

文章编号: 1000-7032(2009)05-0606-04

LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺ 材料的发光特性

李盼来, 杨志平, 王 颖, 王志军, 郭庆林, 李 旭

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要: 采用固相法制备了 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺ 材料,并研究了材料的发光特性。LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺ 材料的发射光谱均呈多峰发射,对应于 Ca, Sr, Ba, 其主发射峰分别是 Dy³⁺ 的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} (484, 486, 486 nm), ⁶H_{13/2} (577, 578, 578 nm) 和 ⁶H_{11/2} (668, 668, 666 nm) 跃迁。监测黄色发射峰时,所得激发光谱峰值位置相同,主激发峰分别为 331, 368, 397, 433, 462, 478 nm, 对应 Dy³⁺ 的⁶H_{15/2}→⁴D_{7/2}, ⁶P_{7/2}, ⁶M_{21/2}, ⁴G_{11/2}, ⁴I_{15/2} 和 ⁶F_{9/2} 跃迁。研究了敏化剂 Ce³⁺ 及电荷补偿剂 Li⁺、Na⁺ 和 K⁺ 对 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺ 材料发光强度的影响。结果显示:加入敏化剂 Ce³⁺ 提高了材料的发光强度,发光强度最大处对应的 Ce³⁺ 浓度为 3%;加入电荷补偿剂 Li⁺、Na⁺ 和 K⁺ 后,材料的发光强度也得到了明显提高,但发光强度最大处对应的 Li⁺、Na⁺ 和 K⁺ 浓度不同,依次为 4%、4% 和 3%。

关键词: LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺; Ce³⁺; 碱金属离子**中图分类号:** O482.31**PACS:** 78.55.Hx**PACC:** 3250F; 7855**文献标识码:** A

1 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^[1-3]。目前可实现产业化的是光转换型白光 LED,如:日本日亚化学公司用蓝光 GaN 管芯泵浦 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉,研发出了白光 LED^[4]。随着白光 LED 的发展,光转换材料成为人们的研究热点。光转换材料的发光强度是衡量其能否应用于白光 LED 的一个重要参量,目前人们在如何提高材料的发光强度方面已经做了一些研究,如:通过改变激活剂浓度、合成温度、合成方法,选用合适的共激活剂、基质等方式来提高材料的发光强度^[5-11]。本工作组多年来也在致力于白光 LED 用光转换材料的研究,在本文中我们试图通过添加敏化剂 Ce³⁺ 或电荷补偿剂 Li⁺、Na⁺、K⁺ 的方式来提高 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺ 材料的发光强度,研究结果将为白光 LED 用光转换材料的发展提供帮助。

2 实 验

用固相法制备 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺

等材料。原材料有:CaCO₃(99.9%)、SrCO₃(99.9%)、BaCO₃(99.9%)、Li₂CO₃(99.9%)、Na₂CO₃(99.9%)、K₂CO₃(99.9%)、H₃BO₃(99.9%)、Dy₂O₃(99.9%)和 CeO₂(99.9%)。按所设计的化学计量比,称取以上原料,在玛瑙研钵中混合均匀并充分研磨,装入刚玉坩埚,于 700 °C 灼烧 2 h,制得 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺ 材料;在还原气氛 V(H₂):V(N₂) = 5:95 中于 700 °C 灼烧 2 h,制得 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Ce³⁺ 材料。采用日本岛津 RF-540 紫外分光光度计测量材料的激发与发射光谱。所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Dy³⁺ 和 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Ce³⁺ 材料的激发与发射光谱

图 1 为 LiM(*M* = Ca, Sr, Ba)BO₃:Ce³⁺ 材料的发射光谱,Ce³⁺ 掺杂浓度为 3%。LiCaBO₃:Ce³⁺、LiSrBO₃:Ce³⁺ 和 LiBaBO₃:Ce³⁺ 材料的发射光谱均为宽带发射,位于蓝区,主发射峰分别为 428, 436, 440 nm, Ce³⁺ 的宽带发射有利于起敏化作用。

收稿日期: 2008-10-24; **修订日期:** 2008-11-06**基金项目:** 河北省自然科学基金(E2009000209); 河北省教育厅基金(2009313); 河北省科学技术发展基金(51215103b); 河北大学青年基金(2006Q06)资助项目**作者简介:** 李盼来(1978-),男,河北河间人,主要从事发光材料与显示方面的研究。

