表明, 除了强度不同外, 激发光谱形状几乎完全相同。这表明  $Mn^{2+}$  的 600 nm 的发射峰来源于  $Eu^{2+}$  发光中心的能量传递。这种能量传递使得原来自旋禁止的  $Mn^{2+}$  的  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  跃迁得到明显增强, 而  $Eu^{2+}$  自身的蓝光发射强度则下降。由于  $Mn^{2+}$  的激发峰位于 300~500 nm<sup>[15]</sup> 之间, 与  $Eu^{2+}$  的发射谱(峰值 460 nm) 有很大部分的重叠, 满足共振能量传递的条件, 导致  $Eu^{2+}$  将部分发射能量传递给  $Mn^{2+}$ , 使得  $Eu^{2+}$  的发射强度降低, 而  $Mn^{2+}$  的发射得到增强<sup>[8]</sup>。

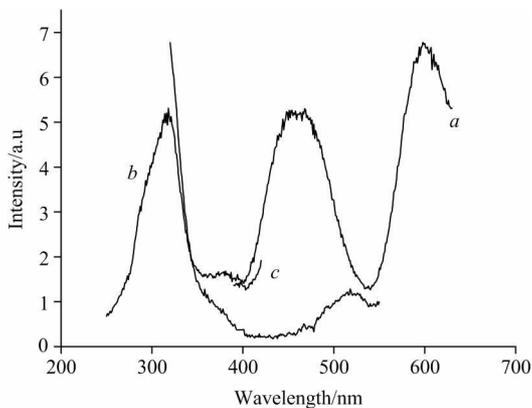


Fig 5 Emission spectra excited by 317 nm (a) and excitation spectra monitored at 460 nm (b), 600 nm (c) of  $Ba_{1.97}Ca_{0.85}(B_3O_6)_2:Eu_{0.03},Mn_{0.15}$

图 6 为所有样品在 317 nm 紫外光激发下的发射光谱。可以看出, 随着  $Mn^{2+}$  含量的增加, 红光发射峰 597 nm 和蓝光发射峰 445 nm 分别红移到 600 和 460 nm, 同时样品的发光颜色由无  $Mn^{2+}$  掺杂时的蓝色逐渐变成红蓝色。红光的发射强度与  $Mn^{2+}$  掺杂量有密切的关系。随着  $Mn^{2+}$  含量的增加, 红光发射强度先增大, 后减小, 最大强度对应的  $Mn^{2+}$  的浓度为  $x = 0.06$ 。伴随着红光强度的增加,  $Eu^{2+}$  的蓝光发射强度减弱。这些现象说明  $Eu^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  之间存在着能量传递, 并且当  $Mn^{2+}$  掺杂浓度较大时, 发生了浓度猝灭效应。图 6 还给出了不同  $Mn^{2+}$  掺杂浓度时  $Mn^{2+}$  与  $Eu^{2+}$  的相对发光强度之比  $I_{red}/I_{blue}$ 。可以看出, 随着  $Mn^{2+}$  掺杂量的增加, 此比值也增加, 甚至大于 1, 即  $Mn^{2+}$  的发光强度超过  $Eu^{2+}$  的发光强度。表明  $Eu^{2+}$  在  $Ba_2Ca(B_3O_6)_2$  基质中对  $Mn^{2+}$  的敏化作用显著, 并且  $Eu^{2+}$  对  $Mn^{2+}$  具有很高的能量传递效率。

类似的现象在  $BaMgP_2O_7:Eu^{2+},Mn^{2+}$ <sup>[16]</sup> 荧光粉中也有观测到。

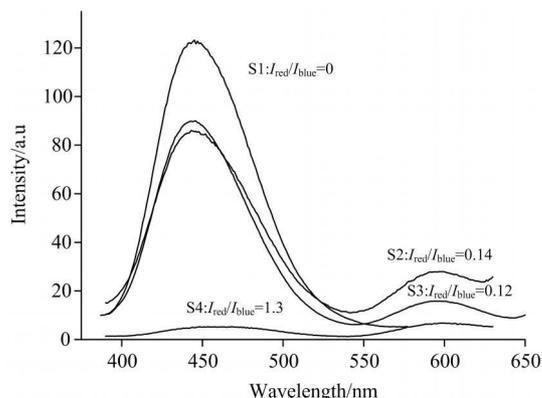


Fig 6 Emission spectra excited by 317 nm of  $Ba_{1.97}Ca_{1-x}(B_3O_6)_2:Eu_{0.03},Mn_{0.15}$

(S1:  $x = 0$ , S2:  $x = 0.03$ , S3:  $x = 0.06$ , S4:  $x = 0.15$ )

图 7 显示了各样品在 317 nm 紫外光激发下所发荧光的色度坐标位置。其中 S1 为蓝色 ( $x = 0.165, y = 0.091$ ), S2 ( $x = 0.205, y = 0.118$ ), S3 ( $x = 0.215, y = 0.124$ ) 和 S4 为近白色 ( $x = 0.371, y = 0.282$ )。图 7 说明, 随着  $Mn^{2+}$  掺杂量的增加, 样品的荧光由蓝光发射转变为近白光发射。因此  $Ba_2Ca(B_3O_6)_2:Eu^{2+},Mn^{2+}$  是一种有望用于紫外 LED 激发的白光 LED 用荧光粉。

