

文章编号: 1000-7032(2009)05-0606-04

# LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> 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( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> 材料,并研究了材料的发光特性。LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> 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 Dy<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> (484, 486, 486 nm), <sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> (577, 578, 578 nm) 和 <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> (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 Dy<sup>3+</sup> 的<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>D<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>M<sub>21/2</sub>, <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>6</sup>F<sub>9/2</sub> 跃迁。研究了敏化剂 Ce<sup>3+</sup> 及电荷补偿剂 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 对 LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> 材料发光强度的影响。结果显示:加入敏化剂 Ce<sup>3+</sup> 提高了材料的发光强度,发光强度最大处对应的 Ce<sup>3+</sup> 浓度为 3%;加入电荷补偿剂 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 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<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 浓度不同,依次为 4%、4% 和 3%。

**关键词:** LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup>; Ce<sup>3+</sup>; 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<sup>[1-3]</sup>。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:Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉,研发出了白光 LED<sup>[4]</sup>。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<sup>[5-11]</sup>。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 Ce<sup>3+</sup> 或电荷补偿剂 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 的方式来提高 LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> 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( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup>

等材料。原材料有:CaCO<sub>3</sub> (99.9%)、SrCO<sub>3</sub> (99.9%)、BaCO<sub>3</sub> (99.9%)、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.9%)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.9%)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.9%)、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99.9%)、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%) 和 CeO<sub>2</sub> (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( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> 材料;在还原气氛 V(H<sub>2</sub>):V(N<sub>2</sub>) = 5:95 中于 700 °C 灼烧 2 h,制得 LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> 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( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> 和 LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱

图 1 为 LiM( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )BO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> 材料的发射光谱,Ce<sup>3+</sup> 掺杂浓度为 3%。LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>、LiSrBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> 和 LiBaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> 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, Ce<sup>3+</sup> 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,  $\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Dy}^{3+}$  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<sup>[12]</sup>, 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  $\text{Dy}^{3+}$  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<sup>[12]</sup>。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。

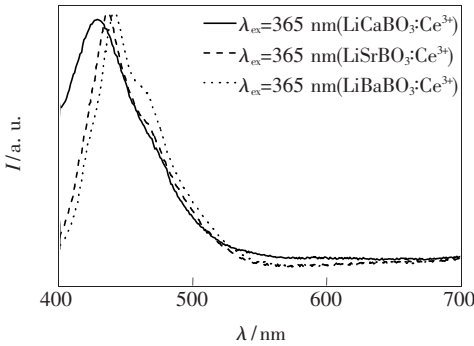


图1  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  的发射光谱  
Fig. 1 Emission spectra of  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  phosphor

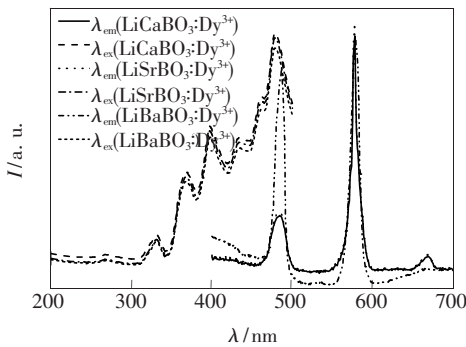


图2  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$  材料的激发与发射光谱  
Fig. 2 Excitation and emission spectra of  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Dy}^{3+}$  phosphor

### 3.2 $\text{Ce}^{3+}$ 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  $\text{Ce}^{3+}$  在紫外区有宽带吸收和发射, 而  $\text{Dy}^{3+}$  在紫外区有吸收带, 且  $\text{Ce}^{3+}$  的发射带和  $\text{Dy}^{3+}$  的吸收带有重叠, 因此  $\text{Ce}^{3+}$  能够将能量传递

给  $\text{Dy}^{3+}$  起到敏化的作用。实验中发现,  $\text{Ce}^{3+}$  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  $\text{Ce}^{3+}$  对  $\text{Dy}^{3+}$  产生了敏化作用。将  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  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,  $\text{Dy}^{3+}$  的浓度猝灭在  $y = 0.03$

