白光 LED 用单基质荧光粉 BaSrMg(PO₄)₂: Eu²+ 的制备及 发光性能研究

潘再法,刘 爽,朱澄静,徐 娟,刘文涵,王丽丽*

浙江工业大学化学工程与材料学院,浙江杭州 310014

摘要采用高温固相反应法在 1 200 °C 下制备了 Eu^{2+} 激活的 $BaSrMg(PO_4)_2$ 高亮度白光荧光粉,并对其 晶体结构和发光性能进行了研究。荧光光谱研究表明该荧光粉的发射光谱由两个谱带组成,其中心分别位 于 424 和 585 nm 处,归结为 Eu^{2+} 分别占据了基质中 Sr^{2+} , Ba^{2+} 格位而导致的 $4f^{-6}5d^{-1} \rightarrow 4f^{-7}$ 电子跃迁。两 个发射峰的激发光谱均分布在 250~400 nm 的波长范围内,峰值位于 360 nm 左右。表明该荧光粉可被 IN-GaN 管芯产生的近紫外辐射有效激发,是一种性能良好的白光 LED 单一基质白光荧光粉。深入考察了基质 中不同 Ba 和 Sr 的比例、 Eu^{2+} 掺杂浓度对荧光粉发光强度和色坐标的影响,并可通过改变上述参数实现该 荧光粉的色坐标可调性,在最优条件下该荧光粉发光已在白光区域。考察了 Eu^{2+} 掺杂浓度对荧光粉量子效 率的影响,为荧光粉的最佳掺杂浓度提供理论依据。

关键词 白光 LED; BaSrMg(PO₄)₂: Eu²⁺; 单基质荧光粉; 量子效率 中图分类号: O657.3 文献标识码: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-2910-04

引 言

白光 LED 作为一种新型的固体光源,以其节能、环保、 寿命长、体积小等优异特性在图像显示、信号指示、照明等 方面有着极为广阔的应用前景[1-3]。目前,通常利用蓝光 InGaN管芯泵 浦 YAG : Ce³⁺ 黄光荧光粉, 来实现白光 LED^[4]。然而,由于这种方式合成的白光是由荧光粉的黄色 荧光与 LED 的蓝光混合而成,器件的发光颜色随驱动电压 和荧光体涂层厚度的变化而变化,色彩还原性差,显色指数 低且不耐高温[5]。为解决上述问题,人们尝试采用紫外-近紫 外(350~410 nm)InGaN 管芯激发红绿蓝三基色荧光粉实现 白光 LED。然而,由于混合荧光粉之间存在颜色再吸收和配 比调控问题,使得荧光粉的流明效率和色彩还原性受到较大 影响[6,7]。单一基质白光荧光粉作为新型荧光粉材料,由于 颜色稳定,色彩还原性好等优点已成为研究热点[8-11],但其 发光效率还相对较低,因此研制适合近紫外激发的高效单一 基质白光荧光粉具有十分重要的意义^[12]。Kim 报道了 $Ba_3 MgSi_2O_8 : Eu^{2+}, Mn^{2+} \pi Sr_3 MgSi_2O_8 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 一系列适于近紫外光激发的单一基质白光荧光粉[6,7];随后 $M_2 M_g Si_2 O_7$: Eu, Dy(M = Ca, Sr), Ca₂ MgSi₂ O₇: Eu²⁺, Mn²⁺等单一基质荧光粉被报道^[12],渴望弥补混合荧光粉的 不足,但此类硅酸盐基质荧光粉合成温度依然较高,发光效 率尚未达到实际应用价值。本文选择了磷酸盐作为基质,在 较低温度下合成了适于近紫外光激发的新型单一基质白光荧 光粉 BaSrMg(PO₄)₂: Eu²⁺,并考察了各种因素对其发光特 性的影响。

1 实 验

采用高温固相反应法合成这类荧光粉。实验所用的试剂 为 SrCO₃(97%), MgO(99.5%)均由 STREM CHEMICALS 公 司 提 供, BaCO₃(99%, ACROS ORGANICS), (NH₄)₂ HPO₄(99%, 湖州湖试化学试剂有限公司)和高纯 Eu₂O₃(99.99%, ALDRICH), 按所设计的化学计量比精确 称量上述原料,在玛瑙研钵中研磨均匀后得到前驱体,将所 得到的前驱体置于刚玉坩埚中,在由活性炭提供的还原气氛 下放入马弗炉中以 10 ℃・min⁻¹的速度升温至 800 ℃,恒温 预烧 3 h,将预烧过的样品取出再次研磨,再以 10 ℃・ min⁻¹的速度升至所需温度(1 200 ℃),恒温 3 h,取出研磨,