E-mail: lipanlai@sohu.com

图2为 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 材料的发射与激发光谱, Dy^{3+} 掺杂浓度为3%。 $\text{LiCaBO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{LiSrBO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{LiBaBO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 材料的发射光谱均呈多峰发射, 对应于含 $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 的三种材料其主发射峰分别是 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (484, 486, 486 nm), ${}^6\text{H}_{13/2}$ (577, 578, 578nm) 和 ${}^6\text{H}_{11/2}$ (668, 668, 666 nm) 跃迁^[12], 即, 三种材料的发射光谱峰值位置基本重合。监测三种材料的黄色发射峰, 所得激发光谱峰值位置相同, 主激发峰分别为 331, 368, 397, 433, 462, 478 nm, 分别对应于 Dy^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{M}_{21/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^6\text{F}_{9/2}$ 跃迁^[12]。由激发光谱可以看出, 三种材料在紫外区及蓝色区均有很好的吸收。

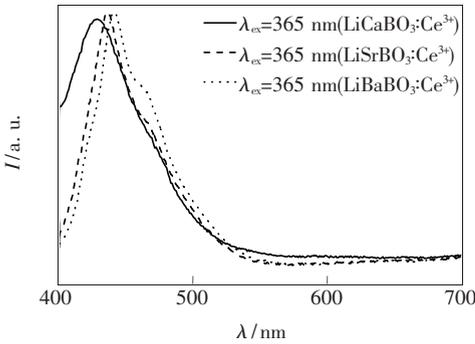


图1 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}^{3+}$ phosphor

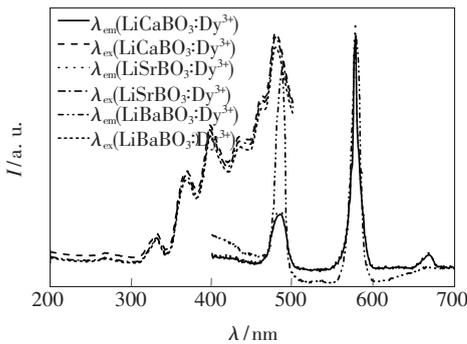


图2 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 材料的激发与发射光谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ phosphor

3.2 Ce^{3+} 对 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

由于 Ce^{3+} 在紫外区有宽带吸收和发射, 而 Dy^{3+} 在紫外区有吸收带, 且 Ce^{3+} 的发射带和 Dy^{3+} 的吸收带有重叠, 因此 Ce^{3+} 能够将能量传递

给 Dy^{3+} 起到敏化的作用。实验中发现, Ce^{3+} 的加入可以明显地提高 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 材料的发光强度, 即 Ce^{3+} 对 Dy^{3+} 产生了敏化作用。将 Ce^{3+} 和 Dy^{3+} 共激活的 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3$ 材料表示成 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{1-x-y} \text{BO}_3 : \text{Ce}_x^{3+}, \text{Dy}_y^{3+}$ 。 x, y 值可以在一定范围内变化。固定 $y = 0.03$, 改变 x , 测得材料的发光强度如图3所示。当 $x = 0$ 时, $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{1-x-y} \text{BO}_3 : \text{Ce}_x^{3+}, \text{Dy}_y^{3+}$ 材料亮度较低, 随着 x 的增大, 亮度逐渐增大, 当 $x = 0.03$ 时, 发光强度最大, 而后随 x 的增大, 材料的发光强度减小, 但仍高于 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$ 的强度。固定 $x = 0.03$, 改变 y , 所测 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{1-x-y} \text{BO}_3 : \text{Ce}_x^{3+}, \text{Dy}_y^{3+}$ 材料相对亮度如图4所示。由图知, 在一定范围内, 随 y 的增大, 合成材料的相对亮度也逐渐增大, 当 $y = 0.03$ 时, 强度最大, y 继续增大时, 相对亮度反而减小, 即发生了浓度猝灭。本实验中, Dy^{3+} 的浓度猝灭在 $y = 0.03$

