

文章编号:1004-4213(2011)03-0336-4

$\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 红色发光材料的光谱特性

王志军, 李盼来, 杨志平, 郭庆林

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘 要:采用高温固相法制备了 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 红色发光材料, 研究了 Eu^{3+} 掺杂浓度、电荷补偿剂等对材料发光性质的影响, 并利用 X 射线衍射及光谱等技术对材料的性能进行了表征. 研究结果显示: 在 400 nm 近紫外光激发下, 材料呈多峰发射, 分别由 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 能级跃迁产生, 主峰位于 621 nm; 监测 621 nm 发射峰, 所得激发光谱由 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移带 (200~350 nm) 和 f-f 高能级跃迁吸收带 (350~450 nm) 组成, 主峰位于 400 nm; 改变 Eu^{3+} 掺杂浓度, $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料的发射强度随之改变, Eu^{3+} 浓度为 5 mol% 时, 强度最大; 依据 Dexter 理论, 得知引起浓度猝灭的原因为电偶极-电偶极相互作用; 添加电荷补偿剂, 可增强 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料的发射强度, 其中以添加 Li^+ , Cl^- 时, 材料发射强度提高最明显.

关键词:白光 LED; $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$; 光谱特性

中图分类号: O482. 31; O433. 1; O433. 4

文献标识码: A doi:10. 3788/gzxb20114003. 0336

0 引言

近年来, 白光 LED 作为新一代节能光源, 引起了人们的普遍关注^[1-2]. 目前可实现产业化的是光转换型白光 LED, 如蓝光 GaN 管芯泵浦 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 黄色荧光粉型白光 LED^[3], 然而, 该类白光 LED 缺少红色成分, 色彩还原性较差, 因此, 添加合适的红色补光粉, 一定程度上可解决该问题^[4]. 若采用紫外-近紫外芯片 (350~410 nm) 激发红、绿和蓝三基色或单基质全色荧光粉合成新型的白光 LED, 则可避免该类问题^[5-6]. 目前, 这方面的研究已有一些报道, 如, Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 等激活的硅酸盐、氮化物和硼酸盐等材料^[7-9], 但这些材料多在短波紫外有较好地吸收, 而在长波紫外波段吸收较差, 与当前的紫外-近紫外管芯的发射不很匹配, 因此, 适于长波紫外光高效激发的发光材料仍是白光 LED 用荧光粉领域的前沿课题之一. 近期, 碱-碱土金属磷酸盐以其合成温度低和物理化学性质稳定等特点而获得了广泛关注^[10-12]. 基于此, 本文以 KBaPO_4 为基质, 以 Eu^{3+} 为激活剂, 制备适于长波紫外光高效激发, 具有红色发射的白光 LED 用荧光粉, 通过选择合适的实验条件来改善材料的发光性能, 研究结果将为白光 LED 用碱-碱土金属磷酸盐

荧光粉的发展提供帮助.

1 材料制备与检测

将分析纯的 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和高纯的 Eu_2O_3 (99. 99%) 按化学式 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 称量, 在玛瑙研钵中研磨均匀, 置于刚玉坩埚, 放入马弗炉中, 于 950 °C 烧结 3 h, 制得 $\text{KBa}_{1-x}\text{PO}_4 : x\text{Eu}^{3+}$ 系列材料. 通过添加分析纯的 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和 NH_4Cl , 来引入 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 作为补偿电荷, 可研究电荷补偿剂对材料发射强度等的影响.

在室温环境下, 采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪 (辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$, 40 kV, 40 mA, $\lambda = 0. 154 06 \text{ nm}$, 扫描速度为 8°/分, 步长 0. 02°, 扫描范围 10°~80°) 测定样品的粉末衍射图; 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. 1 nm).

2 结果与讨论

2.1 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料的晶体结构

$\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料的 X 射线粉末衍射图 (X-Ray Diffraction, XRD) 如图 1, Eu^{3+} 浓度为 2 mol%. 对比发现, 衍射峰数据与标准粉末衍射卡片 JCPDS

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50902042)、河北省自然科学基金 (No. E2009000200、E2010000283) 和河北省教育厅基金 (No. 2009313) 资助

第一作者: 王志军 (1979-), 女, 讲师, 硕士, 主要研究方向为发光与显示材料. Email: wangzhijunmail@yahoo. com. cn

收稿日期: 2010-08-09; **修回日期:** 2010-09-06

33-1210 相符,表明晶体结构未受 Eu³⁺ 的影响,为纯相的 KBaPO₄ 晶体. KBaPO₄ 具有斜方六面体结构,晶格常量为 $a=0.7708\text{ nm}$ 、 $b=0.9978\text{ nm}$ 、 $c=0.5665\text{ nm}$.