基金项目: 国家自然科学基金项目(10804099)和浙江省 2009 年度留学人员科技活动项目择优资助

作者简介:潘再法,1976年生,浙江工业大学化学工程与材料学院副教授 e-mail: panzaifa@zjut.edu.cn

收稿日期: 2010-12-08, 修订日期: 2011-06-30

^{*}通讯联系人 e-mail: lili_wang@zjut.edu.cn

即得所需样品。

荧光粉样品的 X 射线衍射(XRD)谱采用荷兰 PNAlytical 公司(X'Pert PRO)X 射线衍射仪测定,所用阳极金属为 Cu 靶,X 射线波长为 0. 154 178 nm,阳极电压为 40 kV。用 法国 HORIBA Jobin Yvon 公司 Fluoromax-4 荧光光谱仪测 试荧光粉样品的激发光谱、发射光谱和量子效率等,所有测 试都在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 BaSrMg(PO₄)₂: Eu²⁺ 物相的形成

将 800 ℃ 预烧过的样品分别在 900, 1 100, 1 200 和 1 300 ℃下灼烧 3 h, 所得样品的 XRD 谱如图 1 所示。900 和 1 100 ℃灼烧后衍射峰较弱且较乱,表明纯物相均未形成。 而在1 200 ℃灼烧后, XRD 图中出现了尖锐的衍射峰, 当温 度升高到1300 ℃时,X射线衍射峰无明显的变化,表明在 1 200 ℃时已经得到了 BaSrMg(PO₄)₂ 纯物相,所以选择 1 200 ℃作为灼烧温度。同时将所制备样品的 XRD 图与 $Ba_2 Mg(P04)_2$ 标准卡片(PDF $\ddagger 16-0556$)和 $Sr_2 Mg(PO_4)_2$ 标 准卡片(PDF # 52-1590)进行仔细对比,发现所制备的样品中 既包含了 $Ba_2 Mg(PO_4)_2$ 部分特征衍射峰,也包含了 $Sr_2 Mg$ (PO₄)₂的一些特征衍射峰,但仍有一些无法归属。这说明了 此时的样品已不再是 Ba_2Mg (PO₄)₂ : Eu^{2+} 和 $Sr_2 Mg(PO_4)_2$: Eu²⁺的简单物理混合,这一结果与光致发光 光谱分析的结果是一致的。当4%(摩尔百分数,下同) Eu^{2+} 被掺入 BaSrMg(PO4)2时,X 射线衍射结果表明,BaSrMg (PO₄)₂ 物相的结晶温度和峰型均未发生明显改变,说明少 量稀土离子的掺杂并不影响 BaSrMg(PO4)2 物相的形成。





