

文章编号: 1000-7032(2010)02-0181-04

# 紫外激发的 $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色发光粉的发光特性

杨志平<sup>1</sup>, 王凤和<sup>1</sup>, 郭颖楠<sup>1</sup>, 李旭<sup>1</sup>, 马欣<sup>1</sup>, 闻建伟<sup>2</sup>

(1. 河北大学 物理科学与技术学院发光与显示研究所, 河北 保定 071002;

2. 河北大学 电子信息工程学院, 河北 保定 071002)

**摘要:** 采用高温固相法合成了  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  蓝色发光粉, 并对其发光特性进行了研究。该发光粉发射峰值位于 470 nm, 属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1 \rightarrow 4f$  的特征跃迁发射, 与结构相似的  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  相比其峰值有明显红移。 $\text{Eu}^{2+}$  在  $\text{LiCaPO}_4$  晶体中可被 250 ~ 440 nm 光有效激发, 这与紫外发光二极管的发射光谱 (350 ~ 410 nm) 匹配。考察了  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度对发光强度的影响, 最佳掺杂摩尔分数为 5%, 摩尔分数超过 5% 后发生猝灭现象。浓度猝灭机理为电多极-电多极的交互作用。 $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  是适合 UV-LED 管芯激发的白光发光二极管用高亮度蓝色发光粉。

**关键词:** 白光 LED; 发光粉; 磷酸盐;  $\text{Eu}^{2+}$

**中图分类号:** O482.31

**PACS:** 78.55. Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**文献标识码:** A

## 1 引言

白光 LED 因其发光效率高、能量消耗低以及在环境保护方面具有重大潜力, 所以被称为新一代固体光源并将逐步取代白炽灯和荧光灯<sup>[1,2]</sup>。现代商业上主要是采用氮化物 LED 芯片激发黄色发光粉 (YAG:  $\text{Ce}^{3+}$ ) 的方法获得白光, 但由于这种方法只有两种色光调和, 所以得到的白光缺少红色成分, 色温偏高<sup>[3-5]</sup>。随着紫外-近紫外发射的 InGaN 管芯 (UV-LED) 技术的不断成熟, 使用“UV-LED + 三基色荧光粉”模式实现白光发射成为人们研究的重点。

由于人眼对 InGaN 管芯发射的 350 ~ 410 nm 波段光不敏感, 所以这类白光 LED 的颜色只由发光粉决定<sup>[6]</sup>。现有的光致发光发光粉一般都不适合 UV-LED 管芯激发, 所以研究新的适用于紫外-近紫外波段激发的三基色发光材料成为制备白光 LED 的关键。磷酸盐为基质的发光粉因其制备温度低、发光亮度高、物理化学性质稳定、粒径易于控制等优点已成为重要的发光材料<sup>[7]</sup>。

为了制备与 InGaN 管芯激发匹配的用于白光 LED 的高效蓝色发光粉, 本文采用高温固相法

制备了  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉, 并对其发光性质、最佳掺杂浓度及浓度猝灭现象进行了讨论。

## 2 实验

### 2.1 $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 样品的制备

按实验设计的化学计量比称取  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (A. R.)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (A. R.)、 $\text{CaCO}_3$  (A. R.) 和高纯的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)。初始反应物在玛瑙研钵内研磨均匀后装入刚玉坩埚, 在还原气氛下 950 °C 灼烧 3 h, 待冷却至室温后取出, 得到所需的  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  系列样品。

### 2.2 样品的检测

所有的样品都在室温下进行检测。采用日本岛津 RF540 荧光分光光度计测量材料的激发光谱 (激发源为 150 W 氙灯, 分辨率为 0.1 nm)。用 D/max-PC2500 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪 (辐射源为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$ , 40 kV, 25 mA,  $\lambda = 0.15406$  nm) 测定样品的粉末衍射图像。由美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量发射光谱 (分辨率为 0.01 nm)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品晶体分析

图 1 是  $\text{LiCaPO}_4:0.01\text{Eu}^{2+}$  的 XRD 谱, 与标

收稿日期: 2009-10-25; 修订日期: 2010-01-24

基金项目: 河北省自然科学基金 (F2009000217) 资助项目

作者简介: 杨志平 (1957 -), 男, 河北石家庄人, 研究员, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: yangzhiping786@sohu.com, Tel: (0312)5079423

准卡片 pdf # 79-1396 很好地相符,这说明实验合成的为纯相的  $\text{LiCaPO}_4$  晶体。 $\text{LiCaPO}_4$  晶体属于六角晶系  $P31c(159)$  空间群,晶格常数  $a = 0.7542 \text{ nm}$ ,  $c = 0.9965 \text{ nm}$ 。

