

# Eu<sup>2+</sup> 在氯硼酸钙中的发光及浓度淬灭

田少华<sup>1</sup> 李盼来<sup>2</sup> 孙明生<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 中国传媒大学理学院光电学系, 北京 100024; <sup>2</sup> 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

<sup>3</sup> 河北大学工商学院, 河北 保定 071000

**摘要** 采用高温固相法制备了一种近紫外和蓝光激发型 Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> 黄色发光材料。以 460 nm 蓝色光为激发源,测得 Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> 材料的发射光谱为一单峰宽谱,主峰位于 573 nm;监测 573 nm 发射峰,所得激发光谱覆盖 300~500 nm,主峰位于 413 nm 和 475 nm。通过改变 Eu<sup>2+</sup> 的掺杂量,研究了材料的晶体结构及发射强度等的变化情况。研究结果显示,Eu<sup>2+</sup> 的掺杂并未影响材料的晶体结构;但发射强度却发生了很大的变化,Eu<sup>2+</sup> 的摩尔分数为 2% 时,强度最大;利用 Dexter 理论对 Eu<sup>2+</sup> 在 Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl 中的浓度淬灭机理进行了研究,得出其为电偶极-电偶极相互作用。

**关键词** 材料; 发光; Eu<sup>2+</sup>; Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl; 浓度淬灭

**中图分类号** O644; O482.31

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201138.s106004

## Luminescence and Concentration Quenching of Eu<sup>2+</sup> in Chlorine Calcium Borate

Tian Shaohua<sup>1</sup> Li Panlai<sup>2</sup> Sun Mingsheng<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Electro-Optics, College of Science, Communication University of China, Beijing 100024, China

<sup>2</sup> College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China

<sup>3</sup> Industrial and Commercial College, Hebei University, Baoding, Hebei 071000, China

**Abstract** The yellow phosphor Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> was synthesized by high temperature solid state reaction method, and the results show that the phosphor can be excited by the near-ultraviolet and blue light. Under the 460 nm excitation, the phosphor presents a single broad emission band, in which the peak appeared at 573 nm. Monitored at 573 nm, the excitation spectrum contained 300~500 nm excitation band, and the excitation peaks located at 413 nm and 475 nm, respectively. The effect of Eu<sup>2+</sup> concentration on the crystal structure and emission intensity was studied. And the results show that the all patterns data well agreed with the standard data. However, the emission intensity of the phosphor was influenced by the Eu<sup>2+</sup> concentration, and the intensity reaches maximal value at 2% Eu<sup>2+</sup>. According to the Dexter theory, the concentration quenching mechanism is the d-d interaction.

**Key words** material; luminescence; Eu<sup>2+</sup>; Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl; concentration quenching

**OCIS codes** 160.4670; 300.6560; 340.7440

## 1 引 言

白光 LED 作为新一代节能光源,具有小体积、低发热量、低能耗、长寿命和高反应速度等优点<sup>[1~3]</sup>。目前,产业化的白光 LED 主要为光转换型白光 LED,即以发射蓝光的 LED 作激发源,与一种发射黄光的材料组合,黄光与透射的蓝光产生色混,经透镜作用复合成白光,如蓝光 GaN 管芯+YAG:

Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉型白光 LED<sup>[4]</sup>。然而,该模式合成的白光 LED 缺乏红色发光成分,使得器件的色彩还原性较差,为此,研究者通过添加合适的红色补偿粉来改善白光 LED 的出光品质<sup>[5]</sup>。此外,制备新型的蓝光激发型,具有长波发射的黄色发光材料也可解决蓝光芯片+黄色荧光粉型白光 LED 存在的问题,因此探索合成不同体系的绿色荧光粉具有重要的实