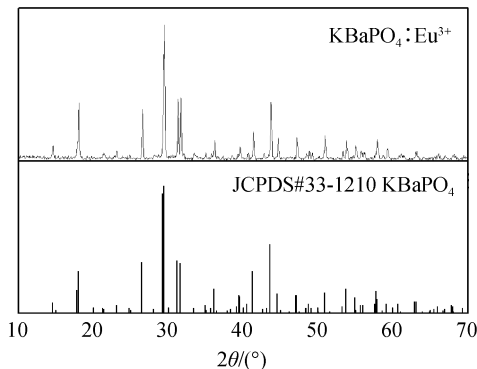


图1 KBaPO₄:Eu³⁺ 材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of KBaPO₄:Eu³⁺ phosphor

2.2 KBaPO₄:Eu³⁺ 材料的激发与发射光谱

KBaPO₄:Eu³⁺ 材料的激发与发射光谱如图 2, Eu³⁺ 浓度为 2 mol%. 在 400 nm 近紫外光激发下,材料呈多峰发射,发射峰分别为 582、597、621、659 和 695 nm,对应 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_J($J=0,1,2,3,4$) 辐射跃迁. 可见,在 KBaPO₄ 中, Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F₂ 发射最强,说明 Eu³⁺ 处于非反演对称中心格位,晶体场奇次项可以将相反宇称态混合到 4f⁶ 组态能级中,此时电偶极跃迁不再严格禁戒, Eu³⁺ 以 ⁵D₀→⁷F₂ 受迫电偶极跃迁发射为主.

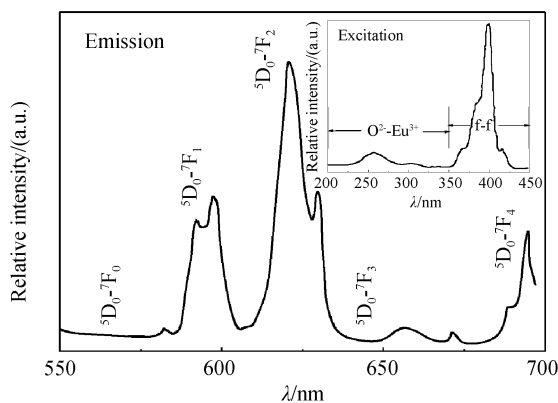


图2 KBaPO₄:Eu³⁺ 材料的激发与发射光谱

Fig. 2 Emission and excitation spectra of KBaPO₄:Eu³⁺ phosphor The inset: Excitation spectrum of KBaPO₄:Eu³⁺ phosphor

监测 KBaPO₄:Eu³⁺ 材料的 621 nm 最强发射峰,得到的激发光谱也呈多峰特征. 主要由 O²⁻→Eu³⁺ 电荷迁移带 (200~350 nm) 和 f-f 高能级跃迁吸收带 (350~450 nm) 组成,主峰位于 400 nm. Eu³⁺ 取代 Ba²⁺ 进入晶格时,属不等价取代,晶体中可能产生氧空位或空穴,使得邻近 Eu³⁺ 的 O²⁻ 阴离子的 2p 电子很难迁移到 Eu³⁺ 的 4f 能级,从而导致 Eu³⁺→O²⁻ 之间电荷迁移跃迁效率降低,对应到激

发光谱上,即 Eu³⁺→O²⁻ 的电荷迁移态 CTS 的跃迁峰值较低. 位于 350~450 nm 的激发带归属于 Eu³⁺ 的 f-f 跃迁,是 Eu³⁺ 的特征吸收峰,对应于 Eu³⁺ 的 ⁷F₀-⁵L₆ 能级跃迁. Eu³⁺ 在 KBaPO₄ 基质中,其内层 4f 电子受到 5s²5p⁶ 外层电子屏蔽作用,4f 电子跃迁发射实质上是稀土离子自身的独特行为,与发光中心所处晶体场环境关系不大,使得 Eu³⁺ 的 f-f 跃迁强度远高于 Eu³⁺→O²⁻ 的电荷迁移态的跃迁强度^[13]. 上述结果显示,KBaPO₄:Eu³⁺ 可被 400 nm 长波紫外光有效激发,与 UV-LED (350~410 nm) 管芯匹配,是一种很好的白光 LED 用红色荧光粉.

