



白光LED用Li⁺/La³⁺共掺杂BaSi₂O₅:Eu²⁺绿光发射荧光粉的制备及其发光性能和热稳定性

黄晓松, 姜荣云, 杨健, 刘春光, 祝汉成, 严端廷, 徐长山, 刘玉学

引用本文:

黄晓松, 姜荣云, 杨健, 等. 白光LED用Li⁺/La³⁺共掺杂BaSi₂O₅:Eu²⁺绿光发射荧光粉的制备及其发光性能和热稳定性[J]. *发光学报*, 2020, 41(3): 271–280.

HUANG Xiao-song, JIANG Rong-yun, YANG Jian, et al. Preparation, Luminescence and Thermal Stability of Li⁺/La³⁺ Co-doped Single-phased BaSi₂O₅: Eu²⁺ Green Emitting Phosphors for White LEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(3): 271–280.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204103.0271>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ce³⁺/Eu²⁺共掺Ca₃Si₂O₄N₂荧光粉的光学特性

Photoluminescence Properties of Ce³⁺/Eu²⁺+Co-doped Ca₃Si₂O₄N₂ Phosphors

发光学报. 2013, 34(10): 1324–1327 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133410.1324>

Sr₃B₂O₆: Eu³⁺, Li⁺荧光粉的合成与发光性能

Synthesis and Luminescent Properties of Sr₃B₂O₆: Eu³⁺, Li⁺ Phosphor

发光学报. 2014, 35(3): 317–321 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143503.0317>

全光谱照明LED中的蓝绿色荧光粉研究

Blue-green Phosphors in Full Spectrum Lighting LEDs

发光学报. 2018, 39(9): 1220–1224 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183909.1220>

电荷补偿剂增强的Ca_{2.96}Eu_{0.04}(PO₄)₂红色荧光粉

Enhanced Red Emission in Ca_{2.96}Eu_{0.04}(PO₄)₂ Phosphor by Charge Compensation

发光学报. 2014(9): 1071–1075 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143509.1071>

白光LED用红色荧光粉Sr₂Eu_xGd_{1-x}AlO₅的制备及其发光性质

Preparation and Photoluminescence Properties of Red Emitting Sr₂Eu_xGd_{1-x}AlO₅ Phosphor for White LED

发光学报. 2013, 34(11): 1474–1478 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133411.1474>

文章编号: 1000-7032(2020)03-0271-10

白光 LED 用 $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 共掺杂 $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$ 绿光发射荧光粉的制备及其发光性能和热稳定性

黄晓松, 姜荣云, 杨 健, 刘春光, 祝汉成, 严端廷, 徐长山, 刘玉学*

(东北师范大学 物理学院, 吉林 长春 130024)

摘要: 通过 $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 同比例共掺杂策略, 在氢气气氛下烧结制备了 $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{0.06}\text{Ba}_{0.84}\text{Si}_2\text{O}_5:4\%\text{Eu}^{2+}$ (LLBSO: Eu^{2+}) 高效绿色发光荧光粉。相比于未掺杂样品 $\text{Ba}_{0.96}\text{Si}_2\text{O}_5:4\%\text{Eu}^{2+}$ (BSO: Eu^{2+}), $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 共掺有助于单一相 LLBSO: Eu^{2+} 荧光粉的合成, 能有效降低烧结的温度和缩短合成时间。我们发现该策略节约荧光粉合成成本的同时, 也可以显著提高其光学性能。相关测试表明, $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 共掺杂样品平均颗粒尺寸主要分布在 $1.1 \sim 2.7 \mu\text{m}$, 颗粒团聚现象不明显, 符合涂覆 LED 芯片要求。该样品可以有效地被 365 nm 近紫外 LED 芯片激发, 产生位于 502 nm 的强的宽带绿光发射, 其归属于 Eu^{2+} 的 $5d-4f$ 跃迁, 发光强度是未掺杂样品的 168% 。此外, LLBSO: Eu^{2+} 荧光粉在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时发光强度仍保持在室温时的 98% 左右, 具有良好的热稳定性。该样品 CIE 坐标位于绿光区 ($0.217, 0.410$)。通过绿粉/红粉和绿粉/红粉/蓝粉混粉策略, 制得了色温为 $2918 \sim 4037 \text{ K}$ 的白色发光 LED, 其显色指数 (R_a) 均大于 85 , 具有良好的热稳定性。实验结果表明, $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 共掺单一相的 BSO: Eu^{2+} 绿色发光荧光粉是制备近紫外激发白光发射 LED 的优良候选荧光粉材料。

关键词: 稀土离子; 荧光粉; 光致发光; 白光 LED

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204103.0271

Preparation, Luminescence and Thermal Stability of $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ Co-doped Single-phased $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}^{2+}$ Green Emitting Phosphors for White LEDs

HUANG Xiao-song, JIANG Rong-yun, YANG Jian, LIU Chun-guang, ZHU Han-cheng,

YAN Duan-ting, XU Chang-shan, LIU Yu-xue*

(School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

* Corresponding Author, E-mail: nenu_phy121@163.com

Abstract: $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ co-doped $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{0.06}\text{Ba}_{0.84}\text{Si}_2\text{O}_5:4\%\text{Eu}^{2+}$ (LLBSO: Eu^{2+}) green-emitting phosphors were prepared through a high-temperature solid state reaction. Compared with undoped $\text{Ba}_{0.96}\text{Si}_2\text{O}_5:4\%\text{Eu}^{2+}$ (BSO: Eu^{2+}) sample, it can be found that $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ co-doping is an efficient strategy for synthesizing single-phased LLBSO: Eu^{2+} at lower temperature in less synthesis time. Our results indicate that this strategy can lead to not only the reduced cost but also the improved optical performances. The related tests suggest that, for $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ co-doped BSO: Eu^{2+} phosphors, the particle size is in the range of $1.1 \sim 2.7 \mu\text{m}$ and no obvious aggregation can be found, suggesting that it meets the requirements for coating LED chips. Upon near-ultraviolet LED chip (365 nm) excitation, LLBSO: Eu^{2+} exhibits a strong broadband emission around 502 nm , which is attributed to the $5d-4f$ transition of Eu^{2+} . Its luminescent intensity reaches 168% as strong as that of the undoped sample. Furthermore, for LLBSO: Eu^{2+} phosphor, the luminescent intensity measured at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ is

收稿日期: 2019-11-24; 修订日期: 2019-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(11674050, 11874103)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11674050, 11874103)

~98% as strong as that measured at room temperature, suggesting it has good thermal stability. The CIE coordinate of LLBSO: Eu²⁺ phosphors is (0.217, 0.410), which locates in the green light region. White LEDs with different color temperatures ranging from 2 918 K to 4 037 K, were fabricated using blend strategies. These LEDs exhibit high color rendering index ($Ra > 85$) and good thermal stability. Our studies suggest that LLBSO: Eu²⁺ green-emitting phosphor is one kind of candidates for fabricating near-ultraviolet excited white LEDs.

