用于红蓝光 LED 的(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺荧光材料的热光衰性能

宋 俊¹ 陆启飞^{1,2} 孙 亮¹ 李 建¹ 王达健^{1,2}

(¹天津理工大学材料与科学工程学院材料物理研究所,天津 300384 ²天津理工大学显示材料与光电子器件教育部重点实验室,天津 300384/

摘要 研究了具有高发光量子效率的(Ba, Sr)₃ MgSi₂ O₈: Eu²⁺, Mn²⁺同步发射红蓝双光的荧光材料的光强随温度 的变化关系。该荧光材料的同步红蓝光发射光谱由峰值为 430 nm 的 Eu²⁺的蓝光和 660 nm 的 Mn²⁺的红光两部 分构成,且与植物光合吸收光谱和光合有效光谱相匹配。在 293 K~473 K 温度范围内,红蓝光均出现了热猝灭, 红光峰位随着温度的升高出现蓝移而蓝光的峰位保持不变,反映了 Mn²⁺在基质中多格位占据和 Eu²⁺-Mn²⁺之间 的能量传递过程中电子与声子的相互作用本质。结果有助于加深对 (Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈ 荧光材料 Eu²⁺-Mn²⁺间能 量传递机制和热稳定性的理解,对完善和发展生态照明荧光材料和器件具有参考价值。

关键词 材料;热稳定性;荧光材料;发光二级管;光合有效光谱

中图分类号 O472⁺.3 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.1016002

Thermal Stability of a Dually Emitting- $(Ba, Sr)_3MgSi_2O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} **Phosphor for Simultaneous Red and Blue Emission LEDs**

Song Jun¹ Lu Qifei^{1,2} Sun Liang¹ Li Jian¹ Wang Dajian^{1,2}

¹ Institute of Materials Physics, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China ² Laboratory of Display Materials and Photoelectronic Devices, Ministry of Education,

Tianiin University of Technology, Tianjin 300384, China

Abstract Dependence of light intensity on temperature is investigated for a dual emission $(Ba, Sr)_3 MgSi_2 O_8 : Eu^{2+}$, Mn^{2+} phosphor with a high quantum efficiency. The dual emission spectrum, which matches the photosynthetic absorption spectrum and photosynthetic effective spectrum, is composed of 660 nm-peaked red band and 430 nmpeaked blue band. Thermal quenching of both red and blue band emissions is observed from 293 K to 473 K. The peak position for red exists blue-shift with temperature increasing while that for blue remains unchanged. This phenomenon is most likely associated with a multi-lattice site occupation of Mn^{2+} and electron-phonon interaction in the host lattice involved in an energy transfer from Eu^{2+} to Mn^{2+} . The results provide further understanding of energy transfer between Eu^{2+} and Mn^{2+} and thermal quenching property of $(Ba, Sr)_3MgSi_2O_8$ and reference in the application of this phosphor and the fabricated bio-lighting devices.

Key words materials; thermal stability; phosphor; LED; photosynthetic active spectrum **OCIS codes** 300.6280; 160.5690; 300.6470; 300.6550

1 引 言 用于白光照明和显示的发光二级管(LED)目前 采用荧光粉转换的技术方案,其中光致发光荧光粉 的发光强度和光谱位置会随着荧光粉或者器件的使

基金项目:国家自然科学基金(21076161,50802062,50872091)

作者简介: 宋 俊(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事半导体稀土发光材料方面的研究。E-mail: 392890087@qq. com 导师简介:王达健(1963—),博士,教授,主要从事半导体稀土发光材料方面的研究。E-mail: djwang@tjut.edu.cn (通信联系人)

