

文章编号: 1000-7032(2010)02-0185-04

# LiSrPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的制备及发光特性

杨志平<sup>1</sup>, 马欣<sup>1</sup>, 宋兆丰<sup>1</sup>, 王凤和<sup>1</sup>, 郭颖楠<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 071000;

2. 河北大学 电子信息工程学院, 河北 保定 071000)

**摘要:** 采用高温固相法合成了 LiSrPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 发光材料, 测定了荧光粉的激发光谱和发射光谱, 该荧光粉的激发主峰位于 330 ~ 390 nm, 属于 4f→4f 电子跃迁吸收, 与 UVLED 管芯相匹配。在紫外激发下的发射峰由位于 490 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>6</sub>), 545 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>5</sub>), 585 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>4</sub>), 622 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>3</sub>) 的四组线状峰构成, 对应 Tb<sup>3+</sup> 的特征跃迁, 其中 545 nm 处最强, 呈现绿色发光。考察了掺杂离子浓度对样品发光效率的影响, Tb<sup>3+</sup> 的最佳掺杂摩尔分数为 9%, 分析了其自身浓度猝灭机理, 探讨了敏化剂 Ce<sup>3+</sup> 离子的加入对荧光粉发光强度的影响。LiSrPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 是一种适用于白光 LED 的绿色荧光材料。

**关键词:** 荧光粉; LiSrPO<sub>4</sub>; Tb<sup>3+</sup>; 白光 LED**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 因其具有无毒、无害、高效节能等优点, 在背光源、普通照明等方面得到日益广泛的应用<sup>[1]</sup>, 将成为继白炽灯、荧光灯和 HID 灯后的第四代照明光源。但是, 目前该体系的白光发射由蓝光和黄光复合而成, 由于缺乏红光而导致显色性较差。为解决上述问题, 人们开始探索采用发射 350 ~ 410 nm 的紫外-近紫外 InGaN 管芯 (UVLED) 激发红绿蓝三基色混合荧光粉, 实现白光 LED<sup>[2,3]</sup>。该方法是将若干种荧光粉涂在 UVLED 管芯上, 管芯的紫外发射激发荧光粉形成红、绿、蓝发射, 三色光相叠加得到白光。由于人眼对 350 ~ 410 nm 波段不敏感, 这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定。目前, 存在的问题是现有的光致发光荧光粉一般都不适合 350 ~ 410 nm 波段的激发。因此, 研究新的适用于 UVLED 管芯激发的三基色荧光材料是该方法的关键。

稀土磷酸盐是一类发光性能优良的基质材料, 因其合成温度低、发光亮度高和物理化学性质稳定而获得了广泛应用<sup>[4]</sup>。由于 Tb<sup>3+</sup> 离子具有特征的绿色发射, 选择 Tb<sup>3+</sup> 作为激活剂来合成不

同基质体系的绿色荧光粉一直是人们所感兴趣的课题。不久前, 本研究小组报道了适合于 UVLED 激发的 Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> 绿色荧光粉及 NaCaPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 绿色荧光粉<sup>[5,6]</sup>。本文采用高温固相法合成了 LiSrPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup> 绿色荧光粉, 并对其发光性质进行了分析与研究。

## 2 实验

### 2.1 样品的制备

所用试剂为 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A. R.), SrCO<sub>3</sub> (A. R.), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (A. R.) 和高纯 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (99.99%)。按所设计的化学计量比称取以上材料, 在玛瑙研钵中研磨均匀后置于刚玉坩埚内。利用高温固相反应, 于 950 °C 下烧结 3 h, 得到不同 Tb<sup>3+</sup> 含量的 LiSrPO<sub>4</sub>: xTb<sup>3+</sup> 的系列样品。

### 2.2 样品的检测

采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪 (辐射源为 Cu 靶 Kα, 40 kV, 40 mA, λ = 0.154 06 nm, 扫描速度为 8°/min, 步长 0.06°, 扫描范围 10° ~ 70°) 测定样品的粉末衍射图。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

收稿日期: 2009-11-25; 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, 主要从事发光材料的研究。

E-mail: yangzhiping786@sohu.com, Tel: (0312)50794123

率为 0.1 nm),扫描范围 200 ~ 400 nm。美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量发射光谱(分辨率为 0.01 nm),扫描范围 400 ~ 700 nm。所有测量均在室温下进行。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 的 XRD 分析