Key words: rare earth; phosphor; photoluminescence; white LED

1 引 言

白色发光二极管 (WLEDs) 相对于传统照明技术具有能耗低、发光效率高、无污染、寿命长等优点,使其在照明领域取代白炽灯和荧光灯成为可能,日益受到研究者的关注^[1]。近年来,在蓝光 LED 芯片上涂敷 YAG: Ce³⁺ 黄色荧光粉,仍是当前最普遍的实现白光发射的方案。但是,这种设计制得的白光发射,由于 Ce³⁺ 离子的发射光谱不具备连续光谱可调特性,发射光谱中的绿/红光分量较弱,色温偏高,颜色呈现指数较低 ($Ra < 80$),难以满足高质量室内照明的要求^[2-3]。近紫外 (n-UV) LED 芯片激发的三基色荧光粉是另一种获得白光照明的有效方法。由于该方案中的激发光源对产生的白光发射没有影响且具有更高的能量,制得的各种相关色温的白色 LED 具有光效高、显色指数高等优点而被寄予厚望^[4]。因此,开发新型的紫外激发的高性能(高显色指数、低色温、高热稳定性等)荧光粉是当前的研究热点之一。

其中,稀土掺杂的硅酸盐基荧光粉与硫化物相比,原材料绿色环保,并具有 Si—O 共价键,使其有着更好的化学稳定性。另外,其在 n-UV 区域表现出较强的吸收能力,具有良好的抗湿性。与氮基荧光粉相比,其制备成本更低,是一种非常具有应用前景的白光 LED 用荧光粉材料^[5-6]。尤其在各种掺杂稀土离子中,具有 4f⁷ 构型的 Eu²⁺ 由于 5d-4f 宇称允许电偶极跃迁而表现出的宽带发射,使其能够表现出更高的色彩渲染效果,能有效提升 WLED 器件的显色指数^[7-8]。例如,商用 (Ba, Sr) SiO₄: Eu²⁺ 绿色发光荧光粉,在 300 ~ 500 nm 范围内呈现出一个宽吸收带,能被 365 nm 近紫外光有效激发,在 528 nm 处呈现出强的宽带绿光发射。但是,单一相 Eu²⁺ 掺杂硅酸盐类荧光粉

的合成通常还需要多步烧结,存在烧结时间长、合成温度较高等问题^[9-12]。另外,LED 器件在长时间工作时温度可能会达到 150 °C,此时该类荧光粉的发光性能受温度影响较大,其热稳定性仍需进一步提高^[13]。因此,在较低温度下,合成具有低成本、高发光性能和高热稳定性的紫外芯片激发的 Eu²⁺ 掺杂硅酸盐荧光粉,对开发应用于白色 LED 器件的新设计方案具有重要的实际意义。

本文采用 Li⁺/La³⁺ 共掺杂的策略,通过优化制备条件,在 1 100 °C 温度下烧结制备得到了 Li_{0.06}La_{0.06}Ba_{0.84}Si₂O₅: 4% Eu²⁺ (LLBSO: Eu²⁺) 绿色发光荧光粉,系统地研究了 Li⁺/La³⁺ 共掺对样品发光性能和热稳定性的影响。同时利用两粉或三粉混粉策略,采用有机硅胶封装工艺,自制了近紫外 n-UV (365 nm) 芯片激发的各种相关色温的白光 LED,测试计算获得了相关器件的 CIE 坐标和显色指数 (Ra) 等数据。结果表明,该荧光粉性能较好,是一种颇具应用潜力的近紫外光激发的白色发光 LED 用绿色荧光粉。

2 实 验

2.1 材料制备

采用高温固相法合成了 Li⁺/La³⁺ 共掺杂 Li_xLa_xBa_{0.96-2x}Si₂O₅: 4% Eu²⁺ ($x = 0, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.10$) 系列粉末样品。原料采用阿拉丁生化科技股份有限公司的 Li₂CO₃ (99.99%)、BaCO₃ (99.99%)、La₂O₃ (99.99%)、SiO₂ (99.99%)、Eu₂O₃ (99.99%) 和无水乙醇,按照化学计量比准确量取,并混合于玛瑙研钵中。加入适量无水乙醇作为分散剂,充分研磨 30 min。混合均匀的粉末置于烘箱中烘干,然后将其放入氧化铝坩埚内。首先在 800 °C 空气气氛中预先烧结 2 h,然后在还原气氛 (5% H₂/95% N₂, 0.5 ~ 1.5 L/min)、1 100 °C 或 1 250 °C 温度下煅烧 4 ~ 6 h。冷却后的粉末

样品经均匀研磨,即得到Li⁺/La³⁺共掺杂系列粉末样品。

2.2 样品表征

采用日本理学电机工业株式会社生产的D/MAX-2500X型X射线衍射仪对样品进行物相分析,其辐射源为Cu靶K α 射线($\lambda = 0.15418$ nm),扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。采用FEI公司生产的The Quanta FEG型扫描电子显微镜表征样品的尺寸和晶粒的形貌。采用日本岛津公司生产的RF-5301PC荧光分光光度计进行样品的激发光谱、发射光谱和变温发光曲线的测试。光谱测试中,使用150 W的氙灯作为激发源。变温发光测试中,升温速率保持为 $0.15\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$,测试范围为 $25\sim 225^\circ\text{C}$ 。采用美国Photon Technology International公司生产的Quanta MasterTM400测试样品的荧光衰减特性。使用Thermo ESCALAB 250光电子能谱仪配备Al K α 辐射,对样品进行X射线光电子能谱分析(XPS)。样品的漫反射吸收光谱采用日本岛津公司生产的UV-3600型紫外可见近红外分光光度计进行测试。

3 结果与讨论

3.1 样品的XRD分析、形貌表征与光致发光光谱分析

图1(a)给出了不同Li⁺/La³⁺同比例共掺杂浓度、在H₂气氛下1100℃烧结4h制备的Li_xLa_xBa_{0.96-2x}Si₂O₅:4%Eu²⁺($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.10$)粉末样品的XRD图谱。从图中可以看到,随着Li⁺/La³⁺共掺杂量的增加,样品衍射峰与标准卡片JCPDS(No. 71-1441)的数据完全一致,并未观察到其他杂质相的衍射峰存在。以上结果表明,在1100℃的合成温度下已经获得了单一相的LLBSO:Eu²⁺粉体材料。