离子半径对置换型固溶体的生成有很大影响。当被取代离子半径  $r_1$  与取代离子半径  $r_2$  满足  $(r_1 - r_2)/r_1 < 15\%$  时,容易形成取代;当  $(r_1 - r_2)/r_1 < 30\%$  时,可部分取代;当  $(r_1 - r_2)/r_1 > 30\%$  时,很难取代<sup>[8]</sup>。 $\text{Eu}^{2+}$  的离子半径 (0.110 nm) 和  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径 (0.099 nm) 相近,满足  $(r_1 - r_2)/r_1 = 11\% < 15\%$ ,所以  $\text{Eu}^{2+}$  离子容易取代  $\text{Ca}^{2+}$  离子格位进入基质晶格。掺入的少量  $\text{Eu}^{2+}$  离子并没有改变基质的晶体结构。

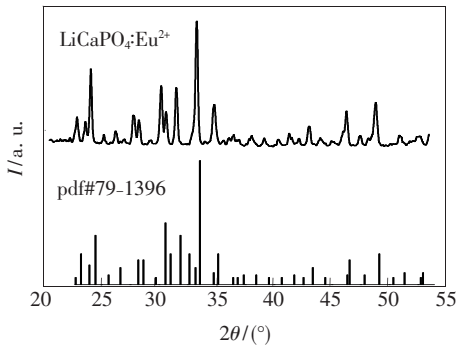


图 1  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{LiCaPO}_4$

### 3.2 $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射光谱

图 2(a) 是监测  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  样品 470 nm 处发射峰得到激发光谱。 $\text{LiCaPO}_4$  中  $\text{Eu}^{2+}$  的激发为宽带激发,属于  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $4f \rightarrow 5d$  特征跃迁吸收,激发峰值位于 400 nm 处。从图中可以看出:

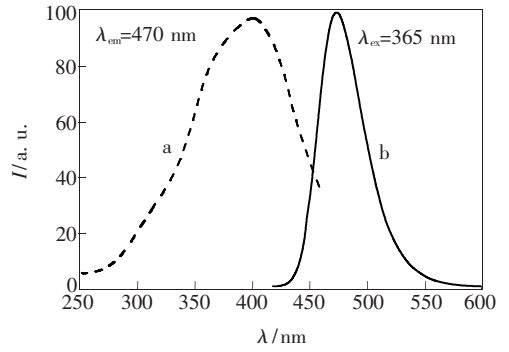


图 2  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的激发发射光谱

Fig. 2 The excitation and emission spectra of  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$

样品  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  可以被 250 ~ 440 nm 的紫外-蓝紫光有效激发,与 InGaN 管芯的发射 (350 ~ 410 nm) 能够很好地匹配,因此可作为白光 LED 用的蓝色荧光粉。

图 2(b) 给出了  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的发射光谱。在 365 nm 的紫外光激发下  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的发射峰值位于 470 nm 处,半峰全宽为 46 nm,属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  特征跃迁。从图中可以看出样品的发射光谱中仅包含一个发射峰,这说明样品中所有  $\text{Eu}^{2+}$  离子所处的晶体场环境均相同。由于  $\text{Eu}^{2+}$  的 5d 能级裸露在外,受晶体场影响很大,在不同晶体场环境中 5d 能级的分裂程度不同,这使得  $\text{Eu}^{2+}$  在不同的基质中发射波长也不同。为了比较阳离子半径对发射光谱的影响,我们选取  $\text{ABPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  系列中,具有六角密排晶格结构的  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  样品,对其发射和激发光谱进行了比较,见表 1。

表 1  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  的离子半径、发射峰及晶格常数

Table 1 The cation radius, emission peaks and lattice constant of  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  nm

荧光材料	被替代离子半径	发射峰值	晶格常数
$\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$	0.099	470	$a = 0.7542$ , $c = 0.9965$
$\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$	0.112	450	$a = 0.5004$ , $c = 0.8208$
$\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$	0.135	440	$a = 0.5618$ , $c = 0.7264$

从表中可以看出三种基质具有同样的晶格结构,但阳离子半径不同,使得晶格参数略有差异。 $\text{Eu}^{2+}$  在以上三种基质中分别取代  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ,所取代的离子半径逐渐减小,使得  $\text{Eu}^{2+}$  进入基质晶格后所占格位空间逐渐变小,晶体场对  $\text{Eu}^{2+}$  的能级劈裂作用依次增强,从而  $\text{Eu}^{2+}$  的

$4d^65f^1$  轨道分裂后的中心位置逐渐降低,与基态能级的差异逐步减小,发射峰值出现红移现象。此外由 Fajans 法则,阳离子半径的减小或所带正电荷数的增加都会引起极化力的增强。在这几种基质中, $\text{Eu}^{2+}$  所替代的阳离子价态相同,半径按  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  顺序减小,极化作用逐渐增强使