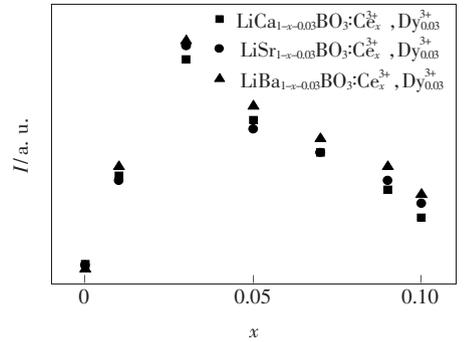


图3 Ce^{3+} 浓度对 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_x^{3+}, \text{Dy}_{0.03}^{3+}$ 材料发光强度的影响

Fig. 3 Effect of Ce^{3+} concentration on luminescence intensity of $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_x^{3+}, \text{Dy}_{0.03}^{3+}$ phosphor

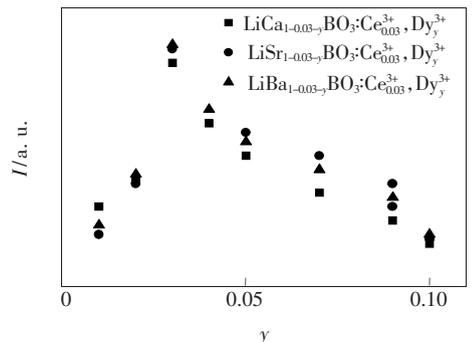


图4 Dy^{3+} 浓度对 $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_{0.03}^{3+}, \text{Dy}_y^{3+}$ 材料发光强度的影响

Fig. 4 Effect of Dy^{3+} concentration on luminescence intensity of $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_{0.03}^{3+}, \text{Dy}_y^{3+}$ phosphor

处,因此,为保证获取较高的发光强度, y 应控制在 0.02 ~ 0.04 之间。

3.3 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 对 LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

在 LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料中, Dy^{3+} 离子取代基质中的 M^{2+} 离子,但是,由于电荷价态不匹配可能会对合成材料的发光性能产生影响。本文中引入 Li^+ (Li_2CO_3)、 Na^+ (Na_2CO_3) 和 K^+ (K_2CO_3) 作为电荷补偿剂来使电荷匹配。观测 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 对合成材料发光强度的影响,取 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Dy^{3+} 的摩尔分数均为 3%,结果如图 5、6 和 7 所示。可以看出, LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料的发光强度随电荷补偿剂浓度的演化趋势相同,即,随浓度的增大,发光强度先增大后减小,分析认为,电荷补偿剂进入基质晶格后,晶格产生了畸变,从而使 Dy^{3+} 的跃迁发射几率得到提高,增强了材料的发光强度。然而,电荷补偿剂不同时,发光强度最大值处对应的浓度不同,如,对应 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 时,浓度依次为 4%、4% 和 3%。 Li^+ 、 Na^+ 的掺入量较大,其原因

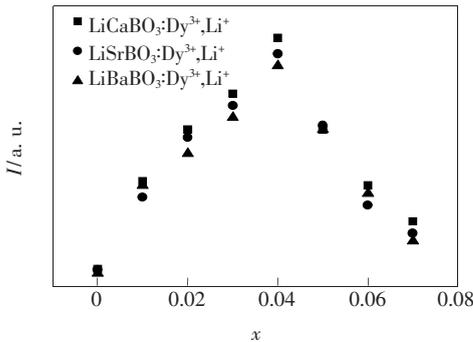


图 5 Li^+ 浓度对 LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

Fig. 5 Effect of Li^+ concentration on luminescence intensity of LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor

参 考 文 献:

- [1] Li Panlai, Yang Zhiping, Wang Zhijun, *et al.* Luminescence characteristics of Eu^{3+} activated borate phosphor for white light emitting diode [J]. *Chin. Phys. B*, 2008, **17**(5):1907-1910.
- [2] Park J K, Kim C H, Park S H, *et al.* Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(10):1647-1649.
- [3] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, *et al.* Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phsae full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(15):2931-2933.
- [4] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997, 1-24.

