

文章编号: 1000-7032(2014)12-1432-05

## LEDs 用 $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性质

张 佳\*, 陈贵宾

(淮阴师范学院 物理与电子电气工程学院, 江苏 淮安 223300)

**摘要:** 采用固相法合成了  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{2+}$  (KSB:  $x\text{Eu}^{2+}$ ) 荧光粉, 通过 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及光致发光光谱分别研究了样品的晶相、形貌及发光性质。XRD 研究结果表明制备的样品为正交晶系的  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$  单相。当  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂摩尔分数  $x$  为 1.5% 时, 在激发光谱 250 ~ 550 nm 范围内观察到了两个宽带激发, 可归属为  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7-4f^65d^1$  跃迁; 在 400 nm 激发下, 发射谱呈现出一个不对称的黄色发射带, 峰值位于 560 nm 处, 可归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^65d^1-4f^7$  跃迁。因在  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$  化合物中存在 3 个 Sr 格位, 根据其光谱特征可推测发射谱中非对称的发射带来源于多个  $\text{Eu}^{2+}$  发光中心。

**关键词:**  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ ; 发光二极管; 荧光粉

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143512.1432

## Luminescence Properties of $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ for Light-emitting Diodes

ZHANG Jia\*, CHEN Gui-bin

(School of Physics and Electronic Electrical Engineering, Huaiyin Normal University, Huai'an 223300, China)

\* Corresponding Author, E-mail: zhangjia@hytc.edu.cn

**Abstract:**  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{2+}$  (KSB:  $x\text{Eu}^{2+}$ ) phosphors were synthesized by solid-state reaction method. The phase, morphology, and luminescence properties of the samples were characterized by using XRD, SEM, and photoluminescence spectra. XRD results show that the as-prepared samples are orthorhombic  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$  single-phase. When  $x = 1.5\%$ , two broad bands are observed from 250 to 550 nm in the excitation spectra, which are attributed to  $4f^7-4f^65d^1$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$ . Under the excitation of 400 nm, the emission spectrum shows an asymmetric yellow emission band around 560 nm, attributed to  $4f^65d^1-4f^7$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$ . Because of three Sr crystallographic sites in  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$  compound, one can infer that the asymmetric emission results from multiple  $\text{Eu}^{2+}$  centers by the spectral characteristics.

**Key words:**  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ ; LEDs; phosphor

### 1 引 言

无机发光材料在许多器件中都有着实际的应用, 例如阴极射线管、平板显示器及场发射显示等<sup>[1-2]</sup>。其中, 发光二极管 (LEDs) 作为照明光源

及显示器件的组件自最初发展以来就得到了关注, 尤其是近年来因其高效节能、绿色环保、结构简单等优点已备受重视, 被誉为二十一世纪的绿色光源<sup>[3-4]</sup>。当前, 传统的利用 LEDs 产生白光的方式有两种<sup>[5-6]</sup>: 一是将 InGaN 基的蓝光芯片和



范围,我们推测其可能的原因如下:如前言所述, Sr 在 KSB 化合物中有 3 个晶体学格位,因此当  $\text{Eu}^{2+}$  离子进入 KSB 基质晶格中时,它可以取代多个  $\text{Sr}^{2+}$  格位,这一点在随后的发射光谱特征中也可以得到验证,故来源于多个  $\text{Eu}^{2+}$  发光中心的激发能级相互交叠,最终导致了如图 2 所示的很宽的激发带。

图 3 为 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品在 400 nm 激发下的发射光谱。在 480 ~ 750 nm 范围内,它表现出一个不对称的宽带,峰值位于 560 nm 处。我们用 1931CIE 方法 (Commission International de l'Eclairage France) 由发射光谱计算该样品的色坐标为 (0.440, 0.549), 为黄色发光。在 365 nm 的紫外灯辐照下,样品的发光颜色也为黄色,与色坐标计算值相符。一般来说,  $\text{Eu}^{2+}$  只处于一个发光中心时,其发射光谱将表现出一个对称的宽带,因此 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品的发射光谱特征暗示了  $\text{Eu}^{2+}$  在该基质中占据了非一种晶体学格位。如上所述,  $\text{Sr}^{2+}$  在 KSB 化合物中具有 3 个格位,即 M(1)、M(2) 和 M(3),因此,当  $\text{Eu}^{2+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$  时,因其具有相同的化合价和相近的离子半径 (8 配位下,二者的离子半径分别为 0.125 nm 和 0.13 nm; 9 配位下,二者的离子半径分别为 0.126 nm 和 0.131 nm) [18-20],  $\text{Eu}^{2+}$  可以获得 3 种晶体场环境。我们通过高斯拟合很好地分解出 3 个  $\text{Eu}^{2+}$  发射峰,如图 3 (a)、(b)、(c) 所示,峰位分别为 551, 581, 625 nm。