图1(b)是不同Li⁺/La³⁺同比例共掺杂浓度、在H₂气氛下1100℃烧结4h制备的Li_xLa_xBa_{0.96-2x}Si₂O₅:4%Eu²⁺($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.10$)粉末样品的激发和发射谱。从图中可以发现,在314 nm的紫外光激发下,可以观察到在502 nm附近出现一个较宽的强绿光发射峰,归属于Eu²⁺的5d-4f跃迁。当检测502 nm的绿光发射时,样品在250~390 nm范围内有一个宽的激发带,对应于Eu²⁺的4f-5d跃迁吸收。我们发现,随着Li⁺/La³⁺共掺杂浓度的增加,发光峰

的峰形和位置基本不变,强度呈现先增加后下降的趋势。当Li⁺/La³⁺同比例共掺杂摩尔分数为6%时,发光强度最大。因此,选择最优的Li⁺/La³⁺共掺杂浓度为6%的Li_{0.06}La_{0.06}Ba_{0.84}Si₂O₅:4%Eu²⁺(LLBSO:Eu²⁺)粉末样品进行后续的性能测试研究。

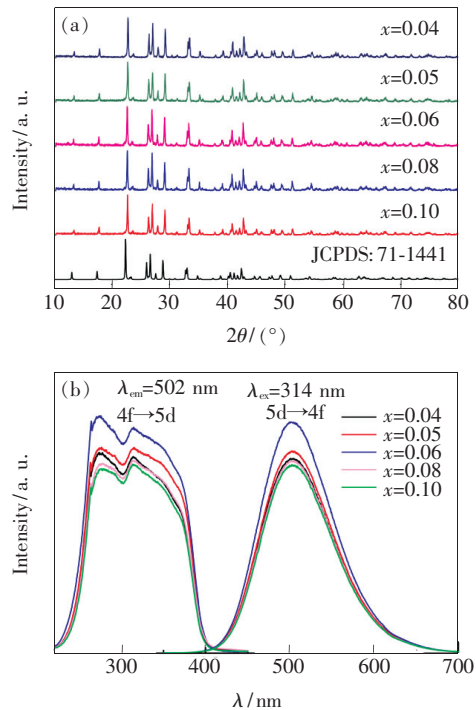


图1 在H₂气氛下,1100℃烧结4h制备的具有不同浓度的Li⁺/La³⁺同比例共掺杂的Li_xLa_xBa_{0.96-2x}Si₂O₅:4%Eu²⁺($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.10$)粉末样品的XRD谱(a)与激发和发射光谱(b)。

Fig. 1 XRD patterns (a), excitation and emission spectra (b) of Li_xLa_xBa_{0.96-2x}Si₂O₅:4%Eu²⁺ powders prepared at 1100℃ in H₂ atmosphere for 4 h with different doping concentrations($x = 0.04, 0.05, 0.06, 0.08, 0.10$).

通常,研究者们认为制备单一相的Ba_{0.96}Si₂O₅:4%Eu²⁺(BSO:Eu²⁺)粉末样品,需要在H₂气氛、高于1200℃的合成温度、足够长的时间下才能得到^[14]。为了验证上述结论,我们给出在不同合成温度和时间条件下的一系列BSO:Eu²⁺粉末样品的XRD谱(如图2所示)。从图2可以发现,在10°~80°范围内,样品的绝大多数衍射峰均与标准样品数据JCPDS(No. 71-1441)相匹配。对于未掺杂Li⁺/La³⁺的BSO:Eu²⁺粉末样品,在H₂气氛下1250℃烧结4h合成时,存在少许的杂相(衍射峰位于 26.3° 位置),其可归属于Ba₅Si₈O₂₁^[15]。

而在空气气氛中 800 °C 温度下热处理 2 h 后,再在 H₂ 气氛中 1 250 °C 烧结 6 h 条件下,可以得到无杂相的 BSO: Eu²⁺ 粉末样品。对单掺杂 La³⁺ 的 BSO: Eu²⁺ 样品,在 H₂ 气氛中 1 250 °C 烧结 4 h 便能成功合成单一相的粉末样品。对单掺杂 Li⁺ 的 BSO: Eu²⁺ 样品,在 H₂ 气氛中较低温度 1 100 °C 下烧结 4 h 可合成单一相的粉末样品。然而,对含 Li 的氧化物(如 Li₇La₃Zr₂O₁₂),实验发现在高温制备的过程中有锂的挥发现象发生,同时会产生锂空位等缺陷^[16-17]。我们对 Li_{0.06}Ba_{0.90}Si₂O₅: 4% Eu²⁺ 样品测试了 X 射线光电子能谱(XPS),实验测得的锂与硅的原子数比(Li: Si)为 1.12: 1。实验得到的原子数比远大于其名义的原子数比 0.03: 1,进一步证明了发生锂挥发的结论。我们采用 Li⁺ 和 La³⁺ 同比例共掺杂的策略,在 H₂ 气氛下 1 100 °C 烧结 4 h 成功合成了单一相的 Li_{0.06}La_{0.06}Ba_{0.84}Si₂O₅: 4% Eu²⁺ 粉末样品。该样品的 XPS 结果表明, Li: Si 的原子数比为 1.01: 1, 小于 Li 单掺杂样品的数值。这一结果表明 Li⁺ 和 La³⁺ 同比例共掺杂可使锂的挥发得到一定程度的抑制,从而进一步减少了样品中锂的空位数目。另外,根据已有的研究工作,可以认为掺入的 Li⁺ 起到了助熔剂的作用,较显著地降低了样品的合成温度,缩短了合成时间^[18],掺杂有助于单一相样品的合成。由此可见,本实验提供的 Li⁺/La³⁺ 共掺杂方案,能有效地降低单一相的 LLBSO: Eu²⁺ 荧光粉的合成温度并缩短合成时间,节约了制备成本。