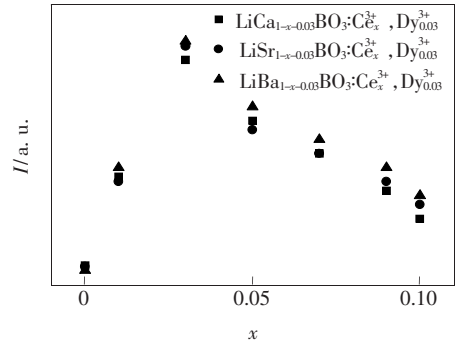


图3  $\text{Ce}^{3+}$  浓度对  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_x^{3+}, \text{Dy}_{0.03}^{3+}$  材料发光强度的影响  
Fig. 3 Effect of  $\text{Ce}^{3+}$  concentration on luminescence intensity of  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_x^{3+},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

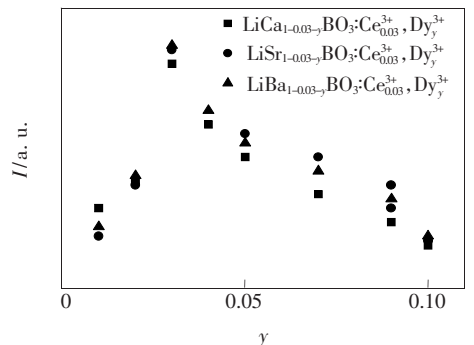


图4  $\text{Dy}^{3+}$  浓度对  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_{0.03}^{3+}, \text{Dy}_y^{3+}$  材料发光强度的影响  
Fig. 4 Effect of  $\text{Dy}^{3+}$  concentration on luminescence intensity of  $\text{LiM} (M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{BO}_3 : \text{Ce}_{0.03}^{3+}, \text{Dy}_y^{3+}$  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 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 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

在  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$  材料中,  $\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Li}^+$  ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、 $\text{Na}^+$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 和  $\text{K}^+$  ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) 作为电荷补偿剂来使电荷匹配。观测  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  对合成材料发光强度的影响,取  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Dy}^{3+}$  的摩尔分数均为 3%,结果如图 5、6 和 7 所示。可以看出,  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  时,浓度依次为 4%、4% 和 3%。 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  的掺入量较大,其原因

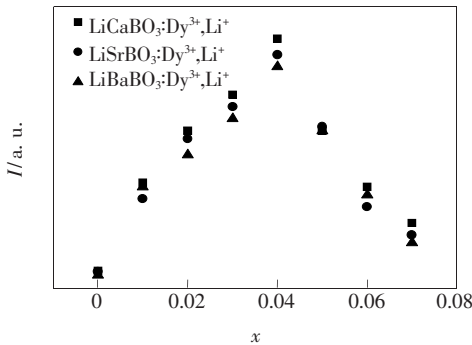


图 5  $\text{Li}^+$  浓度对  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$  材料发光强度的影响

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

### 参 考 文 献:

- [ 1 ] Li Panlai, Yang Zhiping, Wang Zhijun, *et al.* Luminescence characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  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.

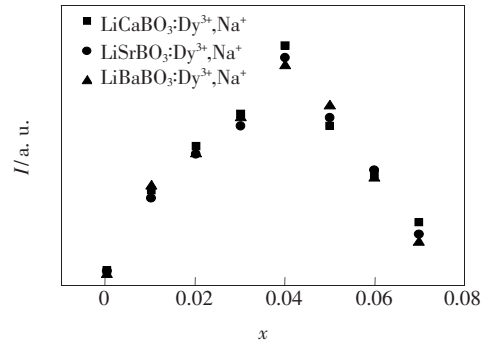


图 6  $\text{Na}^+$  浓度对  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$  材料发光强度的影响

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

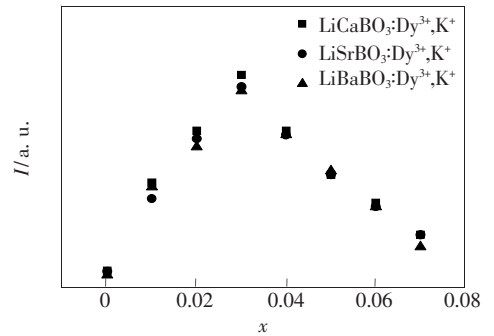


图 7  $\text{K}^+$  浓度对  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$  材料发光强度的影响

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

可能与其离子半径较小有关。

## 4 结 论

采用固相法制备了  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$  材料。通过添加敏化剂  $\text{Ce}^{3+}$  或电荷补偿剂  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  提高了  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Dy}^{3+}$ . 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  $\text{Dy}^{3+}$ . The effects of doping  $\text{Ce}^{3+}$  or  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  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  $\text{Ce}^{3+}$  concentration and reach the maximum value at 3%. Under the condition of doping  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ , 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ , respectively.

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

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A