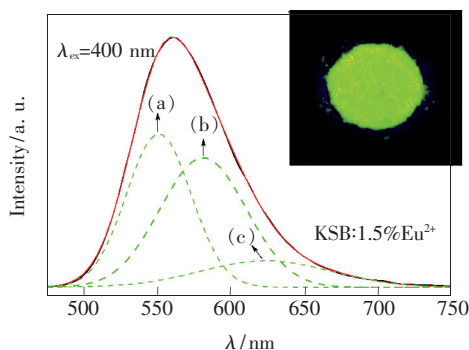


图 3 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品的发射光谱。(a)、(b) 和 (c) 为其高斯拟合的拟合峰;插图为其在 365 nm 紫外灯下辐照的发光照片。

Fig. 3 Emission spectrum of KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  sample, (a), (b) and (c) show Gauss fitting peaks of the emission spectrum. Inset shows the photograph of KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor under 365 nm ultraviolet lamp irradiation.

通常,稀土离子掺杂的发光材料会有一个最佳的掺杂浓度,该浓度下的样品表现出最强的发光亮度;超出这个浓度后,由于浓度猝灭效应,样品的发光亮度会逐渐下降。为了得到这个最佳浓度,我们制备了一系列 KSB:  $x\text{Eu}^{2+}$  ( $0.1\% \leq x \leq 2\%$ ) 样品,并测试了它们的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 400$  nm)。通过比较这些发射光谱的发光亮度,绘制了  $\text{Eu}^{2+}$  发光亮度和  $\text{Eu}^{2+}$  摩尔分数  $x$  的函数关系曲线,如图 4 所示。可以看出 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的样品具有最强的发光亮度,而高于该数值,发光亮度开始下降,表现出浓度猝灭。大多数情况下,浓度猝灭的发生是由于在较高浓度下激活剂离子之间具有较强的能量传递作用,最终部分能量因此损失于晶格之中而降低荧光粉的发光强度 [2]。为了理解这个能量传递机制,有必要获得猝灭浓度下激活剂离子间能量传递的临界距离  $R_c$ 。由于我们处理的是对称允许跃迁过程,所以可以使用由 Blasse 和 Grabmaier 提出的代表电偶极-偶极相互作用跃迁的 Dexter 方程 [2] 来计算该临界距离  $R_c$ ,如下式所示:

$$R_c^6 = 0.63 \times 10^{28} \times \frac{Q_A}{E^4} \int F_s(E) F_A(E) dE, \quad (1)$$

其中,  $Q_A = 4.8 \times 10^{-16} f_d$  代表  $\text{Eu}^{2+}$  的吸收截面,  $f_d \approx 0.02$  为  $\text{Eu}^{2+}$  的电偶极振子强度;  $\int F_s(E) F_A(E) dE$  为光谱归一化后,  $\text{Eu}^{2+}$  发射  $F_s(E)$  和激发  $F_A(E)$  的光谱重叠,  $E$  为光谱交叠最大处的能量值。对于 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$ , 光谱交叠及  $E$  值分别为  $0.020 \text{ eV}^{-1}$  和  $2.43 \text{ eV}$ , 故  $R_c$  经计算为  $1.81 \text{ nm}$ 。此外, Blasse 又提出关于能量传递的  $R_c$  也可以通过激活剂离子的临界浓度来计算,如下式所示:

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

其中,  $V$  为晶胞体积,  $x_c$  为激活剂离子的临界浓度,  $Z$  为每个晶胞式单位数。对于 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $x_c = 0.015$ ,  $N = 16 (Z \times 4)$ ,  $V = 0.91114 \text{ nm}^3$  [14], 则可计算  $R_c$  值为  $1.91 \text{ nm}$ , 与上述用光谱重叠方法得到的值相近。由上述计算可知,当  $\text{Eu}^{2+}$  在 KSB 基质中的掺杂比例超过 1.5% 时,  $\text{Eu}^{2+}$  离子会因其相互间距小于该临界距离  $R_c$  而发生有效的能量传递作用,最终影响其总体发光强度。

图 5 给出了 KSB 和 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  的漫反射光谱。样品 KSB 的体色为白色,这源于它在可

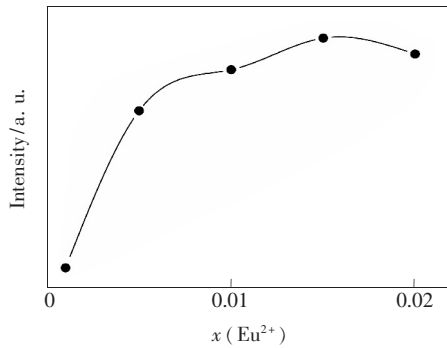


图 4 KSB:  $x\text{Eu}^{2+}$  样品的浓度猝灭曲线 ( $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ )

Fig. 4  $\text{Eu}^{2+}$  emission intensity as a function of  $x(\text{Eu}^{2+})$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ )

见光部分具有高的反射率。但当  $\text{Eu}^{2+}$  掺入后, KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品会表现出淡黄色的体色, 这是由它在 300 ~ 500 nm 范围具有一定的吸收引起的。为了得到 KSB 基质的光学带隙, 图 5 的插图给出了  $[F(R) \cdot E]^{1/2}$  与  $E$  的关系图, 其中  $E$  为光子能量,  $F(R)$  为 Kubelka-Munk 函数, 其表达式为  $F(R) = (1 - R)^2/2R$ , 这里的  $R$  即为漫反射光谱中的反射率<sup>[21]</sup>。由图中所示方法可得其光学带隙约为 5.34 eV。但是, 当  $\text{Eu}^{2+}$  掺入后, 其光学带隙发生了极大改变, 一方面表现为吸收边发生了红移, 大约移至 257 ~ 300 nm 范围处; 另一方面还可以看到 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品在 250 ~ 500 nm 范围的反射率相比于 KSB 有所降低, 通过对比前面

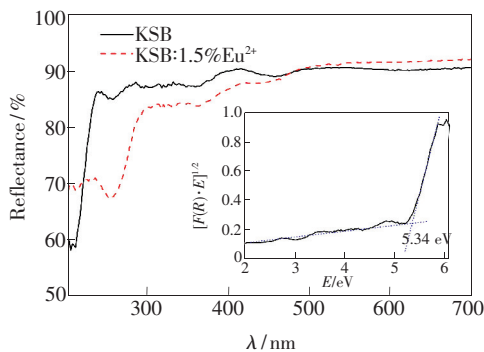


图 5 KSB 和 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品的漫反射光谱, 插图展示了  $[F(R) \cdot E]^{1/2}$  对于光能量  $E$  的曲线关系。

Fig. 5 Diffuse reflection spectra of KSB and KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$ . Inset shows the plots of  $[F(R) \cdot E]^{1/2}$  vs. photon energy  $E$ .

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Jüstel T, Nikol H. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37(22):3084-3103.

的激发光谱, 可将其归因于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^7-4f^65d^1$  跃迁吸收。

一般来说, 固相法制备的样品往往会出现不同程度的颗粒团聚。为了研究样品的形貌特征, 我们对 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品进行了扫描电镜测试, 结果如图 6 所示。可以看出, 样品颗粒确实表现出一定程度的团聚, 并且每一个大颗粒由约 2  $\mu\text{m}$  的小颗粒团聚组成(插图(a)), 但对于固相法而言, 其颗粒的分散性整体上还是较好的。为了评估颗粒尺度的均匀性并获得平均粒径, 插图(b)给出了 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品的粒度分布图(经测试约 100 个大颗粒统计分析得来), 大颗粒的平均尺度约为 8.2  $\mu\text{m}$ , 可以满足实际应用的要求。

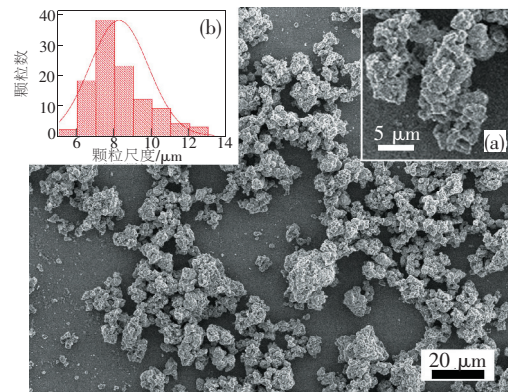


图 6 KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品的扫描照片。插图(a)为颗粒放大图片, 插图(b)展示了其颗粒尺度分布图。

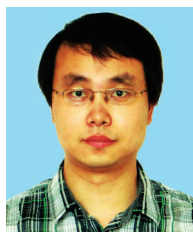
Fig. 6 SEM image of KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$ . Inset (a) shows the enlarged image of the particles, (b) shows its particle size distribution.