得共价性增强,电子云膨胀效应加剧,亦使得发射波长红移。

### 3.3 激活离子浓度对发光强度的影响

在相同条件下,发光材料的发光强度主要取决于发光中心的浓度,即掺入 Eu<sup>2+</sup> 离子浓度的大小。因此 Eu<sup>2+</sup> 的掺杂浓度对荧光材料发光强度有很重要的影响。为了研究 Eu<sup>2+</sup> 离子的掺杂浓度对 LiCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 发光强度的影响,实验合成了不同 Eu<sup>2+</sup> 掺杂浓度的 LiCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 系列样品。测试样品的发射光谱及相对强度如图 3 所示。从样品的发射光谱中可以明显看出,不同掺杂浓度的 Eu<sup>2+</sup> 离子并未改变发射光谱的谱峰位置,但是对其发光强度有明显影响。当 Eu<sup>2+</sup> 离子掺杂浓度较低时,由于发光中心很少,所以发光强度很低;随着 Eu<sup>2+</sup> 离子掺杂浓度的增加,样品的发光强度逐渐增强;当 Eu<sup>2+</sup> 离子掺杂摩尔分数达到 5% 时,样品发光强度达到最大值;随后,样品发光强度随着 Eu<sup>2+</sup> 离子掺杂浓度的增加而迅速减弱,出现浓度猝灭现象。

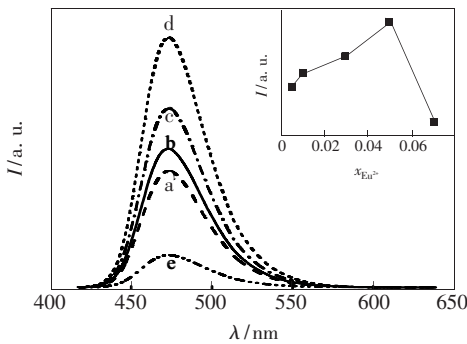


图 3 Eu<sup>2+</sup> 摩尔分数对发射光强度的影响 (a:  $x=0.5\%$ , b:  $x=1\%$ , c:  $x=3\%$ , d:  $x=5\%$ , e:  $x=7\%$ )

Fig. 3 Dependence of the emission intensity of LiCa<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:xEu<sup>2+</sup> on the doped Eu<sup>2+</sup> content (a:  $x=0.5\%$ , b:  $x=1\%$ , c:  $x=3\%$ , d:  $x=5\%$ , e:  $x=7\%$ )

### 3.4 浓度猝灭机理讨论

Blasse 曾指出晶体中能量传递临界距离 ( $R_c$ ) 与离子半径的关系满足公式<sup>[9]</sup>:

$$R_c \approx 2 \left[ \frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3}, \quad (1)$$

公式中  $V$  是晶胞体积,  $N$  是单位晶胞中化学式单

位的数目,  $x_c$  为临界浓度。在 LiCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 晶体中,  $V=0.44867 \text{ nm}^3$ ,  $N=4$ , 由样品的发射光谱可知,猝灭浓度为 5%, 即  $x_c=0.05$ 。将以上数值带入公式(1)计算得出  $R_c=1.602 \text{ nm}$ 。

Eu<sup>2+</sup> 离子之间的无辐射能量传递可能是由以下三种原因造成的:交换相互作用、辐射再吸收作用和电多极-电多极相互作用。交换相互作用机制不但要求交换作用双方必须占据临近的晶格位置,而且要求双方必须有足够的波函数重叠以交换电子。交换相互作用的临界距离为  $R_c=0.5 \text{ nm}$ <sup>[10]</sup>, 这远小于 LiCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 晶体中 Eu<sup>2+</sup> 的临界距离,所以 LiCaPO<sub>4</sub> 中 Eu<sup>2+</sup> 的浓度猝灭现象并非交换相互作用所致。辐射再吸收机制仅当能量传递二者中敏化剂的发射光谱与激活剂的激发光谱有较大重叠时才可能发生。而 LiCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的激发光谱与发射光谱并无明显重叠,不符合上述要求,所以 LiCaPO<sub>4</sub> 中 Eu<sup>2+</sup> 离子的浓度猝灭也不可能基于该种传递机制。LiCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 晶体中 Eu<sup>2+</sup> 的发光属于 4f→5d 的跃迁发射,根据 Dexter's 理论<sup>[10,11]</sup>,这种无辐射能量传递属于电多极-电多极相互作用。随着 Eu<sup>2+</sup> 离子掺杂浓度的增加,相邻激活离子之间的距离在不断减小,电多极交互作用增强,能量转移现象增强,导致发光强度减弱。