为了研究 Li⁺/La³⁺ 共掺杂方案对样品发光性能的影响,图 3 给出了单一相的 BSO: Eu²⁺ 和

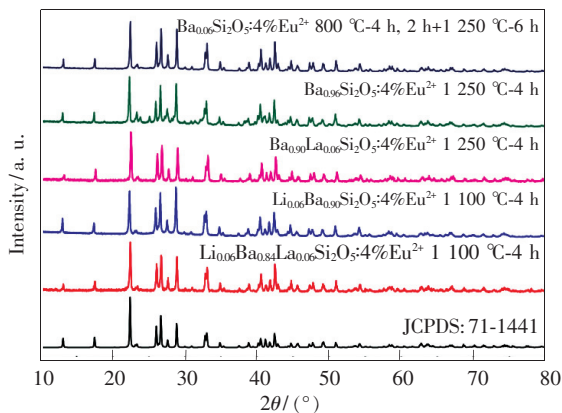


图 2 在 H₂ 气氛、不同合成温度和合成时间条件下制备的 BSO: Eu²⁺ 粉末样品的 XRD 谱。

Fig. 2 XRD patterns of BSO: Eu²⁺ powders prepared at different temperatures in H₂ atmosphere for different time

LLBSO: Eu²⁺ 粉末样品的激发(监测波长 $\lambda_{em} = 502$ nm)和发射(激发波长 $\lambda_{ex} = 314$ nm)光谱。从图中观察到,激发光谱范围在 250 ~ 390 nm 之间,来源于 Eu²⁺ 的 4f-5d 跃迁,说明样品能有效地被近紫外光激发。在 314 nm 激发下,可以观察到位于 502 nm 宽的发射峰,其归属于 Eu²⁺ 的 5d-4f 跃迁,宽带的发射将有利于色彩的渲染^[19]。从图 3 还可发现,LLBSO: Eu²⁺ 粉末样品的激发峰和发射峰的强度明显高于 BSO: Eu²⁺ 粉末样品,前者的发光强度是后者的 168%。我们认为,助溶剂 Li⁺ 和稀土离子 La³⁺ 的共掺杂能有效地降低样品中的缺陷(锂空位)数目,进而提高了样品的结晶度,即粒子尺寸的增加将有利于发光性能的提升^[20-22]。同时,共掺的 Li⁺/La³⁺ 保证了电荷的电中性平衡条件,可避免由于缺陷的产生而导致的发光性能的降低^[23]。

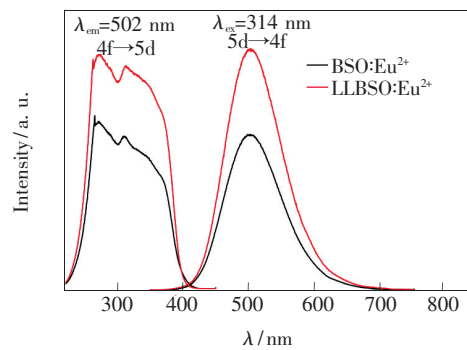


图 3 单一相的 BSO: Eu²⁺ 和 LLBSO: Eu²⁺ 粉末样品的激发和发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of single-phased BSO: Eu²⁺ and LLBSO: Eu²⁺ powders

为了研究发光增强与粉末样品粒子尺寸的关系,我们对单一相的 BSO: Eu²⁺ 和 LLBSO: Eu²⁺ 粉末样品进行了 SEM 测试(如图 4 所示)。从图中可以观察到,两个粉末样品由块状小颗粒构成。通过粒径分析软件 Nano Measurer 对 SEM 图像中粒径的统计分析,可知 BSO: Eu²⁺ 样品(图 4(a)所示)的平均颗粒尺寸约为 0.8 μm,尺寸分布在 0.4 ~ 1.2 μm 范围。而 LLBSO: Eu²⁺ 样品(图 4(b)所示)的平均颗粒尺寸约为 1.9 μm,尺寸分布在 1.1 ~ 2.7 μm 范围。以上结果与样品的光致发光结果的分析相一致。此外,两种样品的颗粒均没有观察到较明显的团聚现象,粉末样品微米尺寸的分满足荧光粉在 LED 芯片上的涂覆要求。

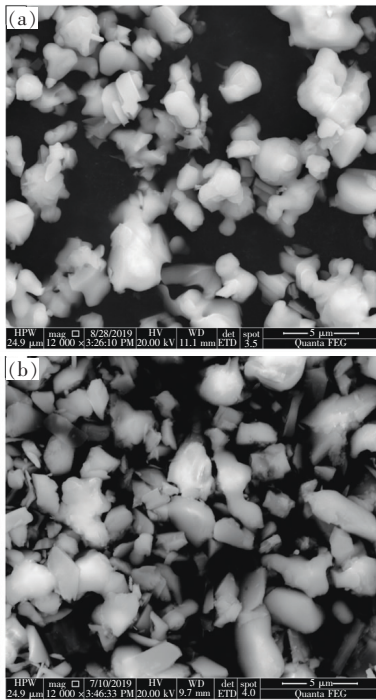


图4 单一相的BSO:Eu²⁺ (a)和LLBSO:Eu²⁺ (b)粉末样品的SEM图像

Fig.4 SEM images of single-phased BSO:Eu²⁺ (a) and LLBSO:Eu²⁺ (b) powders

3.2 发光动力学分析

为了进一步验证Li⁺/La³⁺共掺杂导致样品具有更好的结晶性,利用355 nm脉冲激光激发单一相的BSO:Eu²⁺和LLBSO:Eu²⁺粉末样品,监测502 nm处Eu²⁺离子的光发射强度随时间的衰减曲线(如图5所示)。通常,样品所监测光发射的寿命可以由公式(1)表示:

$$1/\tau = A_r + A_{nr}, \quad (1)$$

其中, A_r 和 A_{nr} 分别表示辐射跃迁几率和非辐射跃迁几率。

我们发现两个样品的发光强度的时间衰减曲线均可以进行单指数拟合(图5中所示),同时发现BSO:Eu²⁺样品的寿命($\tau_1 = 2.7 \mu\text{s}$)短于LLBSO:Eu²⁺样品的寿命($\tau_2 = 3.0 \mu\text{s}$)。以上实验结果表明,两种样品的绿色光发射都只有微秒量级的寿命,并都来源于占据了一种基质格位Eu²⁺的贡献,与相关文献资料报道结果相符合^[24]。由单一相BSO:Eu²⁺和LLBSO:Eu²⁺粉末样品的激发和发射光谱结果可知,LLBSO:Eu²⁺样品有更强的绿光发射强度。从两种样品的SEM测试结果可知,LLBSO:Eu²⁺样品具有更大的平均粒子尺寸,

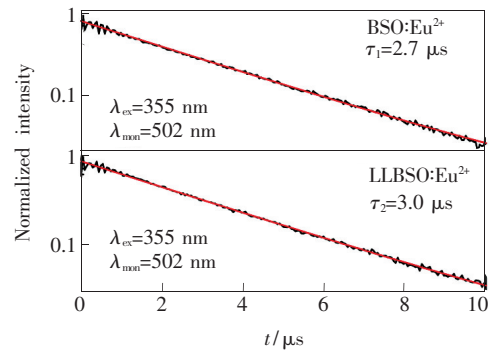


图5 单一相的BSO:Eu²⁺和LLBSO:Eu²⁺粉末样品的绿光发射衰减曲线。其中,355 nm脉冲激光作为激发源,监测波长为502 nm。红线为拟合曲线。

Fig.5 Decay curves monitored at 502 nm of single-phased BSO:Eu²⁺ and LLBSO:Eu²⁺ powder excited by 355 nm pulse laser. The red lines are the fitting curves.