## 4 结 论

通过固相法合成了系列  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂的 KSB 荧光粉, 并且研究了其光谱特征。在 400 nm 激发下, KSB: 1.5%  $\text{Eu}^{2+}$  样品表现出最佳的发光亮度, 为黄色发射, 峰值位于 560 nm。在 560 nm 监测下, 在 250 ~ 550 nm 范围内观察到了两个宽带激发, 与近紫外和蓝光 LEDs 芯片的发射波长有很好的对应。因此,  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂 KSB 荧光粉在 LEDs 方面有潜在的应用价值。



- [ 2 ] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [ 3 ] Sha R, Gao W, Liu Y P. Luminescence properties of  $\text{Na}_{0.35}\text{BaMo}_8\text{O}_{16}:\text{Eu}^{3+}$  phosphor for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(11):1469-1473 (in Chinese).
- [ 4 ] Xiao H, Lyu Y J, Xu Y X, *et al.* The difference of luminous performance between traditional phosphor packaging LED and remote phosphor LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(1):66-72 (in Chinese).
- [ 5 ] Yan Y, Cao F, Tian Y, *et al.* Improved luminescent properties of red-emitting  $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.16}\text{Eu}_{0.08}\text{Gd}_{0.12}(\text{MoO}_4)_{0.2}(\text{WO}_4)_{0.8}$  phosphor for LED application by charge compensation [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(6):1140-1143.
- [ 6 ] Sun L, Zhang Y, Hu X K, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{KZn}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$  red-emitting phosphor [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(6):893-900 (in Chinese).
- [ 7 ] Zhang J H, Lv W, Hao Z D, *et al.* Color-tunable white-light emitting  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors *via* energy transfer [J]. *Chin. Opt.* (中国光学), 2012, 5(3):203-208 (in Chinese).
- [ 8 ] Chen F, Yuan X M, Xie A, *et al.* Preparation and luminescent properties of  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$  phosphor for white LED [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2011, 26(4):448-454 (in Chinese).
- [ 9 ] Yang Y, Chen Y J, Xiao L J, *et al.* Synthesis and luminescent properties of  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(3):317-321 (in Chinese).
- [ 10 ] Zhang R, Wang X. Preparation and luminescent characteristics of  $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Dy}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) phosphors for white LED [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509(4):1197-1200.
- [ 11 ] Wang Q, Deng D, Hua Y, *et al.* Potential tunable white-emitting phosphor  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$  for ultraviolet light-emitting diodes [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(2):434-438.
- [ 12 ] Pan Z, Xu J, Zhu C, *et al.*  $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Na}^+$ : A potential single-phased two colour borate phosphor for white light-emitting diodes [J]. *J. Rare Earths*, 2012, 30(11):1088-1091.
- [ 13 ] Wang J J, Yuan X M, Li Y J, *et al.* Preparation of red phosphor ( $\text{Y}, \text{Gd}$ ) $\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  by coprecipitation method with orthogonal test [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2009, 24(5):645-649 (in Chinese).
- [ 14 ] Wu L, Chen X L, Xu Y P, *et al.* Structure determination and relative properties of novel noncentrosymmetric borates  $\text{MM}'_4(\text{BO}_3)_3$  ( $M = \text{Na}, M' = \text{Ca}$  and  $M = \text{K}, M' = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, 45:3042-3047.
- [ 15 ] Jiang L H, Zhang Y L, Li C Y, *et al.* Synthesis, photoluminescence, thermoluminescence and dosimetry properties of novel phosphor  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 482:313-316.
- [ 16 ] Wu L, Zhang Y, Gui M, *et al.* Luminescence and energy transfer of a color tunable phosphor:  $\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Eu}^{3+}$ -coactivated  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3$  for warm white UV LEDs [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22:6463-6470.
- [ 17 ] Zhang Y, Wu L, Ji M, *et al.* Structure and photoluminescence properties of  $\text{KSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$  red-emitting phosphor [J]. *Opt. Mater. Express*, 2012, 2(1):92-102.
- [ 18 ] Im W B, Brinkley S, Hu J, *et al.*  $\text{Sr}_{2.975-x}\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.025}\text{AlO}_4\text{F}$ : A highly efficient green-emitting oxyfluoride phosphor for solid state white lighting [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22:2842-2849.
- [ 19 ] Huang C H, Chen T M.  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ : An emission-tunable phosphor through efficient energy transfer for white light-emitting diodes [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(5):5089-5099.
- [ 20 ] Wu Z C, Liu J, Gong M L. Thermally stable luminescence of  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor for white light NUV light-emitting diodes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 466:88-90.
- [ 21 ] Kim Y I, Page K, Limarga A M, *et al.* Evolution of local structures in polycrystalline  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) studied by Raman spectroscopy and synchrotron X-ray pair-distribution-function analysis [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(11):115204-1-5.



张佳(1985 -),男,河北石家庄人,博士,讲师,2013年于兰州大学获得博士学位,主要从事固体发光材料的研究。

E-mail: zhangjia@hytc.edu.cn