**收稿日期:** 2011-08-31; **收到修改稿日期:** 2011-09-23

**基金项目:** 国家自然科学基金(50902042)、河北省科技发展基金(51215103b)和中国传媒大学理科规划(XNL1007)资助课题。

**作者简介:** 田少华(1979-),男,硕士,讲师,主要从事发光材料方面的研究。E-mail: tianshaohua@cuc.edu.cn

际意义。近期,研究者以  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  等为激活剂<sup>[6,7]</sup>,以硅酸盐、氮化物和铝酸盐等体系为基质,制备了一些适于蓝色光激发,发射黄色光的荧光粉<sup>[8~11]</sup>。此外,由于氯硼酸盐的合成温度较低,物相结构易控制,因此,也获得了较多的关注<sup>[12~14]</sup>。但是,对于激活剂对材料的发射光谱和强度,以及浓度淬灭情况,并未进行深入细致地研究。基于此,本文采用高温固相反应方法,以氯硼酸盐( $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ )为基质, $\text{Eu}^{2+}$ 为激活剂,制备适于蓝色光激发,发射黄色光的荧光材料,研究激活剂掺杂浓度等对材料发光性质的影响。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用高温固相法合成样品。所用试剂为  $\text{CaCO}_3$  (A. R.),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (A. R.),  $\text{CaCl}_2$  (A. R.) 和高纯  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)。按所设计的化学计量比,称取以上材料,在玛瑙研钵中研磨均匀后,置于刚玉坩埚内,于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 2.5 h,得到  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  系列样品。

### 2.2 样品表征

采用美国 XRD6000 型衍射仪(辐射源为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$ , 40 kV, 40 mA,  $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ , 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描范围  $10^\circ\sim 60^\circ$ )测定样品的粉末衍射图。采用日本岛津 RF-540 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,分辨率为  $0.3\text{ nm}$ ),扫描范围为  $200\sim 700\text{ nm}$ 。所有测量均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 材料的晶体结构

图 1 为  $\text{Eu}^{2+}$  的摩尔分数在  $0.5\%\sim 4\%$  变化时,  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  材料的 X 射线衍射(XRD)图。通过与标准粉末衍射卡片对比,所得样品的 XRD 峰数据与 JCPDS 29-0302 卡片数据一致,表明少量掺杂的  $\text{Eu}^{2+}$  部分取代  $\text{Ca}^{2+}$  离子进入基质晶格没有改变样品的晶体结构。 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$  属于正交晶系,  $\text{P}21/c(14)$  空间群。其晶格参数分别为  $a = 0.3948\text{ nm}$ ,  $b = 0.8692\text{ nm}$ ,  $c = 1.2402\text{ nm}$ 。

### 3.2 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 材料的发光特性

以  $460\text{ nm}$  蓝色光作为激发源,测量  $\text{Eu}^{2+}$  的摩尔分数在  $0.5\%\sim 4\%$  变化时,对应的  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  材料的发射光谱,结果如图 2(a)所示。 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$

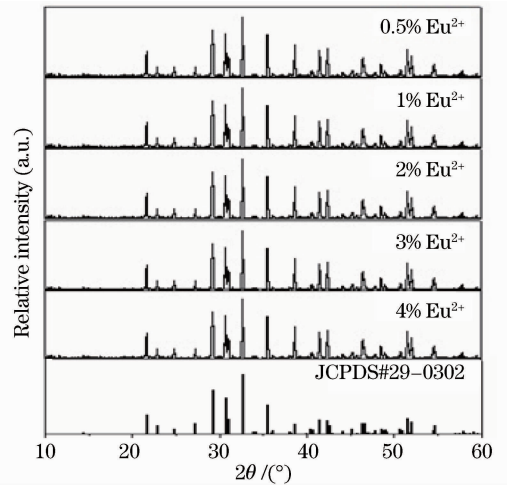


图 1 不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度下  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  材料的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD of  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  phosphors as function of  $\text{Eu}^{2+}$  concentration

材料的发射光谱为一峰值位于  $573\text{ nm}$  的宽谱,属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1\rightarrow 4f^7$  特征跃迁发射,是一个允许的电偶极跃迁。由于  $5d$  能级裸露在外,受晶体环境影响很大,不同的晶体环境中  $5d$  能级的分裂程度不同,这使  $\text{Eu}^{2+}$  在不同的基质中可以发射从紫外到可见光区不同波长的光<sup>[15]</sup>。相比于  $\text{YAG}:\text{Ce}$ ,  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  的光谱覆盖范围更靠近长波方向,增加了红光成分,主峰更长,为  $573\text{ nm}$ ,材料与  $\text{InGaN}$  LED 芯片发出的蓝光匹配呈现很好的白光特征。鉴于  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  在蓝色区具有宽的吸收谱带,在黄色区域具有强的黄光发射,因此,可以作为一种很好的,在蓝光激发型白光 LED 领域具有潜在应用价值的黄色发光材料。