这将进一步降低无辐射跃迁几率,使Li⁺/La³⁺共掺杂的LLBSO:Eu²⁺样品具有更长的寿命。

3.3 热稳定性研究

发光材料的热稳定性是评估其在白光LED实际应用的一个重要参数,因此我们在365 nm近紫外激光激发下,对单一相的BSO:Eu²⁺样品和LLBSO:Eu²⁺样品进行了变温光致发光光谱测试(如图6所示)。从图6(a)中可以发现,随着温度从25℃升高到225℃,BSO:Eu²⁺样品的绿光发射峰光强度随着温度的升高而降低,可归因于发光的热猝灭效应。而从图6(b)发现,LLBSO:Eu²⁺样品的发光强度随着温度的升高先增加,在125℃时发射强度达到最大,然后发光强度随着温度的继续升高而降低。图6(c)给出了在降温过程中LLBSO:Eu²⁺样品的变温光致发光光谱,其变化规律与升温过程一致。这种反常的发光热猝灭现象在Ba₉Y₂Si₆O₂₄:Ce³⁺和Sr₃SiO₅:Eu²⁺等荧光粉的发光热稳定研究中也观察到,并认为其与制备过程中缺陷(如氧空位等)的产生有关^[25-29]。通常,其是在正常热猝灭现象和热激励的能量传递共同存在的条件下产生的。随着温度的升高,从缺陷(或陷阱)能级到Eu²⁺的5d能级的能量传递过程发生,将补偿由于热猝灭引起的发光损失,从而导致光发射强度升高。本文在样品的制备过程中,通过前面的XPS实验结果可知,对Li⁺/La³⁺共掺杂的样品中,尽管一定程度上抑制了锂空位缺陷的产生,但仍然存在锂的挥发,从而会引入大量的锂空位等缺陷,导致反常的

热猝灭现象。同时,观察图 6 还发现,随着温度升高,绿色发射峰的峰值位置发生了蓝移。Shang 等^[22]对 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的变温光致发光的测量结果与我们的实验结论相一致。他们认为,随着温度的升高,在 $\text{Eu}^{2+} 4f-5d$ 的激发下,通过多声子弛豫过程布局在 $\text{Eu}^{2+} 5d$ 能级上较高振动态的电子数目增加,这样会导致从 $5d$ 态向 Eu^{2+} 基态跃迁的高能光子数增加,即产生更多具有较短波长光发射的光子。因而随着温度升高,

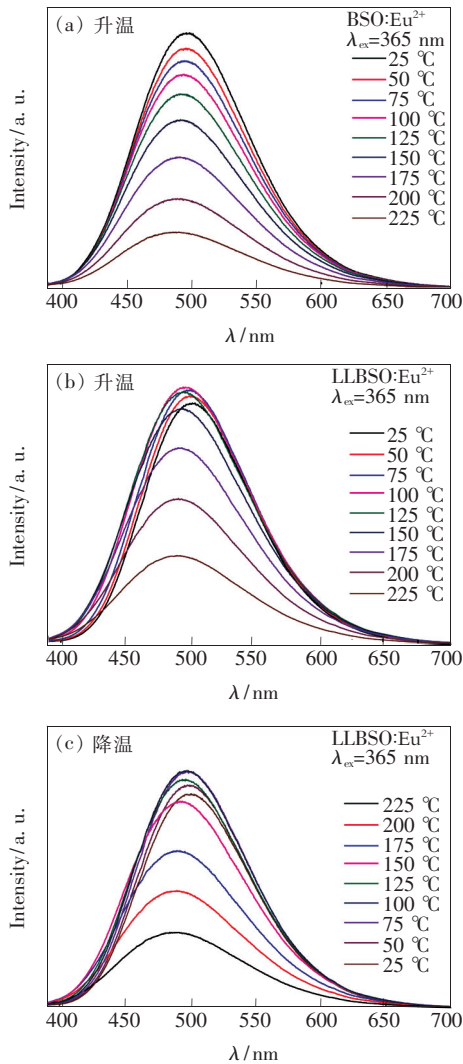


图 6 升温过程中测量的单一相 $\text{BSO}:\text{Eu}^{2+}$ (a) 和 $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ (b) 粉末样品的变温光致发光光谱。(c) 降温过程中测量的单一相 $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ 粉末样品的变温光致发光光谱。

Fig. 6 Temperature-dependent photoluminescence spectra of $\text{BSO}:\text{Eu}^{2+}$ (a) and $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ (b) powders during the heating process. (c) Photoluminescence spectra of $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ powders as a function of temperature during the cooling process.

可观察到发射峰的峰位呈现蓝移的现象。

图 7(a) 给出了升温过程中的 $\text{BSO}:\text{Eu}^{2+}$ 和升降温过程中的 $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ 样品的绿光发射峰的相对积分强度随温度的变化曲线。从图中可以看到, $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ 样品在升降温过程中测量的绿色发光强度随温度的变化规律是一致的。其中,从升温过程实验曲线可以观察到,当温度升高至 423 K (150 °C) 时,未掺杂样品和 $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 共掺杂样品的发光强度分别保持在其常温时强度的 66% 和 98%, 说明 $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ 样品的热稳定性明显优于 $\text{BSO}:\text{Eu}^{2+}$ 样品。