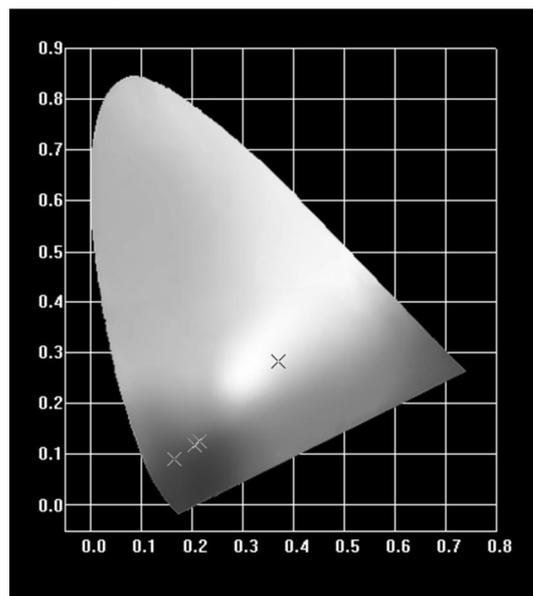


Fig 7 CIE chromaticity coordinates of phosphors samples (S1, S2, S3, S4)

### 3 结论

$Eu^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  共掺杂的  $Ba_{1.97}Ca_{1-x}(B_3O_6)_2:Eu_{0.03},Mn_{0.15}$  ( $x = 0, 0.03, 0.06$  和  $0.15$ ) 是一类可用紫外激发的可见光发光材料。在此类材料中,  $Eu^{2+}$  优先占据  $Ba_2Ca(B_3O_6)_2$  晶体中  $Ba^{2+}$  格位形成峰值在 450 nm 附近的蓝光发

射带, 而  $\text{Mn}^{2+}$  占据  $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$  晶体中的  $\text{Ca}^{2+}$  格位形成 掺杂浓度获得近白光的荧光发射, 从而使得此类材料有望在 峰值在 600 nm 左右的红光发射带。通过调节  $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$  的 紫外激发的白光 LED 中获得应用。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Wu Z C, Liu J, Gong M L, et al. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(3): H153.  
 [ 2 ] Guo C, Luan L, Shi L, et al. Electrochemical and Solid State Letters, 2010, 13(4): J28.  
 [ 3 ] Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers. Berlin: Springer, 1997.  
 [ 4 ] Guo C, Luan L, Ding X, et al. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2009, 95(4): 779.  
 [ 5 ] Huang C H, Chen T M. Optics Express, 2010, 18(5): 5089.  
 [ 6 ] Zhang X M, Li W L, Seo H J. Physics Letters A, 2009, 373(38): 3486.  
 [ 7 ] Choi N S, Park K W, Park B W, et al. Journal of Luminescence, 2010, 130(4): 560.  
 [ 8 ] Guo C, Ding X, Luan L, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 143(2): 712.  
 [ 9 ] Huang C H, Chen T M, Liu W R, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(3): 347.  
 [ 10 ] Liu W R, Chiu Y C, Yeh Y T, et al. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(7): J165.  
 [ 11 ] Poort S, Van Kreveld J, Stomphorst R, et al. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 122(2): 432.  
 [ 12 ] Shannon R D. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976, 32(5): 751.  
 [ 13 ] Dorenbos P. Journal of Luminescence. 2003, 104(4): 239.  
 [ 14 ] Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent Materials. Berlin: Springer, 1994. 52.  
 [ 15 ] Duan C J, Delsing A, Hintzen H T. Chem. Mater., 2009, 21(6): 1010.  
 [ 16 ] Kim Y, Choi S, Jung H. Journal of Luminescence, 2010, 130(1): 60.

## Preparation and Luminescence Characteristics of $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}_{1-x}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}_x^{2+}$ Phosphor for White LED

SONG Er hai<sup>1</sup>, ZHAO Wen ren<sup>1\*</sup>, ZHOU Guo xiong<sup>1</sup>, DOU Xi hua<sup>1</sup>, YUN Jun<sup>1</sup>, YI Chur yu<sup>2</sup>

1. School of Physics & Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Huizhou Unihero Semiconductor Lighting Technology Co., Ltd., Huizhou 516006, China

**Abstract** The  $\text{Ba}_{1.97}\text{Ca}_{1-x}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}_x^{2+}$  ( $x = 0, 0.03, 0.06, 0.15$ ) phosphors were synthesized by high temperature solid state reaction, and their phase composition and luminescence properties were studied. In these phosphors,  $\text{Eu}^{2+}$  locates at the crystal sites of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions. Under 317 nm UV light excitation, the  $5d \rightarrow 4f$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  forms a broad blue emission band with a peak at 450 nm. With the energy transfer from  $\text{Eu}^{2+}$  ions,  $\text{Mn}^{2+}$  ions emit a broad red band with the peak at 600 nm. The mixture of the broad blue emission and a broad red emission forms an approximate white light with the CIE chromaticity ( $x = 0.371, y = 0.282$ ). The phosphors can be excited effectively by UV light in the range of 250-400 nm, so they are the potential candidates for single white light emitting phosphor excited by UV-LED.

**Keywords** Photoluminescence; White light; LED; Phosphor

( Received Feb. 22, 2010; accepted May 26, 2010 )

\* Corresponding author