监测  $573\text{ nm}$  发射峰,所得激发光谱如图 2(b)所示。激发光谱覆盖  $300\sim 500\text{ nm}$ ,主峰位于  $413\text{ nm}$  和  $475\text{ nm}$ ,与蓝光和紫外 LED 管芯的发射峰符合得很好。 $\text{YAG}$  的激发光谱主要位于  $450\sim 500\text{ nm}$  范围内,属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d-f$  跃迁特征激发谱带。与  $\text{YAG}:\text{Ce}$  相比,  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  具有更宽的激发范围,除了可以作为蓝+黄模式中的黄色荧光粉,还可以作为被紫外芯片激发的黄色荧光粉,与其他颜色荧光粉混合得到白光发射。

### 3.3 $\text{Eu}^{2+}$ 在 $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 中的浓度淬灭机理

由图 2 可见,在摩尔分数为  $0.5\%\sim 4\%$  范围内逐渐增大  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度时,材料的发射光谱分布并未发生变化,但材料的发射强度却呈现出先增大、后减小的变化趋势,且  $\text{Eu}^{2+}$  摩尔分数为  $2\%$  时,强度最大,即存在浓度淬灭效应。

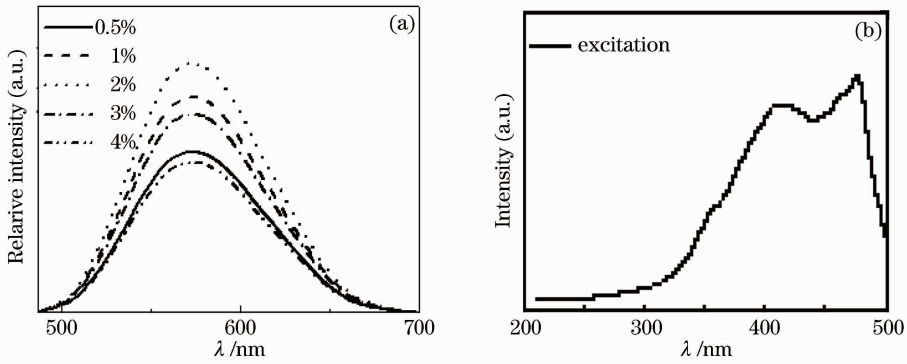


图2 (a) 不同  $\text{Eu}^{2+}$  浓度下  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  材料的发射光谱;(b)  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  材料的激发光谱

Fig.2 (a) Emission spectra of  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor as function of  $\text{Eu}^{2+}$  concentration;  
(b) excitation spectrum of  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  phosphor

针对荧光粉中掺杂离子间的能量传递机制,  $\text{Eu}^{2+}$  离子间可以通过交换相互作用、辐射再吸收或电多极-电多极相互作用来实现能量传递,而能量传递是否依赖于电多极-电多极相互作用,取决于临界半径<sup>[16]</sup>,其表达式为

$$R_c \approx 2 \left( \frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3},$$

式中  $x_c$  为临界浓度,  $N$  是晶胞中的阳离子数目,  $V$  是晶胞体积,当  $R_c > 0.5 \text{ nm}$  时,即代表能量传递依赖于电多极-电多极相互作用。对于  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  材料,  $x_c = 0.02$  (即摩尔分数为 2%),  $N = 4$ ,  $V = 0.42559 \text{ nm}^3$ ,算得  $R_c = 2.166 \text{ nm}$ ,因此,能量传递机理应为电多极-电多极相互作用。

根据 Dexter<sup>[17]</sup> 理论,非导电性无机材料中激活剂离子的浓度淬灭机理属于电多极相互作用,即在试样弱吸收光激发下,若激活剂离子浓度  $x$  足够大,则发光强度  $I$  与浓度  $x$  的关系由公式  $I/x \propto (\beta x^{\theta/3})^{-1}$  或  $\lg(I/x) = c - (\theta/3) \lg x$  决定,式中,  $\beta$  为常数,  $\theta = 6, 8, 10$  时,分别代表电偶极-电偶

极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用。图3给出了  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂摩尔分数在 0.5%~4% 内变化时,通过测定  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  材料发射强度,所做的  $\lg(I/x) - \lg x$  关系曲线,通过拟合掺杂摩尔分数大于 2% 时的实验数据,可得  $\lg(I/x) - \lg x$  关系中直线的斜率为  $\theta = 5.67 \approx 6$ ,说明  $\text{Eu}^{2+}$  发射的自身浓度淬灭机理为电偶极-电偶极相互作用。