## 4 结 论

采用高温固相法合成了高亮度蓝色 LiCaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 发光材料,并讨论了该材料的发光性质。发射光谱显示 Eu<sup>2+</sup> 离子在 LiCaPO<sub>4</sub> 基质中的 4f→5d 跃迁发射为高亮度蓝色宽带发射,峰值位于 470 nm 处。与 LiSrPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 和 NaBaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 相比,由于基质阳离子半径减小,发射光产生红移现象。激发光谱显示该发光材料可被 250~440 nm 的紫外至可见光有效激发,激发峰值位于 400 nm 处,与 InGaN 管芯匹配,适于作 UV 激发白光 LED 用蓝色发光材料。Eu<sup>2+</sup> 离子的最佳掺杂摩尔分数为 5%,浓度猝灭临界距离为  $R_c=1.602 \text{ nm}$ ,浓度猝灭机理为电多极-电多极交互作用机制。

## 参 考 文 献:

[ 1 ] Takahashi K, Hiroasaki N, Xie R J, et al. Luminescence properties of blue La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Al(Si<sub>6-x</sub>Al<sub>x</sub>)(N<sub>10-x</sub>O<sub>2</sub>)<sub>(x-1)</sub> oxy-

- nitride phosphors and their application in white light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(9):091923-1-3.
- [ 2 ] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, *et al.* Luminescence characteristic of red  $\text{LiM}$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ )  $\text{BO}_3:\text{Re}^{3+}$  ( $\text{Re} = \text{Eu, Sm}$ ) phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(2):179-183 (in Chinese).
- [ 3 ] Yang Z P, Li X, Yang Y, *et al.* The influence of different conditions on the luminescent properties of YAG:Ce phosphor formed by combustion [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**:707-709.
- [ 4 ] Guo R, Zeng R J, Wu Y, *et al.* Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> spherical phosphor nano-powders by the micro emulsion method [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2008, **36**(3):352-357 (in Chinese).
- [ 5 ] Xia G D, Zhou S M, Zhang J J, *et al.* Structural and optical properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphors by sol-gel combustion method [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, **279**(3-4):357-362.
- [ 6 ] Li P L, Yang Z P, Wang Z J, *et al.* Preparation and spectrum characteristics of  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphor [J]. *Acta Phys. Chem. Sin.* (物理化学学报), 2008, **24**(1):179-182 (in Chinese).
- [ 7 ] Lucas S, Champion E, Bregiroux D, *et al.* Rare earth phosphate powders  $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Re} = \text{La, Ce or Y}$ )-part I: synthesis and characterization [J]. *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**(4-5):1302-1311.
- [ 8 ] Li Z H, Chen H B, Cao L C, *et al.* *Crystal Chemistry* (结晶化学) [M]. The First Edition, Hangzhou: Zhejiang University Press, 1989, 111(in Chinese).
- [ 9 ] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Philips Res. Rep.*, 1969, **24**:131-136.
- [ 10 ] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5):836-850.
- [ 11 ] Liu X, Lin C, Lin J. White light emission from  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$  host lattices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(8):081904-1-3.

## Optical Properties of $\text{Eu}^{2+}$ -activated Blue-emitting Phosphor $\text{LiCaPO}_4$ under Ultraviolet Excitation

YANG Zhi-ping<sup>1</sup>, WANG Feng-he<sup>1</sup>, GUO Ying-nan<sup>1</sup>,  
LI Xu<sup>1</sup>, MA Xin<sup>1</sup>, WEN Jian-wei<sup>2</sup>

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 07102, China)

**Abstract:** A novel blue-emitting phosphor  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for LEDs was prepared by high temperature solid-state reaction and its luminescent properties were investigated. The emission spectrum shows a single intense band centered at 470 nm, which corresponds to the  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$ . Comparing with  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , the emission spectrum shows a red shift obviously. It is caused by the decrease of cationic radii which change the degree of  $\text{Eu}^{2+}$  energy splitting and affect the electron cloud expansion. The excitation spectrum is a broad band extending in 250 ~ 440 nm, which matches the emission of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) well. The effect of doped  $\text{Eu}^{2+}$  content on the emission intensity of  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  was also investigated. Different  $\text{Eu}^{2+}$  contents have little effort on the emission spectrum, but the emission intensity shows a great different. The emission intensity is enhanced with the increase of the  $\text{Eu}^{2+}$  content, and the optimal doping content is 5%. Concentration quenching occurs when the  $\text{Eu}^{2+}$  content is beyond 5%, as a result of multipole-multipole interaction. The  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor is a potential blue-emitting phosphor for white-emitting LEDs.

**Key words:** white LED; phosphors; phosphate;  $\text{Eu}^{2+}$

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A