图 1 是采用高温固相法合成的样品 LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 的 XRD 图。通过与标准粉末衍射卡片对比,所得样品 XRD 衍射峰数据与 JCPDS14-0202 卡片数据一致,说明所制得的样品为纯相 LiSrPO<sub>4</sub> 晶体。根据卡片,LiSrPO<sub>4</sub> 属于斜方晶系,少量掺杂的 Tb<sup>3+</sup> 离子部分取代 Sr<sup>2+</sup> 离子进入基质晶格没有改变样品的晶体结构。

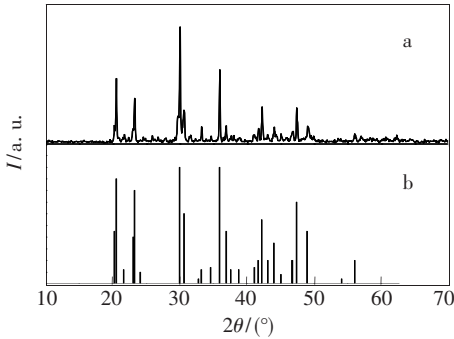


图 1 (a) 样品 LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 的 XRD 图;(b) JCPDS14-0202 标准 XRD 图

Fig.1 (a) XRD pattern of LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> sample and (b) the standard XRD date of JCPDS14-0202

#### 3.2 LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 的光谱分析

图 2(a) 是 LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 的激发光谱,监测波长为 545 nm,其激发光谱是由较弱的 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 宽带吸收(200 ~ 280 nm)和较强的 4f→4f 电子跃迁吸收(330 ~ 390 nm)两部分构成。激发光谱表明 LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 非常适合 350 ~ 410 nm UVLED 管芯的激发。图 2(b) 是该样品在 380 nm 激发下的发射光谱。四个主要发射峰分别位于 490, 545, 585, 622 nm。根据 Tb<sup>3+</sup> 的能级分布特点可知,在 LiSrPO<sub>4</sub> 中 Tb<sup>3+</sup> 的发射来自 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 6, 5, 4, 3) 的跃迁,主要处于绿色光区。而源于更高能级的 <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 5, 4) 的跃迁,也有一定的发射,它主要处于蓝色光区。其中位于 490 nm 的强发射峰来自于 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub> 的跃迁;位于 545 nm 的强发射峰来自于 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 的跃迁;位于 585 nm 的强发

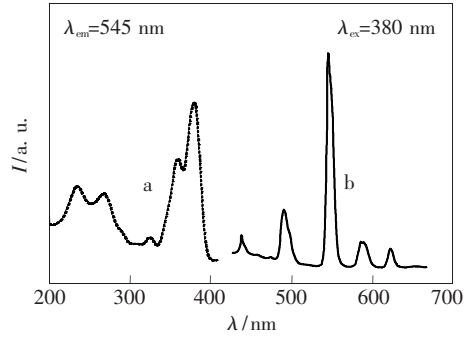


图 2 LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 的激发光谱(a)与发射光谱(b)  
Fig.2 Excitation (a) and emission (b) spectra of LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>

射峰来自于 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 的跃迁;位于 622 nm 的强发射峰来自于 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 的跃迁;而 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 的跃迁发射最强。因此,LiSrPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> 荧光粉呈现绿光发射。