a: 900 ℃; b: 1 100 ℃; c: 1 200 ℃; d: 1 300 ℃

2.2 Ba_{0.98} Sr_{0.98} Mg(PO₄)₂:0.04Eu²⁺ 样品的荧光光谱

 $Ba_{a,98} Sr_{a,98} Mg(PO_4)_2 : 0.04Eu^{2+} 材料的激发和发射光$ 谱如图 2 所示。Eu²⁺ 掺杂浓度为 4%,其中 a 代表以黄光 585nm 为监测波长得到的激发光谱; b 代表以蓝光 421 nm 为监测波长得到的激发光谱。从图 2 中可以观察到无论我们是以 $蓝光还是以黄光作为监测波长,<math>Ba_{a,98} Sr_{a,98} Mg(PO_4)_2 :$ 0.04Eu²⁺荧光粉在 250~400 nm 的范围内都存在一个很强 的宽带激发峰(最大激发峰都位于 360 nm 左右),只是激发 峰的强度不同。从激发光谱所覆盖的范围还可以看出,样品 可以被 360~380 nm 近紫外光进行有效的激发, 符合 350~ 410 nm 发射的 InGaN 管芯激发荧光粉实现白光 LED 的需 要。c 为荧光粉 Baa 38 Sra 98 Mg(PO4)2 : 0. 04Eu²⁺ 在 350 nm 近紫外光的激发下得到的发射光谱,这个宽带发射从 400 nm 的紫光区一直绵延到 750 nm 的红光区,几乎跨越了整个 可见光区。另外,由于没有观察到 Eu³⁺离子位于红光区的线 状发射,所以可以判定样品中 Eu³⁺离子已经全部被还原为 二价。从发射光谱的宽带特征可以看出, Bag gg Srg gg Mg $(PO_4)_2$: 0. 04 Eu^{2+} 的发射主要对应着 Eu^{2+} 的 4 $f^{\circ}5d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁^[13]。而且其发射光谱主要由两个发射带组成,其发光中 心分别位于 421 和 585 nm,这两个发射带是由于 Eu²⁺ 分别 占据了基质中的 Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 的晶格位置产生的。但是与 Eu^{2+} 在 $Sr_{1.96}Mg(PO_4)_2$ 基质中的 423 nm 的蓝光发射(见图 3, x=1.96)相比, 其蓝光发射峰蓝移了 2 nm, 与 Eu²⁺在 $Ba_{1.96}Mg(PO_4)_2$ 基质中的 603 nm 的黄光发射(见图 3, x= 0)相比,其黄光发射蓝移了18 nm。这说明我们获得的荧光 粉已经不再是 Ba_{1.96} Mg (PO₄)₂: 0. 04Eu²⁺ 黄色荧光粉和 $Sr_{1.96}Mg(PO_4)_2$: 0. 04 Eu^{2+} 蓝色荧光粉的简单物理混合, 而 是一种新型的、能够单独发射白光、可潜在应用于近紫外 In-GaN 芯片激发的白光 LED 荧光粉。在较优条件下制备的该 荧光粉产生的发射的 CIE 色坐标为(x=0.342, y=0.337), 在 CIE-1931 色度坐标图中的位置已经进入了白光区^[14]。



Fig 2 Excitation spectra($a: \lambda_{em} = 585 \text{ nm}, b: \lambda_{em} = 421 \text{ nm}$) and emission spectra($c: \lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$) of Ba_{0.98} Sr_{0.98} Mg(PO₄)₂ : 0. 04 Eu²⁺ phosphor

 ス3 不同 Ba 和 Sr 比例下 Ba_{1.96-x} Sr_x Mg(PO₄)₂: 0.04Eu²⁺ 样品的发光特性

图 3 为 $Ba_{1.96-x}Sr_xMg(PO_4)_2$: 0. 04 Eu^{2+} 荧光粉的发射 光谱。当 x=0 时, 荧光粉即为 $Ba_{1.96}Mg(PO_4)_2$: 0. 04 Eu^{2+} , 在 350 nm 近紫外光的激发下,产生非常强的黄光发射,而 且半峰宽非常大,发光中心位于 603 nm。随着 x 值的增大, 其发射光谱主要由两个发射带组成,发光中心分别位于 421 和 585 nm,而且蓝光发射的强度随着 x 值的增大而逐渐增 大,黄光发射的强度则逐渐减小。这主要是由于 Eu^{2+} 会分别 占据基质中的 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的晶格产生。当 Sr 的比例逐渐增 大时,会有更多的 Eu^{2+} 进入到 Sr^{2+} 的晶格中,即产生更强 的蓝光发射。相应的在 Ba^{2+} 晶格中 Eu^{2+} 会逐渐减少,则黄 光发射强度随之减弱。当 x=1. 96 时,荧光粉即为 $Sr_{1.96}Mg$ $(PO_4)_2: 0.04Eu^{2+}$,产生明亮的蓝光发射,其中最大发射峰 为 408 nm,这是由于 Eu²⁺ 完全取代 Sr²⁺。利用这一性质, 可通过改变基质中 Ba²⁺离子和 Sr²⁺离子的比例,来调节发 射光谱中的蓝光和黄光的比例,进而可以调整荧光粉的色坐 标(见表 1),以满足不同场合的需要。