2.3 Eu³⁺ 浓度对 KBaPO₄:Eu³⁺ 材料发射强度的影响

荧光粉的发射强度主要取决于掺入稀土离子的含量,即发光中心的多少^[2]. 因此, Eu³⁺ 浓度是影响材料发射强度的主要因素. 在 1~10 mol% 内改变 Eu³⁺ 掺杂浓度,研究 KBaPO₄:Eu³⁺ 材料发射强度的变化情况,结果如图 3. 图中显示,随 Eu³⁺ 浓度的增大,材料的光谱分布并未改变,但材料的发射强度却表现出先增大后减小的变化趋势, Eu³⁺ 浓度为 5 mol% 时,强度最大,即出现了浓度猝灭现象. 通常,引起激活离子发光浓度猝灭的原因主要有离子间的交叉弛豫、能量在离子间迁移最终到达猝灭中心(即缺陷或其它杂质)和电多极相互作用等.

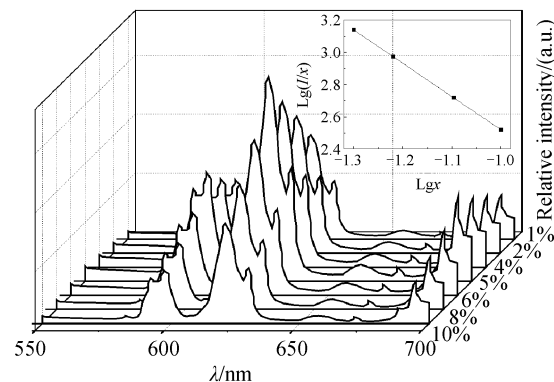


图3 Eu³⁺ 浓度对 KBaPO₄:Eu³⁺ 材料发射强度的影响

Fig. 3 Effect of Eu³⁺ content on emission intensity of KBaPO₄:Eu³⁺ phosphor The inset: Relationship between the $\lg(I/x)$ and $\lg x$

通过分析前期的研究结果^[2, 14],可以认为 Eu³⁺ 在 KBaPO₄ 中发射的浓度猝灭机理也应为电多极相互作用. Dexter 理论^[15]指出,发光强度 I 与摩尔浓度 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, β 为常量, $\theta=6, 8, 10$ 时,对应电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用.

通过测定 Eu³⁺ 掺杂浓度分别为 5 mol%、

6 mol%、8 mol% 和 10 mol% 时,对应的 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料的发射强度 I ,得到 $\lg(I/x) - \lg x$ 的关系曲线,结果如图 3 中插图所示.由图中直线的斜率可得 $\theta = 6.09 \approx 6$,说明 Eu^{3+} 发射的浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用.

2.4 电荷补偿对 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料发射强度的影响

对于 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料, Eu^{3+} 取代基质中的 Ba^{2+} ,则在 Eu^{3+} 处正电荷 1 价过剩,电荷失配,若引入 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ ,则 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 取代基质中的 Ba^{2+} 会相应的产生一个负电荷过剩,这两个取代,因电荷吸引,靠的很近,形成电荷补偿,在大范围内看材料呈中性,此时材料的发射性能可能会发生变化;同理,若引入 Cl^- 也可消除电荷过剩.基于此,本文引入 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或 Cl^- ,观测材料发射强度的变化情况,结果如图 4.图中显示,随电荷补偿剂浓度的增大,材料的发射强度均表现出先增大后减小的变化趋势,但强度最大值及对应的电荷补偿剂浓度略有不同. Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 的最佳浓度分别为 6 mol%、5 mol%、5 mol% 和 6 mol%,其中 Li^+ 和 Cl^- 的掺杂浓度最大,且对强度的增强效果最好,这可能与 Li^+ (0.059 nm) 和 Cl^- (0.069 nm) 的半径较小,更易进入基质晶格有关^[14].

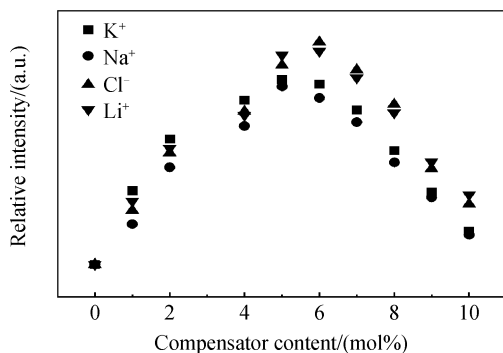


图 4 电荷补偿对 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料发射强度的影响
Fig. 4 Effect of compensators on emission intensity of $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor

3 结论

采用高温固相法制备了 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料.实验结果显示,材料适于 400 nm 长波紫外光激发,可发射主峰位于 621 nm 的红色光;通过改变 Eu^{3+} 掺杂浓度,控制了 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料的发射强度,当 Eu^{3+} 浓度为 5 mol% 时,强度最大;利用 Dexter 理论得出浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用;添加电荷补偿剂可在很大程度上提高 $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料的发射强度,以添加 Li^+ 、 Cl^- 时效果最明显.