#### 3.3 Tb<sup>3+</sup> 发光的浓度效应及自身浓度猝灭机理

为了研究掺杂离子浓度对发光强度的影响,我们合成了 LiSrPO<sub>4</sub>:xTb<sup>3+</sup> (x = 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%) 7 个样品。并在相同的测试条件下,测得样品的发射光谱强度如图 3。图 3 表示在 380 nm 激发下的 Tb<sup>3+</sup> 发射强度随 Tb<sup>3+</sup> 的量增加而变化的情况,当 x = 9% 时达到极大值,是由于 Tb<sup>3+</sup> 的浓度猝灭造成的。根据 Dexter<sup>[7]</sup> 的理论,用 380 nm 吸收光作激发源,测定 Tb<sup>3+</sup> 的 545 nm 的发射强度,作 lg(I/x) 与 lg(x) 的关系曲线,如图 4。由关系曲线可以求得猝灭部分的直线斜率 - (θ/3) = -2.0487,即 θ ≈ 6,说明 Tb<sup>3+</sup> 的 545 nm 的发射的自身浓度猝灭机理是电偶极-电偶极(d-d)相互作用。文献[8]认为,在电多极相互作用引起的浓度猝灭中,可以通过双对数坐标中发光强度与浓度的关系在浓度足够大时的斜率确定激活剂间相互作用的类型。电偶极-电偶极(d-d),电偶极-电四极(d-q),电四极-电四极(q-q)相互作用的斜率分别在[-2, -1]、[-8/3, -5/3]、[-10/3, -7/3]区间内。以 4f-4f 电子跃迁激发峰 380 nm 作激发源,测定 Tb<sup>3+</sup> 的 545 nm 的发射强度,由 lg(I) 与 lg(x) 的关系曲线(图略)中浓度猝灭的直线部分求得斜率为 -1.0487,位于[-2, -1]区间内,充分说明在 LiSrPO<sub>4</sub> 中 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁发射的自身浓度猝灭机理是 d-d 相互作用。这与 Dexter<sup>[7]</sup> 理论求得的浓度猝灭机制完全一致。

引起浓度猝灭的原因一方面是由于稀土激活离子  $\text{Tb}^{3+}$  浓度过高时, 离子间距离变短, 相互作用增强, 产生能量转移; 另一方面,  $\text{Tb}^{3+}$  的激发态  $^5\text{D}_3$  与  $^5\text{D}_4$  能级间的能量差和基态  $^7\text{F}_6$  与  $^7\text{F}_0$  能级间的能量差相近,  $\text{Tb}^{3+}$  浓度的增加使它们之间相互作用增强, 有可能发生  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$  与  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$  或  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_0$  与  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  的交叉弛豫过程导致荧光

发射被猝灭。

### 3.4 $\text{Ce}^{3+}$ 对 $\text{Tb}^{3+}$ 的敏化作用

多数  $\text{Tb}^{3+}$  激活的光致发光荧光粉都用  $\text{Ce}^{3+}$  作为  $\text{Tb}^{3+}$  发光的敏化剂。为考察在  $\text{LiSrPO}_4$  基质中  $\text{Ce}^{3+}$  是否敏化  $\text{Tb}^{3+}$  的发光, 合成了固定  $\text{Tb}^{3+}$  的摩尔分数为  $x_{\text{Tb}} = 9\%$  (猝灭浓度) 和改变  $\text{Ce}^{3+}$  浓度的  $\text{LiSrPO}_4: 9\% \text{Tb}^{3+}, y\text{Ce}^{3+}$  ( $y = 1\% \sim 4\%$ ) 5 个样品。测定了  $\text{Tb}^{3+}$  在 545 nm 处发射的相对强度, 结果列于表 1。由此可以看出,  $\text{Tb}^{3+}$  发射强度随着  $\text{Ce}^{3+}$  的量增加而增强, 当  $y = 2\%$  时达到最大值, 继续增加  $\text{Ce}^{3+}$  的量时, 由于  $\text{Ce}^{3+}$  本身发生浓度猝灭而使  $\text{Tb}^{3+}$  的发射强度减弱。

表 1  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的浓度对  $\text{Tb}^{3+}$  的 545 nm 发射强度的影响

Table 1 The influence of  $\text{Ce}^{3+}$  content on 545 nm emission intensity of  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$

$y_{\text{Ce}}$	0	0.5%	1%	2%	3%	4%
$I_{\text{Tb}}$	100	113.3	201.6	253.3	218.7	109.6

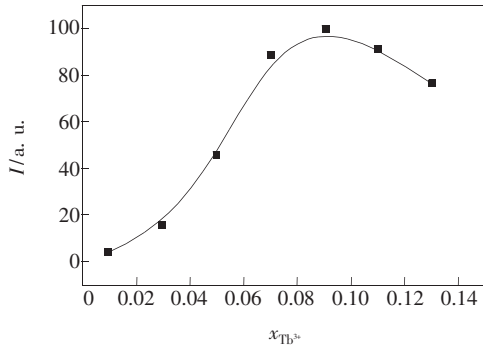


图 3  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  在 380 nm 激发下的发光亮度与 Tb 浓度间的关系

Fig. 3 Relation of luminance on Tb content of  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}$  under 380 nm excitation

