

文章编号: 1000-7032(2009)06-0754-04

Eu²⁺ 激活的硅酸锶材料的发光特性

王志军, 杨志平, 王 颖, 李盼来, 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: 采用高温固相法制备了 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 黄色发光材料, 研究了 Eu²⁺ 浓度及共激活剂等对材料发光性能的影响。结果显示, 随 Eu²⁺ 浓度的增大, Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 材料发射强度先增强后减弱, 即存在浓度猝灭效应, 根据 Dexter 理论, 其浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用。掺入共激活剂 Yb、Tm 均能提高材料的发射强度。利用 InGaN 管芯分别激发 Sr_{2.98}Eu_{0.01}Tm_{0.01}SiO₅ 和 Sr_{2.98}Eu_{0.01}Yb_{0.01}SiO₅ 材料, 获得了很好的白光发射。

关键词: 发光; 白光 LED; 硅酸锶; Eu²⁺

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^[1,2]。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 管芯激发 YAG: Ce³⁺ 黄色发光粉, 研发出了白光 LED^[3]。尽管 YAG: Ce³⁺ 是一种性能非常好的发光材料, 但是, 由于其发射峰为 550 nm, 从而与蓝光 GaN 管芯组合后得到的白光 LED 存在色彩还原性差, 显色指数低等缺点。因此, 寻求性能更加优异的新型发光材料成为探索热点, 目前的研究多集中在 YAG: Ce、硅酸盐和氮化物等材料^[4~6]。随着研究的深入, 硅酸盐体系成为了研究热点, 在硅酸盐体系中, Eu²⁺ 激活的 Sr₃SiO₅ 材料以其优良的光谱性能而获得关注, 如: Park 等人利用 InGaN(460 nm) 芯片激发 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 材料获得了很好的白光发射, 同时对材料的发光性能进行了初步探索^[7,8]。此外, 本工作组也对 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 材料的合成条件、光谱性能等进行了细致研究, 并将其与 InGaN(460 nm) 芯片组合形成了白光发射^[9,10]。由上可知, Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 材料的确是一种很好的白光 LED 用发光材料, 然而, 在如何提高 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 材料发光性能等方面的研究报道还很少。基于此, 本工作组试图通

过改变 Eu²⁺ 浓度, 进而添加 Yb、Tm 等稀土离子优化材料的发光性能, 促进白光 LED 的发展。

2 实 验

2.1 样品制备

采用高温固相反应方法制备样品, 所用试剂有: SrCO₃ (A. R)、SiO₂ (A. R) 和 Eu₂O₃ (99.99%)。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, 在还原气氛 V(H₂): V(N₂) = 5: 95 中经 1 300 °C 高温灼烧 6 h, 制得 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 样品。

2.2 样品测量

采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪(辐射源为 Cu 靶的 K α , $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 工作条件为 40 kV, 40 mA)分析 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 样品的物相组成。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。所有测量均在室温条件下进行。

3 结果与讨论

3.1 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 材料晶体结构

图 1 为不同 Eu²⁺ 摩尔分数(0.25% ~ 3%)掺杂下 Sr₃SiO₅: Eu²⁺ 材料的 X 射线衍射(XRD)图。通过与标准粉末衍射卡片对比, 其 XRD 衍射峰数

收稿日期: 2009-01-19; 修订日期: 2009-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(50902042); 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: 王志军(1979 -), 女, 河北沧州人, 主要从事发光材料与显示、等离子体科学方面的研究。

E-mail: wangzhijunmail@yahoo.com.cn, Tel: (0312)5079423

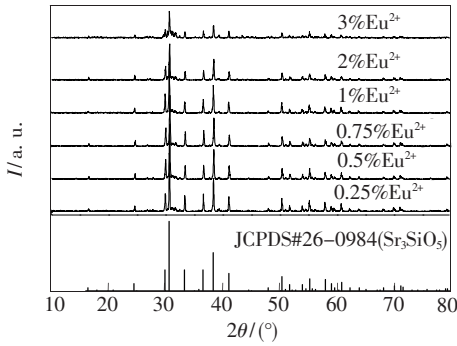


图 1 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with different Eu^{2+} concentration. The results show that the doped Eu^{2+} ions have not caused any significant changes in the host structure.

据与 JCPDS No. 26-0984 卡片数据一致,表明合成样品为纯相的 Sr_3SiO_5 晶体,属于四角型晶系,其晶格常数为: $a = b = 0.6947 \text{ nm}$ 、 $c = 1.075 \text{ nm}$ 。因 Eu^{2+} 和 Sr^{2+} 的离子半径接近,故少量 Eu^{2+} 的加入并未影响晶体结构。

3.2 Eu^{2+} 浓度对 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料发光性能的影响

在 0.25% ~ 3.00% 内改变 Eu^{2+} 浓度,研究 Eu^{2+} 对 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料发光性能的影响,激发光波长为 460 nm,结果如图 2 所示。可以看出,随 Eu^{2+} 浓度的增大,材料的发射强度表现出先增强后减弱的趋势, Eu^{2+} 浓度为 1.00% 时,强度最大,即存在浓度猝灭效应。监测 575 nm 发射峰,所得激发光谱显示,随 Eu^{2+} 浓度的增大,激发峰强度也表现出先增大后减小的趋势,与发射光谱对应。