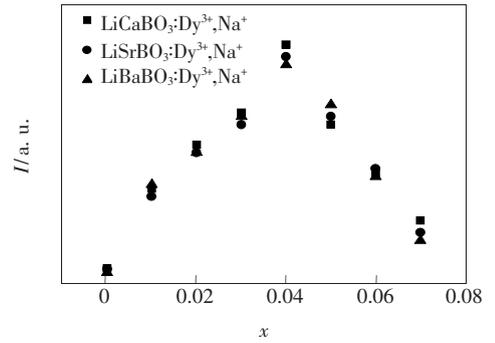


图 6 Na^+ 浓度对 LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

Fig. 6 Effect of Na^+ concentration on luminescence intensity of LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor

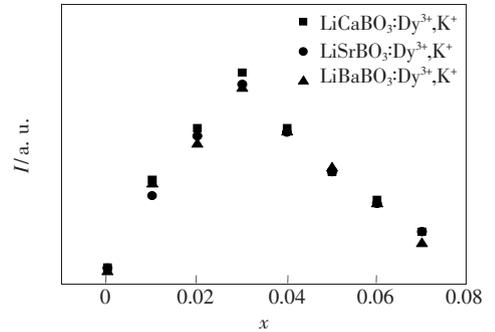


图 7 K^+ 浓度对 LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

Fig. 7 Effect of K^+ concentration on luminescence intensity of LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor

可能与其离子半径较小有关。

4 结 论

采用固相法制备了 LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料。通过添加敏化剂 Ce^{3+} 或电荷补偿剂 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 提高了 LiM ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ 材料的发光强度。研究结果为如何提高白光 LED 用光转换材料的发光强度提供了参考。

- [5] Lim M I, Park J K, Kim C H, *et al.* Luminescence characteristics of green light emitting $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**(19):1351-1353.
- [6] Li Panlai, Yang Zhiping, Pang Libin, *et al.* Luminescent characteristics of $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for white LED [J]. *J. Rare Earths*, 2008, **26**(1):44-47.
- [7] Hu Yunsheng, Zhuang Weidong, Ye Hongqi, *et al.* A novel red phosphor for white light emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2005, **390**(1-2):226-229.
- [8] Zhang Guoyou, Zhao Xiaoxia, Meng Qingyu, *et al.* Preparation and properties of red emitting phosphor $\text{Gd}_2\text{MO}_3\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):57-61 (in Chinese).
- [9] Liu Xingren. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):291-301 (in Chinese).
- [10] Yang Yi, Jin Shangzhong, Shen Changyu, *et al.* Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphors for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):800-804 (in Chinese).
- [11] LI Xuezheng, Wang Dajian, Gu Tiecheng, *et al.* Sol spray-microwave calcining and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ hosted phosphors for white light emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):989-995 (in Chinese).
- [12] Li Panlai, Yang Zhiping, Wang Zhijun, *et al.* White-light-emitting diodes of UV-based $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$ and luminescent properties [J]. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(10-11):1455-1457.

Luminescent Characteristics of $\text{LiM}(M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ Phosphor

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

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

Abstract: $\text{LiM}(M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors were synthesized by solid state reaction, and their luminescent characteristics were investigated. The emission spectra of $\text{LiM}(M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors show several bands, and the main emission peaks corresponding to Ca, Sr and Ba ion are the ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (484, 486 and 486 nm), ${}^6\text{H}_{13/2}$ (577, 578 and 578 nm) and ${}^6\text{H}_{11/2}$ (668, 668 and 666 nm) typical transitions of Dy^{3+} . The excitation spectra for the yellow emission have the same excitation peaks located at 331, 368, 397, 433, 462 and 478 nm, corresponding to the ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$, ${}^6\text{M}_{21/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^6\text{F}_{9/2}$ transitions of Dy^{3+} . The effects of doping Ce^{3+} or Li^+ , Na^+ , K^+ on the luminescence intensities of $\text{LiM}(M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors were studied, and the results showed that the intensities of $\text{LiM}(M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors are obviously effected. The intensities increase with increasing Ce^{3+} concentration and reach the maximum value at 3%. Under the condition of doping Li^+ , Na^+ and K^+ , the intensities are enhanced, however, the charge compensation concentration corresponding to the maximum emission intensity is different with different charge compensation ions, and the optimal concentrations are 4%, 4% and 3% corresponding to Li^+ , Na^+ and K^+ , respectively.

Key words: $\text{LiM}(M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$; Ce^{3+} ; alkaline metal ions

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A