收稿日期: 2013-05-03; 收到修改稿日期: 2013-05-20

用温度变化而变化^[1]。一般来说,随着温度的升高, 发光强度会增加。但是,当温度达到某一特定值时, 发光强度会下降,即发生热猝灭效应。对于不同的 荧光材料,一些发光参数,例如:光谱分布,色坐标等 会随着温度的升高而发生变化[2-4]。尤其对于大功 率 LED 器件,具有优良热稳定性的荧光材料和芯片 要能够承受至少 373 K 的高温^[5-6]。发光材料的发 光过程是辐射与非辐射之间的竞争过程,如果材料 吸收的能量在辐射过程中没有发光而是以晶格热能 量的形式耗尽,其发光强度会显著降低,与温度有关 的热猝灭在本质上是由于发光材料在高温下导致非 辐射过程的增加^[7-8]。对要研究的(Ba, $Sr)_3 MgSi_2O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} 荧光材料, 此前本课题 组成功地实现了具有 660 nm 特定波长的红光和 430 nm 的蓝光的同步发射,这种荧光材料很可能以 较高的性价比优势在植物照明中得到应用^[9]。Kim 等[10-14] 曾测量过可实现全谱白光发射的 $Ba_3 MgSi_2O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} 荧光材料的热猝灭效果, 但是其报道的单相 Ba₃ MgSi₂O₈ 基质的观点不太恰 当,此前已经证实 Kim 等^[15] 报道的 Ba₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺ 中的 505 nm 绿光发射源于与主相 Ba₃MgSi₂O₈共存的杂质相 Ba₂SiO₄。对于具有同 步红蓝双光发射的单相荧光体(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺的光热衰变效应,以前没有人考察过。 本文用固相法制备了不含绿光相的样品,结合晶体 结构,获得该荧光材料的发光热猝灭性能,对提高该 荧光材料及其生物照明器件的性能有意义。

2 实 验

采用高温微波固相法制备含镁硅酸盐基质 (Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺荧光材料样品,采 用本试验已经优化后的成分。制备所需的原料为: SrCO₃,BaCO₃,MnCO₃,MgO,SiO₂和Eu₂O₃,化学 纯度为99.99%,均采购自阿拉丁试剂公司。按照 化学计量比称量药品,将称量好的反应物按体积比 固体/无水乙醇体积比为1:4混合得到浆料,然后对 此浆料超声分散0.5h,并在设定温度为60℃的烘 箱内烘干3h,然后将此混合物装入Al₂O₃坩埚中, 再放入管式炉中,在1300℃~1400℃的高温,92% N₂和8%H₂(体积分数)的还原气氛下灼烧3h,从 而得到样品。荧光颗粒的X射线衍射(XRD)图像 用日本理学公司X射线衍射仪(D/max-2500/pc, λ_{CurKa} =1.54062 nm)测量。样品的激发-发射光谱 用荧光分光光度计(日立 F-4600,日本)测量所得。

荧光粉热稳定性的测试使用的是 EX-1000 荧 光粉激发光谱与热猝灭分析系统,此系统可以测量 荧光材料处于不同恒温条件(从室温至 200 ℃)下, 受不同波长(200~800 nm)的光辐射激发后产生的 发射光的光谱功率分布,从而分析荧光材料较优的 工作条件,控制和判定荧光粉的品质。热猝灭分析 系统的主要原理是采用带可调狭缝的单色仪对全光 谱光源(Xe灯)进行分光,通过控制得到 200~800 nm 范围内带宽为1~10 nm(可调)的单色激发光 (辐射),激发光(辐射)以 20°入射角照射在粉盘上, 从而激发恒温条件下粉盘中的待测荧光材料样品使 荧光材料受激发后发射具有一定光谱的光辐射,高 精度快速光谱分析系统在粉盘的出射角为 20°(与 入射角对称)方向上接受发射光辐射,并进行分析, 从而得到待测荧光材料的发射相对亮度、光谱等光 色参数。粉盘的温度从室温到 200 ℃可调,能全面、 客观地分析荧光材料在实际工作条件下的工作状 态,控制和判定荧光粉的品质。

3 结果与讨论

图 1 为成分优化后的 (Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺样品的典型 XRD 图样。可以观察到它 与卡片粉末衍射文档(PDF) #10-0075 中的衍射峰 相吻合,表明制备的样品以 Sr₃MgSi₂O₈ 结晶成为 晶体骨干,在给定组分中 Ba 部分取代 Sr 的格位从 而形成了固溶体[16]。值得一提的是并没有在主相 $(Ba, Sr)_3$ MgSi₂O₈ 中发现易生成的杂质相(Ba, Sr)₂SiO₄,该基质相正是高效绿光发射的根源,绿光 是光合有效光谱不需要的,以前的研究对这个绿光 相进行了专门研究^[15]。从 XRD 中还可以看到, (Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺的固溶基质晶体结 构与Sr₃MgSi₂O₈一致,Sr₃MgSi₂O₈由若干层状结 构组成,每层的结构都是由 MgO₆ 八面体和 SiO₄ 四 面体共顶点交互形成,其中 Sr²⁺ 在晶胞结构中有三种 格位,分别是位于层状结构中间的 12 配位的 Sr(I)格 位和镶嵌于层状结构之中的 10 配位的 Sr(Ⅱ)和 Sr(Ⅲ)格位。当 Eu²⁺ 掺入(Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈ 晶体结 构中时,考虑到离子半径的大小,Eu²⁺(0.135 nm, n=10)更倾向于取代 Sr²⁺(0.136 nm, n=10)格位。