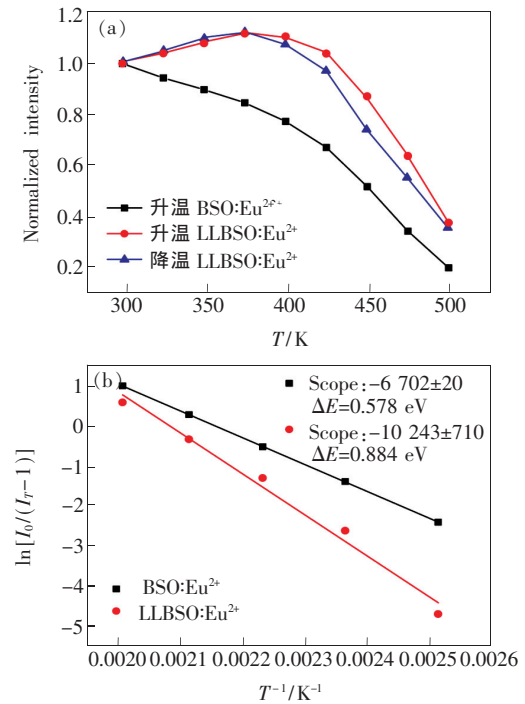


图 7 (a) 单一相 $\text{BSO}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ 粉末样品的发光峰的相对积分强度随温度的变化曲线;(b) 两个样品的理论拟合结果。

Fig. 7 (a) Relative luminescence intensities of single-phased $\text{BSO}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{LLBSO}:\text{Eu}^{2+}$ powders as a function of temperature. (b) Their theoretical fitting curves.

图 7(b) 给出基于理论分析(公式 (2))得到的两个样品的相对发光强度随温度变化的拟合曲线:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (2)$$

其中, I_0 为室温附近(25 °C)的初始发光强度, I_T 为温度 T 时的发光强度, C 为常量, ΔE 是热激活能, k 是 Boltzmann 常数 (8.626×10^{-5} eV)。对于

具有反常发光热猝灭现象的 LLBSO:Eu²⁺ 样品,采用和前述的 Sr₃SiO₅:Eu²⁺ 荧光粉一样的数据处理方法,即选取发光强度随温度下降的曲线(本文中温度高于 225 °C 的实验数据)进行计算。图 7(b)中以 $\ln[I_0/(I_T - 1)]$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标,将数据进行拟合计算,得到了一条直线,从图的斜率中可得到热激活能 ΔE ^[30]。如图 7(b)所示,BSO:Eu²⁺ 样品和 LLBSO:Eu²⁺ 样品的 ΔE 的计算值分别为 0.578 eV 和 0.884 eV。上述结果说明,相对于 BSO:Eu²⁺ 样品,具有较高热激活能的 LLBSO:Eu²⁺ 荧光粉具有更好的热稳定性,将在 LED 实际应用中具有更优良的应用前景。

3.4 在白色 LED 中的应用

图 8 给出了 LLBSO:Eu²⁺ 粉末样品的紫外可见漫反射吸收光谱。由吸收光谱可以发现,样品在 382 nm 附近存在一个明显的吸收带,在 365 nm 位置处的吸收强度(I_0)是吸收峰峰值位置处吸收强度(I)的 92%。这说明 LLBSO:Eu²⁺ 荧光粉在近紫外 365 nm 芯片激发下,将产生较强的绿色光发射。

表 1 不同混粉策略的白光 LEDs 器件的光电参数

Tab. 1 Photoelectric parameters of different white LEDs

Device	λ/nm	Mass ratio	CCT/K	R_a	CIE coordinates(x, y)
LED1		$m_G:m_R=36:5$	2 918	85	(0.439, 0.404)
LED2	365	$m_G:m_B:m_R=370:17:50$	3 381	86	(0.408, 0.387)
LED3		$m_G:m_B:m_R=350:17:50$	4 037	86	(0.380, 0.384)

根据光谱数据计算,图 9(a)给出了 LED 器件 1/2/3 的色度坐标位置。图 9(b)给出了三组白光 LED 器件点亮状态时的发光光谱和器件工作期间的照片。表 1 同时给出了表征三组 LED 器件的色温(CCT)、显色指数(R_a)等重要光电参数^[8]。

从表 1 中可以发现,在 n-UV(365 nm)LED 芯片激发下,按照绿粉和红粉质量比 $m_G:m_R=36:5$,封装得到了色温较低(CCT=2 918 K)的暖白色发光 LED1,CIE 坐标位于(0.439,0.404),显色指数 $R_a=85$ 。值得注意的是,LED1 中并没有加入蓝色荧光粉。当采用绿粉、蓝粉和红粉质量比 $m_G:m_B:m_R=370:17:50$ 或 $m_G:m_B:m_R=350:17:50$ 三粉混合策略时,可以得到显色指数超过 85 的白色发光的 LED2 器件(色坐标位于(0.408,0.387),色温为 3 381 K)和冷白色发光的 LED3

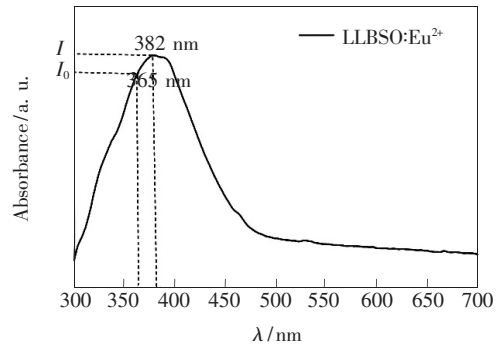


图 8 LLBSO:Eu²⁺ 荧光粉的漫反射吸收光谱

Fig. 8 Diffuse reflectance absorption spectrum of LLBSO:Eu²⁺ phosphor

我们进一步利用 n-UV(365 nm)LED 芯片激发,采用绿色 LLBSO:Eu²⁺ 荧光粉(G)、商用蓝色 BaMaAl₁₁O₁₇:Eu²⁺ 荧光粉(B)和红色 CaSiAlN₃:Eu²⁺ 荧光粉(R)的不同混粉策略(如表 1 所示),封装制备了 3 种不同相关色温(CCT)的白色发光二极管^[31]。其中,G/B/R 3 种荧光粉的 CIE 坐标在图 9(a)中,分别用 G(0.217,0.410),B(0.149,0.052)和 R(0.632,0.371)三点表示。

器件(色坐标位于(0.380,0.384),色温为 4 037 K)。上述实验表明,绿/红/蓝三粉混合策略下,通过改变荧光粉的配比,近紫外芯片激发的 LED 白光器件的色温可以实现 2 918~4 037 K 的连续调节。