参考文献

[1] WU Xiao-ming, HOU Qing-chuan, HUA Yu-lin, *et al.* White

organic light-emitting devices using organic/inorganic color conversion film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(4): 596-599.

吴晓明,侯庆传,华玉林,等.利用复合色彩转换膜实现白色有机电致发光[J].光子学报,2010,**39**(4):596-599.

[2] WANG Zhi-jun, LU Wei, LI Pan-lai, *et al.* Spectral characteristics of $\text{LiSrBO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor for white LED [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(5): 913-917.

[3] NAKAMURA S, FASOL G. The blue laser diode [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997: 1-24.

[4] SETLUR A A, HEWARD W J, GAO Y, *et al.* Crystal chemistry and luminescence of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si, Ge})_3\text{O}_{12}$ and its use in LED based lighting [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(14): 3314-3322.

[5] KUO C H, SHEU J K, CHANG S J, *et al.* n-UV + blue/green/red white light emitting diode lamps [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, **42**(4B): 2284-2287.

[6] LI P L, WANG Z J, YANG Z P, *et al.* $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{10} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$: A potential single-phase white light-emitting phosphor for UV light emitting diodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **157**(5): H504-H509.

[7] ZHANG Z, WANG J, ZHANG M, *et al.* The energy transfer from Eu^{2+} to Tb^{3+} in calcium chlorapatite phosphor and its potential application in LEDs [J]. *Applied Physics B*, 2008, **91**: 529-537.

[8] SIVAKUMAR V, VARADARAJU V. $\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ luminescence and $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ energy-transfer studies on $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$: A white light-emitting phosphor [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(7): J179-J184.

[9] XIAO F, XUE Y N, MA Y Y, *et al.* $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$: A potential tunable blue-white-red phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, **405**(3): 891-895.

[10] TANG Y S, HU S F, LIN C C, *et al.* Thermally stable luminescence of $\text{KSrPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light UV light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**: 151108-1-3.

[11] WU Z C, LIU J, GONG M L, *et al.* Optimization and temperature-dependent luminescence of $\text{LiBaPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor for near-UV light-emitting diodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(3): H153- H156.

[12] LIN C C, LIU R S, TANG Y S, *et al.* Full-color and thermally stable $\text{KSrPO}_4 : \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}$) phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155**(9): J248-J251.

[13] THIM G P, BRITO H F, SILVA S A, *et al.* Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol-gel process [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **171**: 375-381.

[14] LI Pan-lai, WANG Zhi-jun, YANG Zhi-ping. Influence of charge compensation on the spectra characteristics of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(12): 2511-2514.

李盼来,王志军,杨志平.电荷补偿对 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 材料光谱特性的影响[J].光子学报,2008,**37**(12):2511-2514.

[15] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1954, **22**(5): 1063-1067.

Spectral Characteristics of K₂BaPO₄:Eu³⁺ Red Emitting Phosphor

WANG Zhi-jun, LI Pan-lai, YANG Zhi-ping, GUO Qing-lin

(College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: K₂BaPO₄:Eu³⁺ phosphor was synthesized by the high temperature solid state reaction method, and the effects of Eu³⁺ concentration and charge compensators on the luminescent characteristics of the phosphor were investigated. The phase present of the samples was characterized by powder X-ray diffraction (XRD) (D/max-rA, Cu K α , 40 kV, 40 mA, $\lambda=0.15406$ nm). The excitation and emission spectra of these phosphors were measured by a SHIMADZU RF-540 fluorescence spectrophotometer. The research results show that under 400 nm excitation, the phosphor presents several emission peaks, which correspond to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J(J=0,1,2,3,4)}$ transition of Eu³⁺, respectively, and the highest emission locate at 621 nm; monitored at 621 nm emission, the excitation spectrum contains 200~350 nm and 350~450 nm two excitation bands, which correspond to a weak charge transition^broad band absorption CTS and a strong f-f transition absorption of Eu³⁺, respectively, and the highest peak locates at 400 nm; the emission intensity of the phosphor was influenced by the Eu³⁺ concentration, and it reaches the maximum at 5 mol% Eu³⁺; the concentration quenching occurs when the Eu³⁺ concentration is beyond 5 mol%, and the concentration self-quenching mechanisms are the d-d interaction by Dexter theory; under the conditions of charge compensator incorporated in the phosphor, the emission intensity can be enhanced, and can obtain the prime function with doping Li⁺ or Cl⁻.

Key words: White LED; K₂BaPO₄:Eu³⁺; Spectral characteristics