图 2 是(Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺的光致发 光激发谱(PLE)和光致发光谱(PL)图。Eu²⁺的发射 谱和 Mn²⁺的激发谱有较大的重叠,表明从 Eu²⁺到 Mn²⁺之间存在有效的共振能量传递^[9]。Eu²⁺和 Mn²⁺的激发谱主要在 250~400 nm 之间,表明可以



- 图 1 制备的(Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺ 荧光粉的 XRD 图样与 PDF 卡片中 Ba₃ MgSi₂O₈和 Sr₃ MgSi₂O₈ 的衍射图样
- Fig. 1 XRD patterns of an as-prepared typical (Ba, $Sr)_3 MgSi_2 O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} phosphor with those of $Ba_3 MgSi_2 O_8$ and $Sr_3 MgSi_2 O_8$ from PDF cards



图 2 $(Ba, Sr)_3 MgSi_2O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} 的 PL 和 PLE 图 Fig. 2 PL and PLE spectra of $(Ba, Sr)_3 MgSi_2O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+}

有效地吸收紫外光能量。(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺的发射光谱由同步发射的峰值为 430 nm 的蓝 光和峰值为 660 nm 的红光两部分组成。不对称的 430 nm 蓝光的发射是由于主相中 Eu²⁺取代至少两 个不同阳离子格位的 4f⁶5d¹→4f⁷电子转移引起的。 这个蓝光波段能够通过高斯拟合成两个以 430 nm 和 446 nm 为中心的波段,它们的能量差值是 840 cm⁻¹ $_{\circ}$ Mn²⁺的发射谱范围为 590~780 nm,半 峰全宽为 71 nm。660 nm 的红光发射是因为 Mn²⁺ 中自旋禁带⁴T₁(4G) →⁶A₁(⁶S)的跃迁造成的。

图 3 展示了 350 nm 波长激发下在 293 K~ 473 K之间,(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺随温度变 化的发射光谱图。可以看到,温度从 293 K 升高到 473 K,430 nm 峰位并无变化,而 660 nm 发射光峰位 发生了蓝移。对于 430 nm 的蓝光峰位,当 PL 值降 到初始值一半时的温度($T_{0.5}$)大致为 407 K,而红光 峰位则高于 473 K。发光强度以及半峰全宽也都有 明显变化。例如,当温度从 293 K 升高到 473 K,蓝光 峰位的半峰全宽从 40.55 nm 展宽到 46.60 nm,而红 光峰位的半峰全宽则从 71.02 nm 展宽到 80.78 nm。



图 3 293 K~473 K 温度范围内(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺的发射光谱变化

Fig. 3 PL intensity variation of $(\,Ba,\ Sr)_3\,MgSi_2\,O_8:Eu^{2^+}$, $Mn^{2^+}\ phosphor\ ranging\ from\ 293\ K\ to\ 473\ K$

在(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺材料中,升 高温度,红光的蓝移及半峰全宽的扩宽表明在主晶 格中电子-光子相互作用对温度的依赖性^[16-17]。当 温度较高时,电子-光子相互作用较强,导致发射光 半峰全宽扩大。这种现象与现有的理论相吻合,即 激发谱半峰全宽的温度依赖性 W(T)遵从^[18]

 $W(T) = W_0 \sqrt{\coth(\hbar\omega/2kT)},$ (1) 式中 W_0 表示 0 K 下的半峰全宽, $\hbar\omega$ 是影响电子转移的晶格震动能量, T 是开尔文温度。