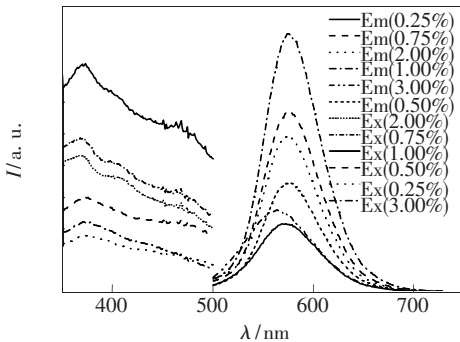


图 2 Eu^{2+} 浓度对 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料激发和发射光谱的影响

Fig. 2 Excitation and emission spectra of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor as function of Eu^{2+} concentration, and the concentration quenching occurs.

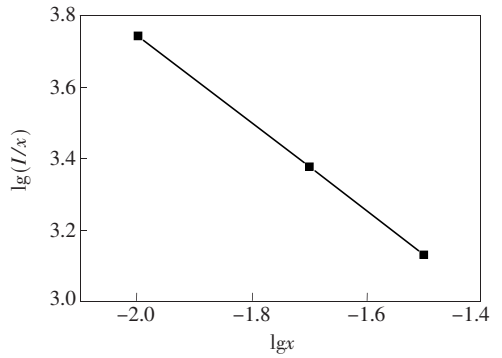


图 3 Eu^{2+} 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系

Fig. 3 Relation between the $\lg(I/x)$ and $\lg x$ of Eu^{2+} . From the slope of the linear, $\theta = 6.13 \approx 6$, and the result indicates that the concentration self-quenching mechanism of Eu^{2+} in Sr_3SiO_5 is the d-d interaction.

下面对浓度猝灭机理进行分析。根据文献 [11],浓度猝灭效应起源于 Eu^{2+} 之间的无辐射能量传递,而这种能量传递可以通过交互作用、辐射再吸收或电多极相互作用完成。对 Eu^{2+} 而言, $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ 跃迁是允许跃迁,而发生交互作用的临界距离约为 0.5 nm^[12]。下面估算一下 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料中 Eu^{2+} 能量传递的临界距离 R_c 。根据 Blasse 关系, $R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3}$,其中 V 是单胞体积, x_c 是临界浓度, N 是单胞内的阳离子数。对于 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料,其晶格常数 $a = b = 0.6947 \text{ nm}$ 、 $c = 1.075 \text{ nm}$,计算得 $V = 0.5188 \text{ nm}^3$; $x_c = 0.01$; $N = 5$ 。将上述数值代入公式,计算可得 $R_c \approx 2.71 \text{ nm}$,远大于 0.5 nm,因此造成能量传递的原因是电多极相互作用。根据 Dexter 理论^[13],若激活剂离子摩尔分数 x 足够大,则发射强度 I 与摩尔分数 x 的关系由公式 $I/x \propto (\beta x^{\theta/3})^{-1}$ 或者 $\lg(I/x) = c - (\theta/3)\lg x$ 决定,式中, β 为常数, $\theta = 6, 8, 10$ 时,分别代表电偶极-偶极、电偶极-四极和电四极-四极相互作用。图 3 是通过测定 Eu^{2+} 浓度大于 1% 时 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料的发光强度 I 所作的 $\lg(I/x)$ - $\lg x$ 关系曲线。由图 3 中直线的斜率可求得 $\theta = 6.13 \approx 6$,说明 Eu^{2+} 发射的自身浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用。

3.3 Yb 、 Tm 对 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料发光性能的影响

引入 M^{3+} ($M = \text{Dy}, \text{Nb}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Er}$),比较 Eu^{2+}/M^{3+} 共激活和 Eu^{2+} 单激活下材料的发射特性。结果显示,当掺入 Yb^{3+} 或 Tm^{3+} 时, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$

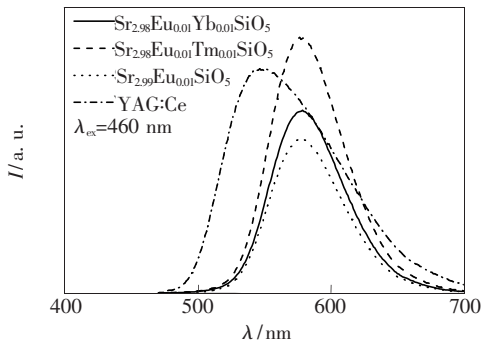


图 4 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ 和 YAG:Ce 材料的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ and YAG:Ce phosphors under 460 nm excitation.

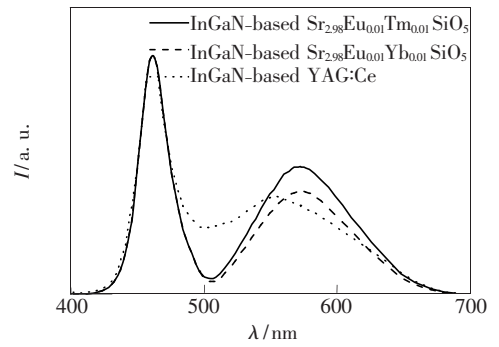


图 5 InGaN 基 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ 和 YAG:Ce 体系的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of InGaN-based $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ and YAG:Ce.