综上所述,实验封装制得的 3 个不同色温的白色发光 LED 器件,显色指数均超过 85。这是由于绿色 LLBSO:Eu²⁺ 荧光粉样品具有 400~650 nm 的宽带发射、覆盖色域较广造成的。制备的白光 LED 器件均具备良好的颜色还原度,可作为适用于各种不同场景的优良白色发光光源。其中,以暖白色发光的 LED1 尤为突出,因为在不需要加入蓝色荧光粉条件下,利用样品与单一红色发光荧光粉混合就可以得到良好色彩还原度的暖白光 LED 器件,在降低了蓝光对人眼危害的条件下还大大地降低了成本。我们的实验表明,LLBSO:Eu²⁺ 绿色荧光粉是近紫外 LED 芯片激发制作白

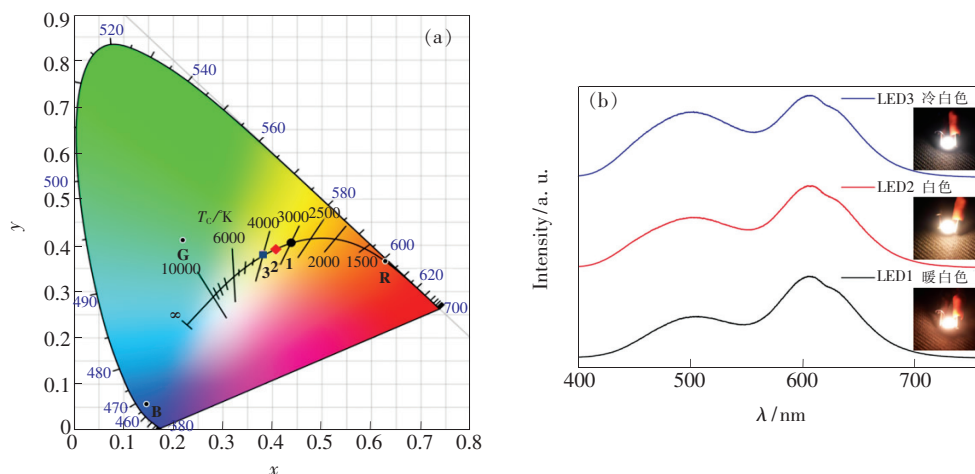


图 9 (a) LLBSO: Eu^{2+} 绿色荧光粉(G)、商用红色荧光粉(R)、商用蓝色荧光粉(B)和制作的不同 LED 器件的 CIE 色度图;(b) 近紫外 365 nm 激发下,G/R/B 三种荧光粉不同混合策略下制作的 LED 器件点亮状态下的发光光谱和器件工作期间的照片。

Fig. 9 (a) CIE chromaticity diagram for LLBSO: Eu^{2+} green emitting phosphor(G), commercial red(R) and blue(B) emitting phosphors and different LED devices. (b) Luminescence spectra of different LED devices fabricated by mixing G/R/B phosphors with different strategies under n-UV 365 nm excitation. The inset gives the photos of the working LED devices.

光 LED 的优良候选材料。

4 结 论

本文采用 $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 同比例共掺杂策略,在温度为 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、烧结 4 h 条件下成功制备了单一相的 LLBSO: Eu^{2+} 绿色发光荧光粉。实验结果表明, $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 共掺杂能有效降低荧光粉制备成本,掺杂后的粒子尺寸主要分布在 1.1 ~ 2.7 μm ,团聚现象不明显,符合 LED 芯片涂覆要求。相比于 BSO: Eu^{2+} 样品,LLBSO: Eu^{2+} 样品具有更好的结晶度。在 365 nm 近紫外 LED 芯片激发下,LLBSO: Eu^{2+} 绿色发光荧光粉位于 502 nm 的宽带绿

光发射强度是 BSO: Eu^{2+} 样品的 168%。变温发光光谱表明, $\text{Li}^+/\text{La}^{3+}$ 共掺杂荧光粉具有良好的热稳定性,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,发光强度仍保持在其室温时的 98%。LLBSO: Eu^{2+} 荧光粉的 CIE 坐标位于绿光区(0.217,0.410),其色坐标独特的位置使得该荧光粉在白光 LED 器件应用中,能单独与红色 $\text{CaSiAlN}_3: \text{Eu}^{2+}$ 荧光粉混合实现白光发射,在降低了蓝光对人眼危害的前提下还大大降低了成本。所制得的较低色温(2918 K)的暖白光 LED 均具有高的显色指数($R_a \geq 85$)和良好的热稳定性,表明该材料是一种可应用于近紫外芯片激发的白光 LED 的优良绿色荧光粉材料。

参 考 文 献:

- [1] WANG L Y, SONG E H, DENG T T, *et al.*. Luminescence properties and warm white LED application of a ternary-alkaline fluoride red phosphor $\text{K}_2\text{NaAlF}_6: \text{Mn}^{4+}$ [J]. *Dalton Trans.*, 2017, 46(30): 9925-9933.
- [2] XI L Q, PAN Y X, ZHU M M, *et al.*. Room-temperature synthesis and optimized photoluminescence of a novel red phosphor $\text{NaKSnF}_6: \text{Mn}^{4+}$ for application in warm WLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(36): 9255-9263.
- [3] 曾琦华, 张信果, 梁宏斌, 等. 白光 LED 用荧光粉的研究进展 [J]. *中国稀土学报*, 2011, 29(1): 8-17.
ZENG Q H, ZHANG X G, LIANG H B, *et al.*. Progress of research on phosphors for white-light emitting diodes [J]. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, 2011, 29(1): 8-17. (in Chinese)
- [4] ZHOU Z Z, LIU G H, NI J, *et al.*. Simultaneous multi-wavelength ultraviolet excited single-phase white light emitting phosphor $\text{Ba}_{1-x}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}_3\text{O}_9: x\text{Eu}$ [J]. *Opt. Mater.*, 2018, 79: 53-62.
- [5] ZHONG J Y, ZHAO W R, DU F, *et al.*. Identifying the emission centers and probing the mechanism for highly efficient and thermally stable luminescence in the $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}: \text{Ce}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(14): 7849-7858.