随着温度的升高,蓝光的峰位并无移动,而红光 的峰位则出现蓝移,这很可能是由于占据多格位的 Mn²⁺的热猝灭趋势不同以及从低能态能级到高能态 能级的热辅助声子激发所致^[19-21]。Mn²⁺主要占据 (Ba,Sr)₃MgSi₂O₈ 晶格中的 Mg 格位,其次是 Ba 和 Sr 格位,660 nm 的红光发射曲线呈现一定的非对称性, 温度的升高导致多发光中心的猝灭,同时,Mn²⁺中低 能级的电子跃迁到高能级,而不会发生从激发态到基 态的非辐射转移。当温度继续升高时,更多的电子占 据高能级的激发态,激发态与基态的交点发生非辐射 转移的概率仍然很低。从分析的结果看出,蓝移现象 是伴随着温度的升高出现的^[22-23]。

图 4 揭示了温度从 293 K 升高至 473 K 过程中 (Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺荧光粉红光发射和 蓝光发射积分面积的变化,可以看出,随着温度的升 高红光和蓝光积分面积值呈下降趋势。而且红光和 蓝光强度呈现不同的衰减趋势,红光发射积分面积 的衰减趋势明显比蓝的要缓慢。在 373 K时,红光 积分面积值衰减为初始值的 90.1%,蓝光衰减为 64.8%;473 K时红光积分面积值衰减为初始值的 70.6%,蓝光衰减为 38.3%。图 5 揭示了计算所得 的红光和蓝光发射的积分面积比例呈线性增长趋 势。初始温度的比值为 1.27,373 K时增加为1.77, 473 K时增加为 2.35。



图 4 在 293 K~473 K 温度范围内,(Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺ 红光和蓝光发射强度的积分面积的变化 Fig. 4 Integral area variation of PL for red and blue of (Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor ranging from 293 K to 473 K



- 图 5 293 K~473 K 温度范围内,(Ba, Sr)₃ MgSi₂O₈: Eu²⁺, Mn²⁺ 红蓝发射光积分面积比值的变化
- Fig. 5 Integral area ratio of the red to blue emission of (Ba, Sr) $_3MgSi_2O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} phosphor ranging from 293 K to 473 K
- 4 结 论

在近紫外光激发下,实现了成分为(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺荧光材料的红蓝光同步 发射,即峰值为 660 nm 的红光和 430 nm 的蓝光发 射;并消除了具有绿光发射的(Ba, Sr)₂SiO₄杂质 相。红光和蓝光的发射强度都受到温度的影响,出 现热猝灭现象;随着温度的升高,红光的峰位出现蓝 移,而蓝光的峰位保持不变,指示了晶格中 Mn²⁺在 Mg 和 Ba、Sr 中可能的多点占据的红光猝灭,以及 不同温度下电子-声子相互作用强度的变化关系。 上述(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺荧光粉的红蓝 光同步发射随温度影响的关系为改善该含镁硅酸盐 基质同步红蓝光荧光材料发光性质以及发展新型生 物 LED 器件提供了参考。

参考文献

- 1 P Dorenbos. Thermal quenching of Eu²⁺ 5d-4f luminescence in inorganic compounds [J]. J Phys-Condens Mat, 2005, 17(50): 8103-8111.
- 2 G Blasse. Thermal quenching of characteristic luminescence. II [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1974, 9(2): 147-151.
- 3 G Blasse. Thermal quenching of characteristic fluorescence [J]. J Chem Phys, 1969, 51(8): 3529-3530.
- 4 Cui Desheng, Guo Weiling, Cui Bifeng, *et al.*. Preparation and temperature-variation properties of high color rendering index LED [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(1): 0123005. 崔德胜, 郭伟玲, 崔碧峰, 等. 高显色白光 LED 的制备及其变温 特性[J]. 光学学报, 2012, 32(1): 0123005.
- 5 Qian Minhua, Lin Yandan, Sun Yaojie. Life prediction model for LEDs based on the hoto-electro-thermal-life theory [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(8): 0823001.
 钱敏华,林燕丹,孙耀杰.基于光-电-热-寿命理论的 LED 寿命 预测模型[J]. 光学学报, 2012, 32(8): 0823001.
- 6 Deng Hui, Lü Yijun, Gao Yulin, et al.. Thermal simulation of alternating current light emitting diodes [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(6): 0623001.

邓 辉,吕毅军,高玉琳,等. 交流发光二极管热特性的模拟分析[J]. 光学学报,2012,32(6):0623001.