Table 1 Chromaticity coordinates of $Ba_{1, 96-x}Sr_xMg(PO_4)_2 : 0.04 Eu^{2+}$

	С	IE
x 111	(x)	(y)
x=0	0. 485	0.443
x=0.8	0. 410	0. 421
x=0.9	0.403	0. 413
x = 1.0	0.379	0.379
x = 1.1	0.371	0.371
x = 1.2	0.342	0. 337
x=1.96	0. 295	0. 245

2.4 Eu²⁺ 掺杂浓度对 Ba_{1-x/2} Sr_{1-x/2} Mg(PO₄)₂: xEu²⁺ 发光 性能的影响

图 4 是不同 Eu^{2+} 掺杂浓度时 $Ba_{1-x/2}Sr_{1-x/2}Mg(PO_4)_2$: $x Eu^{2+}$ 样品的发射光谱。随着 Eu^{2+} 浓度的改变,发射光谱发 生显著变化。当 Eu²⁺ 浓度为 0.01 时, 蓝光峰的发光强度比 黄光发射峰要高;其原因可能为, Sr^{2+} 比 Ba^{2+} 与 Eu^{2+} 的离 子半径更接近, Eu²⁺ 更倾向于先占据 Sr²⁺ 的格位。随着 Eu²⁺ 浓度的增大,420 nm 蓝峰的发射强度先略有上升,然 后逐渐降低。随着 Eu²⁺ 浓度的进一步增大,占据 Ba²⁺ 格位 的 Eu²⁺ 逐渐增多, 黄光发射逐渐增强, 随后又降低。当 Eu²⁺ 浓度分别为 4%和 6%时,样品在 420 和 580 nm 的发射 强度都分别下降,其原因为浓度淬灭。在 350 nm 近紫外光 激发下,其发射光谱的 CIE 色坐标(见表 2)与 CIE-1931 色品 图进行对比,发现当 x << 0. 04 时,样品的色坐标基本上都进 入了白光区; 表明通过这种设计思路实现了制备新型的单一 基质发射白光荧光粉的目标。利用这一性质,可通过改变 Eu²⁺浓度来调节荧光粉的发光光谱色坐标,实现荧光粉的颜 色可调性。





Table 2 Chromaticity coordinates of

$Ba_{1-x/2}Sr_{1-}$	$_{x/2}$ Mg(PO ₄) ₂	:	$x E u^{2+}$
---------------------	--	---	--------------

	CIE		
x 1 <u>a</u> –	(x)	(y)	
x=0.01	0.346	0. 333	
x=0.02	0.357	0.352	
x=0.04	0.368	0.369	
x=0.06	0.398	0. 412	
x=0.08	0.412	0.432	
x = 0.12	0.350	0.351	
x = 0.16	0. 339	0.338	

Eu²⁺ 掺杂浓度对 Ba_{1-x/2} Sr_{1-x/2} Mg(PO₄)₂: xEu²⁺ 量子 效率的影响

图 5 为量子效率随 Eu²⁺ 掺杂浓度的变化情况。量子效 率先快速下降,到 Eu²⁺ 掺杂浓度为 8%时逐渐变得平缓。当 Eu²⁺ 浓度<4%时,样品的发光强度逐渐增加,但是量子效 率却逐渐降低,其原因为部分激发态离子返回到基态时以晶 格振动、转动形式把激发能量释放给邻近的晶格,发生了 "无辐射驰豫"现象,使其荧光粉发射的光子数小于所吸收的 激发光子数,从而导致荧光粉的量子效率降低。而 Eu²⁺ 浓度 >6%时,样品的发光强度和量子效率均逐渐降低,此时"浓





度猝灭"成为量子效率降低的主导因素。

3 结 论

采用高温固相反应法合成了白光 LED 用荧光粉 BaSrMg (PO₄)₂: Eu²⁺。XRD 表明,以 1 200 ℃灼烧 3 h,即可得到 所需荧光粉。该荧光粉激发带位于近紫外光波段(250~400 nm),说明该荧光粉能够被近紫外光 LED 芯片进行有效激 发。发射光谱主要由两个谱带组成,发射带中心分别位于 424 和 585 nm 处,覆盖了 $400 \sim 750$ nm 整个可见区域,在 CIE-1931 色度坐标图中的位置已经进入了白光区,并可以通 过改变基质中 Ba 和 Sr 的摩尔比来调节荧光粉的色坐标。通 过量子效率和荧光光谱数据发现,当 Eu^{2+} 掺杂浓度大于 6% 时,浓度猝灭现象明显。上述实验数据表明,荧光粉 BaSrMg $(PO_4)_2: Eu^{2+}$ 可被 InGaN 管芯产生的近紫外辐射有效激发 而实现白光,是一种新型的、合成温度较低用于白光 LED 的 单一基质荧光粉。