- [6] CHEN H T, HUANG X F, HUANG W G. Spectral redshift mechanism of N doped Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphors [J]. *Optik*, 2018, 164:289-296.
- [7] LI S C, YU L X, MAN X Q, *et al.*. Photoluminescent properties of Eu³⁺-Eu²⁺ activated MAl₂Si_xO_{2x+4} (M = Mg, Ca, Sr, Ba) phosphors prepared in air [J]. *Luminescence*, 2018, 33(2):391-398.
- [8] ZHOU D S, ZHANG W T, YAN G L, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of Sr_{2-x}Y_xSi_{50-x}Al_xN₈:Eu²⁺ red phosphor for white light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Sci.*, 2018, 53(14):10240-10248.
- [9] GORELOVA L A, BUBNOVA R S, KRIVOVICHEV S V, *et al.*. Thermal expansion and structural complexity of Ba silicates with tetrahedrally coordinated Si atoms [J]. *J. Solid State Chem.*, 2016, 235:76-84.
- [10] YAO Y L, ZHOU Z F. Photoluminescence characteristics of a novel red phosphor Ba₂Si₄O₁₀:Eu³⁺; structural effect and concentration quenching mechanism [J]. *J. Lumin.*, 2016, 179:408-421.
- [11] ZHANG Q, WANG Q, WANG X C, *et al.*. Luminescence properties of Eu²⁺-doped BaSi₂O₅ as an efficient green phosphor for light-emitting devices and wide color gamut field emission displays [J]. *New J. Chem.*, 2016, 40(10):8549-8555.
- [12] CAO D H, WANG H, WEI H J, *et al.*. Preparation, electronic structure, and photoluminescent properties of Eu²⁺ activated BaSi₂O₅ powder phosphors for solid-state lighting [J]. *J. Semicond.*, 2015, 36(12):123008.
- [13] CHEN L, LIN C C, YE H C W, *et al.*. Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Materials*, 2010, 3(3):2172-2195.
- [14] JIA Y L, SUN W Z, PANG R, *et al.*. Sunlight activated new long persistent luminescence phosphor BaSiO₃:Eu²⁺, Nd³⁺, Tm³⁺; optical properties and mechanism [J]. *Mater. Des.*, 2016, 90:218-224.
- [15] LEI W, ZOU Z Y, CHEN Z H, *et al.*. Controllable τ_f value of barium silicate microwave dielectric ceramics with different Ba/Si ratios [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(1):25-30.
- [16] 黄冕, 杜蒙·亚历山大, 沈洋, 等. 锂含量与烧结时间对固体电解质 Li₇La₃Zr₂O₁₂电导率的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(8):1042-1045.
HUANG M, ALEXNDRE D, SHEN Y, *et al.*. Effect of lithium content and sintering time on conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂ as solid electrolyte [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2013, 41(8):1042-1045. (in Chinese)
- [17] AWAKA J, KIJIMA N, HAYAKAWA H, *et al.*. Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure [J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, 182(8):2046-2052.
- [18] WANG Q Y, DONG Y, SHAO Q Y, *et al.*. The effect of Li₃N flux on properties of Sr₂Si₃N₈:Eu²⁺ phosphor [J]. *Mater. Des.*, 2016, 95:618-622.
- [19] BIAN H Y, LIU Y X, YAN D T, *et al.*. Spectral modulation through controlling anions in nanocaged phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(47):7896-7903.
- [20] 过诚, 丛妍, 董斌, 等. (Zn_{1-x}, Mg_x)₂GeO₄:Mn²⁺的荧光以及长余辉发光性能 [J]. *发光学报*, 2017, 38(9):1161-1166.
GUO C, CONG Y, DONG B, *et al.*. Photoluminescence and long-lasting phosphorescence characteristics of (Zn_{1-x}, Mg_x)₂GeO₄:Mn²⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(9):1161-1166. (in Chinese)
- [21] FAN J, ZHANG W T, DAI S Y, *et al.*. Effect of charge compensators A⁺ (A = Li, Na and K) on luminescence enhancement of Ca₃Sr₃(PO₄)₄:Sm³⁺ orange-red phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2018, 44(16):20028-20033.
- [22] 肖玲, 周建, 刘桂珍. Li⁺掺杂Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺长余辉材料的发光性能 [J]. *发光学报*, 2017, 38(9):1143-1148.
XIAO L, ZHOU J, LIU G Z. Luminescent properties of Li⁺ doped Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(9):1143-1148. (in Chinese)
- [23] LIANG C P, HUANG X F, HUANG W G. Synthesis and luminescence properties of Li⁺, Bi³⁺ ions co-doped CaSiO₃:Eu³⁺ red emitting phosphors [J]. *J. Mater. Sci.; Mater. Electr.*, 2018, 29(13):11271-11279.
- [24] SHANG M M, LIANG S S, QU N R, *et al.*. Influence of anion/cation substitution (Sr²⁺ → Ba²⁺, Al³⁺ → Si⁴⁺, N³⁻ → O²⁻) on phase transformation and luminescence properties of Ba₃Si₆O₁₅:Eu²⁺ phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(4):1813-1829.
- [25] PENG B, SONG K X, WANG H W, *et al.*. Investigation on Ce³⁺ luminescence from different crystallographic sites, self energy transfer and abnormal thermal stability of nitrated Ba₉Y₂Si₆O₂₄:Ce³⁺ phosphor for W-LEDs [J]. *Ceram. Int.*, 2018,

- 44(6):6584-6589.
- [26] CUI D P, SONG Z, XIA Z G, *et al.*. Synthesis, structure and luminescence of $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Ce}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2018, 199:271-277.
- [27] TANG Z B, ZHANG G Y, WANG Y H. Design and development of a bluish-green luminescent material ($\text{K}_2\text{HfSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$) with robust thermal stability for white light-emitting diodes [J]. *ACS Photon.*, 2018, 5(9):3801-3813.
- [28] ZHONG J Y, ZHAO W R, DU F, *et al.*. Identifying the emission centers and probing the mechanism for highly efficient and thermally stable luminescence in the $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(14):7849-7858.
- [29] SONG Z, LIU X L, HE L Z, *et al.*. Correlation between the energy level structure of cerium-doped yttrium aluminum garnet and luminescent behavior at varying temperatures [J]. *Mater. Res. Exp.*, 2016, 3(5):055501.
- [30] WANG W R, YANG T Q, LIU Y L, *et al.*. Photoluminescence properties and efficient energy transfer of $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ activated $\text{K}_2\text{Ba}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{40}$ phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018, 101:232-239.
- [31] ANNADURAI G, DEVAKUMAR B, SUN L L, *et al.*. Crystal structure, photoluminescence properties and thermal stability of $\text{BaLu}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors with high color purity for near-UV-excited white LEDs [J]. *J. Lumin.*, 2019, 215:116623.



黄晓松(1994 -),男,四川都江堰人,硕士研究生,2017年于伊犁师范大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的制备与应用的研究。
E-mail: 729032962@qq.com



刘玉学(1967 -),男,吉林长春人,博士,教授,博士研究生导师,2001年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事新型氧化物光电功能材料与应用的研究。
E-mail: nenu_phy121@163.com