## 4 结 论

采用高温固相法制备了一种近紫外和蓝光激发型  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  黄色发光材料。在 460 nm 蓝色光激发下,材料呈黄色光发射,主峰位于 573 nm; 监测 573 nm 发射峰,所得激发光谱覆盖 300~500 nm,主峰位于 413 nm 和 475 nm。在摩尔分数为 0.5%~4% 范围内,通过改变  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂量控制了材料的发射强度,且在  $\text{Eu}^{2+}$  摩尔分数为 2% 时获得了发射强度最大的发光材料;并利用 Dexter 理论得出了  $\text{Eu}^{2+}$  发射的浓度淬灭机理为电偶极-电偶极相互作用。

## 参 考 文 献

- 1 Ho Seong Jang, Jong Hyuk Kang, Yu-Ho Won *et al.*. Mechanism for strong yellow emission of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor under electron irradiation for the application to field emission backlight units[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(7): 071908
- 2 J. Zhou, Y. H. Wang, B. T. Liu *et al.*. Energy transfer between Eu-Mn and photoluminescence properties of  $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}\text{-BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  solid solution[J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**(3): 033106
- 3 Yanhua Song, Guang Jia, Mei Yang *et al.*.  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ : a potential tunable yellow-to-white-emitting phosphor for ultraviolet light emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(9): 091902
- 4 S. Nakamura, G. Fasol. *The Blue Laser Diode* [M]. Berlin: Springer, 1996. 1~24

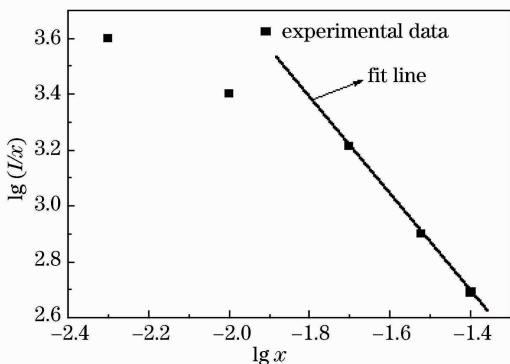


图3  $\lg(I/x)$  和  $\lg x$  的关系

Fig.3 Relationship between the  $\lg(I/x)$  and  $\lg x$

- 5 A. A. Setlur, W. J. Heward, Y. Gao *et al.*. Crystal chemistry and luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$  and its use in LED based lighting[J]. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(14): 3314~3322
- 6 Ye Renguang, Xu Shiqing, Hua Youjie *et al.*. Optical properties of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  co doped silicate glass[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(7): 1878~1882  
叶仁广,徐时清,华有杰等.  $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  掺杂硅酸盐玻璃发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(7): 1878~1882
- 7 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli *et al.*. Luminescence properties of the  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphors for white light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1402~1405  
白生茂,王晶,苗洪利等. 用于白光LED的  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  荧光粉发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 8 Tae-Gon Kim, Hyo-Sug Lee, Chun Che Lin *et al.*. Effects of additional  $\text{Ce}^{3+}$  doping on the luminescence of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  yellow phosphor[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(6): 061904
- 9 Ru-Shi Liu, Yu-Huan Liu, Nitin C. Bagkar *et al.*. Enhanced luminescence of  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphors by codoping with  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , and  $\text{Dy}^{3+}$  ions[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(6): 061119
- 10 Won Bin Im, Young-Il Kim, Natalie N. Fellows *et al.*. A yellow-emitting  $\text{Ce}^{3+}$  phosphor,  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{AlO}_5$ , for white light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(9): 091905
- 11 Ho Seong Jang, Duk Young Jeon. Yellow-emitting  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$  phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(4): 041906
- 12 Z. P. Yang, S. L. Wang, G. W. Yang *et al.*. Luminescent properties of  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  yellow-phosphor for white light-emitting diodes[J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**: 5258~5260
- 13 C. F. Guo, L. Luan, G. S. Frank *et al.*. White-emitting phosphor  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  for UV light-emitting diodes [J]. *J. The Electrochemical Society*, 2009, **156**: J125~J128
- 14 F. Xiao, Y. N. Xue, Q. Y. Zhang.  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ : A potential tunable yellow-white-blue-emitting phosphors for white-emitting diodes [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, **404**(20): 3743~3747
- 15 J. S. Kim, Y. H. Park, S. M. Kim *et al.*. Temperature-dependent emission spectra of  $\text{M}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phosphors for green and greenish white LEDs[J]. *Solid State Communication*, 2005, **133**: 445~448
- 16 G. Blasse. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Philips Research Reports*, 1969, **24**: 131~144
- 17 D. L. Dexter, J. H. Schulman. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions [J]. *J. Chemistry and Physics*, 1954, **22**(5): 1063~1067

栏目编辑: 马 沂