材料的发射强度明显增强,如图 4 所示。图 5 是利用 InGaN 管芯分别激发 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$ 和 YAG:Ce³⁺ 材料时所得的发射光谱。可以看出,均能产生与蓝光互补的蓝光,其与透过材料的蓝光组合形成白光。其中 460 nm 蓝色峰对应 InGaN 芯片发射,575,575,550 nm 发射峰分别对应 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$ 和 YAG:Ce³⁺ 材料的发射。由于 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ 和 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$ 材料的 575 nm 发射峰更靠近长波方向,使得所合成的白光具有更好的显色性。

4 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 黄色发

光材料,通过改变 Eu^{2+} 浓度或添加共激活剂改善了 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料的发光性能。同时探索发现 Eu^{2+} 浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用。利用 InGaN 管芯分别激发 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ 和 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$ 材料,获得了很好的白光发射;同 InGaN 管芯激发的 YAG:Ce 相比,由于 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ 和 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$ 材料的发射波长为 575 nm,更靠近长波方向,使得所得白光显色性更好。因此, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 材料是一种很好的白光 LED 用黄色发光材料。

致谢:感谢北京大学化学系荆西平教授在材料性能测量过程中给予的帮助和指导!

参 考 文 献:

- [1] Liu Xingren. Phosphors for white LED solid state lighting [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):291-301 (in Chinese).
- [2] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase 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.
- [3] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997, 1-24.
- [4] Hiroaki N, Xie R J, Kimoto K, et al. Characterization and properties of green-emitting $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ powder phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(21):211905-1-3.
- [5] Yao Guangqing, Duan Jiefei, Ren Min, et al. Preparation and luminescence of blue light conversion materials YAG:Ce [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2001, **22**(Supp.):21-23 (in Chinese).
- [6] Park J K, Lim M A, Kim C H, et al. White light-emitting diodes of GaN-based $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ and the luminescent properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(5):683-685.
- [7] 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.

- [8] Jee S D, Park J K, Lee S H. Photoluminescence properties of Eu^{2+} -activated Sr_3SiO_5 phosphors [J]. *J. Materials Science*, 2006, **41**(10):3139-3141.
- [9] Li Panlai, Yang Zhiping, Wang Zhijun, *et al.* Preparation and luminescence characteristics of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LED [J]. *Chin. Science Bulletin* (科学通报), 2008, **53**(7):974-977 (in Chinese).
- [10] Li Panlai, Yang Zhiping, Wang Zhijun, *et al.* Spectrum characteristics of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2008, **37**(10):2001-2004 (in Chinese).
- [11] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5):836-850.
- [12] Blasse G. Energy transfer in oxidiic phosphors [J]. *Philips Research Reports*, 1969, **24**:131-144.
- [13] Dexter D L, Schulman J H. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**(5):1063-1067.

Luminescence Characteristics of Eu^{2+} Activated Strontium Silicate Phosphors

WANG Zhi-jun, YANG Zhi-ping, WANG Ying, LI Pan-lai, GUO Qing-lin, LI Xu
(College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors were synthesized by high temperature solid state reaction. The starting materials are the analytic reagents SrCO_3 , SiO_2 , Eu_2O_3 . After the individual materials were mixed in the requisite proportions sufficiently, the powders were calcined at 1300 °C for 6 h under the ambience of 5% H_2 in N_2 to reduce Eu^{3+} to Eu^{2+} . The structure was checked by powder X-ray diffraction (XRD, D/max-rA, Cu K α , 40 kV, 100 mA). The excitation and emission spectra are measured by a Shimadzu RF-540 fluorescence spectrophotometer. All the photoluminescence properties of the phosphors were measured at room temperature. The obtained products are $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors. Effect of Eu^{2+} concentration and co-doping activation on the luminescence characteristics of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors was investigated. The results showed that the emission intensities of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors firstly increase with increasing Eu^{2+} concentration, and then decrease because of concentration quenching. They reach a maximum at 1% Eu^{2+} , and the concentration self-quenching mechanism is the d-d interaction according to the Dexter theory. Moreover, the emission intensities can be enhanced by co-doping rare earth ions, such as Tm^{3+} and Yb^{3+} . The relative spectra of InGaN-based $\text{Sr}_{2.98}\text{-Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$ or YAG:Ce phosphors were measured. Because $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor has longer emission wavelength than YAG:Ce, so the color rendering property of InGaN-based $\text{Sr}_{2.98}\text{-Eu}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{SiO}_5$ or $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Yb}_{0.01}\text{SiO}_5$ is better than that of InGaN-based YAG:Ce. In conclusions, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphor is a promising yellow phosphor for white LED manufacture.

Key words: luminescence; white LED; strontium silicate; Eu^{2+}

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document code: A