References

- [1] LI Pan-lai, YANG Zhi-ping, WANG Zhi-jun, et al(李盼来,杨志平,王志军,等). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2007, 52(13): 1495.
- [2] XU Guo-fang, RAO Hai-bo, YU Xin-mei, et al(徐国芳,饶海波,余心梅,等). Advanced Display(现代显示), 2007, 8: 59.
- [3] LUO Xi-xian, CAO Wang-he, SUN Fei(罗昔贤, 曹望和, 孙 菲). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2008, 53: 1010.
- [4] Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode. Berlin: Springer Press, 1996. 1.
- [5] ZHANG Shao-hua, ZHOU Ming-bin, HU Jiang-feng, et al(章少华,周明斌,胡江峰,等). Materials Review(材料导报), 2009, 23(5): 25.
- [6] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(15): 2931.
- [7] Kim J S, Kang J Y, Jeon P E, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 3696.
- [8] Sakuma K, Hirosaki N, Xie R J, et al. Mater. Lett., 2007, 61(2): 547.
- [9] Bachmann V, Justel T, Meijerink A, et al. J. Lumin., 2006, 121(2): 441.
- [10] ZHANG Mei, DING Wei-jia, WANG Jing, et al(张 梅, 丁唯嘉, 王 静, 等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2010, 31(1): 31.
- [11] SUN Xiao-yuan, ZHANG Jia-hua, ZHANG Xia, et al(孙晓园,张家骅,张 霞,等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2005, 26(3): 404.
- [12] Chang C K, Chen T M, Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 161901.
- [13] Tang Y S, Hu S F, Lin C C, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 151108.
- [14] Smith T, Guild J, Trans. Opt. Soc. London, 1931~1932, 33: 73.

Preparation and Luminescence of Single-Host White-Light-Emitting BaSrMg(PO₄)₂: Eu²⁺ Phosphor for Ultraviolet LEDs

PAN Zai-fa, LIU Shuang, ZHU Cheng-jing, XU Juan, LIU Wen-han, WANG Li-li*

College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

Abstract A single-host white-light-emitting phosphor BaSrMg(PO₄)₂ : Eu²⁺ was prepared by high temperature solid-state reaction method, and the luminescence characteristics and XRD pattern were investigated. The results show that BaSrMg(PO₄)₂ phase was obtained by sintering at 1 200 °C for 3 hours. BaSrMg(PO₄)₂ : Eu²⁺ phosphor exhibits two main emission bands peaking at 424 and 585 nm, respectively. The emission band peaking at 424 nm is attributed to the $4f^{6}5d^{1} \rightarrow 4f^{7}$ transition of Eu²⁺ substituting Sr²⁺, while the emission band peaking at 585 nm originates from the $4f^{6}5d^{1} \rightarrow 4f^{7}$ transition of Eu²⁺ replacing Ba²⁺ in host lattice. The excitation spectra of the two emission peaks are range from 250 to 400 nm and both peaking at 360 nm. The effect of the proportion of Ba and Sr, and the Eu²⁺ doping concentration on the emission intensity were discussed in detail. Different chromaticity coordinates were obtained for each phosphor, that is, the chromaticity coordinates of the designed phosphor is tunable for the white-emitting LED or for special purpose. Quantum efficiency was also examined for the phosphors with different Eu²⁺ doping concentration, and concentration quenching took place obviously when Eu²⁺ doping concentration was lager than 6% in mole ratio. The obtained phosphor BaSrMg(PO₄)₂ : Eu²⁺ can be excited by near ultraviolet radiation effectively and emit full color lighting, which is a promising single-host white-light-emitting phosphor for white LED.

Keywords White LED; $BaSrMg(PO_4)_2 : Eu^{2+}$; Single-host white-light-emitting phosphor; Quantum efficiency

^{*} Corresponding author

⁽Received Dec. 8, 2010; accepted Jun. 30, 2011)