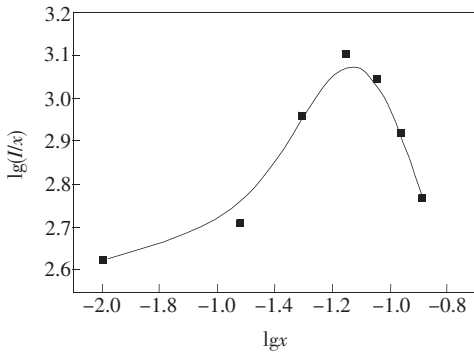


图 4  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  中  $\text{Tb}^{3+}$  的  $\lg(I/x)$  与  $\lg(x)$  的关系曲线

Fig. 4 Relation of  $\lg(I/x)$  and  $\lg(x)$  for  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}$

## 4 结 论

采用高温固相法合成了  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉, 在紫外激发下该荧光粉的发射峰由位于 490 nm ( $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$ )、545 nm ( $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ )、585 nm ( $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$ )、622 nm ( $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_3$ ) 四组线状峰构成, 对应了  $\text{Tb}^{3+}$  的特征跃迁, 其中 545 nm 处最强, 呈现黄绿色发光。最佳掺杂的摩尔分数为  $x_{\text{Tb}} = 9\%$ , 其自身浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。在  $\text{LiSrPO}_4$  基质中  $\text{Ce}^{3+}$  对  $\text{Tb}^{3+}$  的发光有很好的敏化作用。总之,  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  荧光粉是一种适用于白光 LED 的绿色荧光材料。

## 参 考 文 献:

[ 1 ] Liu Jie, Sun Jiayue, Shi Chunshan. The development of the white converter based on LED [J]. *Chemistry* (化学), 2005, **68**(6):417-424 (in Chinese).

[ 2 ] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers* [M]. Berlin: Springer, 1996.

[ 3 ] Kim J S, Jeonp E, Park Y H, et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17):3696-3698.

[ 4 ] Yu Yaqin, Li Mei, Liu Shuzhen. Synthesis and properties of lanthanide element orthophosphate [J]. *J. Chin. Ceramic Soc.* (硅酸盐学报), 1989, **17**(6):485-489 (in Chinese).

[ 5 ] Yang Zhiping, Zhao Fangliang, Li Xiaoning, et al. Luminescence properties of  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  green phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):941-944 (in Chinese).

- [ 6 ] Yang Zhiping, Wang Shaoli, Yang Guangwei, *et al.* Preparation and luminescent properties of green  $\text{NaCaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):81-83 (in Chinese).
- [ 7 ] Dexter D L. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**(6):1063-1070.
- [ 8 ] Huang Shihua. Lou Liren. Concentration dependence of sensitizer fluorescence intensity in energy transfer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1990, **11**(1):1-7 (in Chinese).

## Luminescent Properties of $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ Green Phosphor

YANG Zhi-ping<sup>1</sup>, MA Xin<sup>1</sup>, SONG Zhao-feng<sup>1</sup>,

WANG Fen-he<sup>1</sup>, GUO Ying-nan<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 071002, China)

**Abstract:** The  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  green phosphor was synthesized by the general high temperature solid-state reaction and an efficient green emission under near-ultraviolet excitation was observed. The X-ray diffraction pattern indicated that pure  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  phosphor was obtained. Its luminescence properties were investigated and showed four major emission peaks locating at 490, 545, 585 and 622 nm, corresponding to the  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  and  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  typical transitions of  $\text{Tb}^{3+}$ , respectively, and the strongest one appears at 545 nm. The excitation spectrum contains a broad band extending in 200 ~ 400 nm, which is coupled well with the emission of ultraviolet light-emitting diodes (UVLEDs). The influence of the doped content of  $\text{Tb}^{3+}$  ions on the emission intensity was also investigated and the concentration quench occurs when the doped content of  $\text{Tb}^{3+}$  ions is beyond 9%, which can be explained by electric multipole-multipole interaction according to Dexter's theory. It was also found that the  $\text{Ce}^{3+}$  ions in the system can make the emission intensity of  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  increase. The value of emission intensity reaches the maximum when the concentration of  $\text{Ce}^{3+}$  ions is 3%. In conclusion, the  $\text{LiSrPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  is a potential green-emitting phosphor for white LEDs.

**Key words:** phosphor;  $\text{LiSrPO}_4$ ;  $\text{Tb}^{3+}$ ; white LED

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A