- 7 P Wang, J Song, H Tian, *et al.*. Thermal stability of luminous YAG: Ce bulk ceramic as a remote phosphor prepared through silica-stabilizing valence of activator in air [J]. Optoelectron Lett, 2012, 8(3): 201-204.
- 8 Li Cheng, Huo Yujing, He Shufang, et al.. Temperature induced spectral lines broadening and fluorescence quenching in Tm:YAG crystals [J]. Acta Optica Sinica, 1999, 19(2): 243-248.

李 成, 霍玉晶, 何淑芳, 等. Tm: YAG 晶体光谱的温度特性及 荧光的温度淬灭[J]. 光学学报, 1999, 19(2): 243-248.

- 9 L Ma, D-J Wang, Z-Y Mao, *et al.*. Investigation of Eu-Mn energy transfer in A₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺(A=Ca,Sr,Ba) for light-emitting diodes for plant cultivation [J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(14): 144101.
- 10 J S Kim, P E Jeon, Y H Park, *et al.*. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(17): 3696-3698.
- 11 J S Kim, P E Jeon, J C Choi, et al.. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color Ba₃ MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(15): 2931-2933.
- 12 J S Kim, J Y Kang, P E Jeon, *et al.*. GaN-based white-lightemitting diodes fabricated with a mixture of Ba₃MgSi₂O₈: Eu²⁺ and Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphors [J]. Japan J Appl Phys, 2004, 43 (3): 989-992.
- 13 J S Kim, Y H Park, J C Choi, et al.. Temperature-dependent

emission spectrum of $Ba_3\,MgSi_2\,O_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} phosphor for white-light-emitting diode [J]. Electrochemcal and Solid-State Letters, 2005, 8(8): H65–H67.

- 14 J S Kim, A K Kwon, Y H Park, *et al.*, Luminescent and thermal properties of full-color emitting X₃MgSi₂O₈ : Eu²⁺, Mn²⁺(X=Ba, Sr, Ca) phosphors for white LED [J]. Journal of Luminescence, 2007, 122-123; 583-586.
- 15 L Ma, D J Wang, H M Zhang, et al.. The origin of 505 nmpeaked photoluminescence from Ba₃MgSi₂O₈ : Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor for white-light-emitting diodes [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11(2); E1-E4.
- 16 W B Im, Y-I Kim, H S Yoo, *et al.*. Luminescent and structural properties of (Sr_{1-x}, Ba_x)₃MgSi₂O₈: Eu²⁺, effects of Ba content on the Eu²⁺ site preference for thermal stability [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(2): 557-564.
- 17 Ding Wenge, Lu Yunxia, Sun Xue, *et al.*. Temperaturedependent photoluminescence of silicon-nanostructure thin film [J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(8): 0831002.
 丁文革,卢云霞,孙 雪,等. 纳米硅结构薄膜光致发光的温度

依赖特性[J]. 光学学报, 2012, 32(8): 0831002.

18 B Henderson, G F Imbusch. Optical Spectroscopy of Inorganic

Solids [M]. Oxford: Clarendon Press, 1989.

- 19 D Hsu, J L Skinner. On the thermal broadening of zero-phonon impurity lines in absorption and fluorescence-spectra [J]. J Chem Phys, 1984, 81(4): 1604-1613.
- 20 D Hsu, J L Skinner. Nonperturbative theory of temperaturedependent optical dephasing in crystals . 1. acoustic or optical phonons [J]. J Chem Phys, 1984, 81(12): 5471-5479.
- 21 D E Mccumber, M D Sturge. Linewidth and temperature shift of R lines in ruby [J]. J Appl Phys, 1963, 34(6): 1682-1684.
- 22 J F Suyver, J J Kelly, A Meijerink. Temperature-induced line broadening, line narrowing and line shift in the luminescence of nanocrystalline ZnS: Mn²⁺ [J]. Journal of Luminescence, 2003, 104(3): 187-196.
- 23 Zhang Xisheng, Yan Chunyu, Yao Chenzhong, et al.. Temperature properties of fluorescence spectra in Tm³⁺-doped LaOF and SiO₂ nano systems [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31 (3): 0316004.

张喜生, 晏春愉, 姚陈忠, 等. Tm³⁺ 掺杂的 LaOF 和 SiO₂ 纳米 体系中荧光光谱温度特性的研究[J]. 光学学报, 2011, 31(3): 0316004.

栏目编辑:韩 峰