

[研究简报]

橙红色荧光粉 $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的 制备与发光特性

杨志平¹, 杨广伟¹, 王少丽¹, 田晶², 李盼来¹, 李旭¹

(1. 河北大学物理科学与技术学院, 2. 电子信息工程学院, 保定 071002)

关键词 发光二极管(LED); 荧光粉; Eu^{3+} ; 磷酸盐

中图分类号 O614; O482.31

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)09-1631-03

1997年首次报道了采用 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce) 作为光转换材料与蓝光发光二极管 (Light Emitting Diode, LED) 管芯相匹配的白光发射装置^[1]. 随后, 对白光 LED 的研究日益深入, 使之有可能成为超越白炽灯、荧光灯和高压汞灯的第四代照明光源. 白光 LED 除克服了传统白炽灯和荧光灯存在的耗电多、易碎及弃物汞污染环境等缺点外, 还具有环保、体积小、寿命长、反应速度快等优点. 但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能较差. 为了解决上述问题, 国际上开始尝试采用近紫外-紫 (350 ~ 410 nm) 辐射的 InGaN 管芯 (UVLED) 激发三基色荧光粉以实现白光 LED. 该方法是将若干种荧光粉涂在 UVLED 管芯上, 管芯激发荧光粉形成红光、绿光、蓝光发射, 三色光相叠加得到白光. 由于肉眼对 350 ~ 410 nm 波段的光不敏感, 这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定. 但由于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 管芯激发的红色荧光材料非常重要. 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稳定性好而获得了广泛应用^[2]. 随着 LED 用于发光材料研究的深入, 关于稀土离子激活磷酸盐发光材料的研究开始重新引起了人们的关注^[2~4].

本工作采用高温固相法合成了 $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 并对其发光性质进行了研究.

1 实验部分

所用试剂 BaCO_3 , ZnO , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2CO_3 , Li_2CO_3 和 NH_4Cl 均为 A. R. 级. Eu_2O_3 (纯度 99.99%).

用 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 和 NH_4Cl 引入 Li^+ , Na^+ 和 Cl^- 作为电荷补偿剂. 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, 再置于刚玉坩埚内. 利用高温固相反应, 于 900 °C 下烧结 3 h, 得到不同 Eu^{3+} 含量和不同电荷补偿剂的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_{1-y}\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}, y\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-$) 系列样品.

采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪测定样品的粉末 X 射线衍射图 (辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 40 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 步长 0.06°); 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 汞灯, 分辨率为 0.1 nm); 采用美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量发射光谱 (分辨率为 0.01 nm), 所有测量均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析 图 1 是样品 $\text{Ba}_{0.97}\text{ZnP}_2\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图. 通过与标准粉末 X 射线衍射卡片对比, 所得样品的 XRD 衍射峰数据与 JCPDS 50-0361 卡片数据一致, 说明所制得的样品为纯相 BaZnP_2O_7 晶体. 根据卡片, BaZnP_2O_7 属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a = 0.5315$ nm, $b = 0.73108$ nm, $c = 0.75775$ nm; $\alpha = 102.702^\circ$, $\beta = 92.148^\circ$, $\gamma = 94.06^\circ$. 少量掺杂的 Eu^{3+} 离子部分取代 Ba^{2+} 离子

收稿日期: 2007-03-02.

基金项目: 河北省科学技术发展基金 (批准号: 51215103b) 资助.

联系人简介: 杨志平, 男, 教授, 主要从事发光材料研究. E-mail: yangzhiping786@sohu.com

进入基质晶格, 没有改变样品的晶体结构. 但当掺入的 Eu^{3+} 离子和 Li^+ 离子过量时, 由于 Ba^{2+} 的离子半径(0.134 nm)比 Eu^{3+} 的(0.096 nm)大; Zn^{2+} 的离子半径(0.060 nm)比 Li^+ 的(0.059 nm)大, 随着 $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_{1-y}\text{P}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{3+}, y\text{M}$ 中 x, y 值的增大, 其晶胞参数减小, 衍射峰表现为整体向右平移.

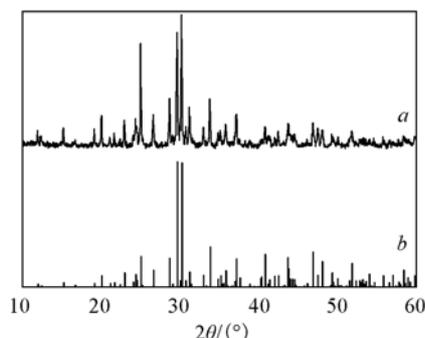


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.97}\text{ZnP}_2\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{3+}$ (a) and BaZnP_2O_7 (b) (JCPDS50-0361)

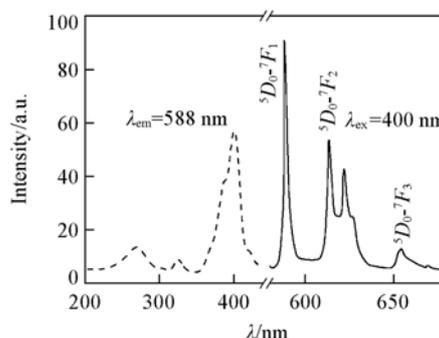


Fig. 2 Excitation and emission spectra of $\text{Ba}_{0.97}\text{ZnP}_2\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{3+}$

2.2 样品的激发光谱和发射光谱 图2是样品 $\text{Ba}_{0.97}\text{ZnP}_2\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{3+}$ 在400 nm激发下的发射光谱和监测588 nm发射峰所得到的激发光谱.

激发光谱中位于230~300 nm之间有一宽带, 归属于O→Eu的电荷迁移带, 位于320~450 nm的两个激发光谱带归属于 Eu^{3+} 的 $f-f$ 高能级跃迁吸收, 其中以400 nm处的激发谱峰最强. 激发光谱表明, $\text{BaZnP}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{3+}$ 非常适合350~410 nm UVLED管芯的激发. 400 nm光激发下的发射光谱(图2)为典型 Eu^{3+} 的 $^5D_0-^7F$ 跃迁发射, 由位于588 nm ($^5D_0-^7F_1$), 613和622 nm ($^5D_0-^7F_2$) 及654 nm ($^5D_0-^7F_3$) 三组线状峰构成. Eu^{3+} 的基态为 7F_0 , 激发态为 5D_0 和 5D_1 . 由 5D_1 和 5D_0 跃迁到 7F_1 ($J=0\sim5$) 发出各种波长的光, 这种跃迁为 $f-f$ 跃迁, 受晶体场影响较小, 发射光谱为线状光谱. 发射颜色与 Eu^{3+} 在晶格中所处的位置有关, 若占据反演对称中心位置, 则在橙区 $^5D_0-^7F_1$ (大约相当于593 nm) 产生发射; 若占据非反演对称中心位置, 由于 $4f^6$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 组态及晶体场的不均匀性, 使晶体中的 $f-f$ 禁戒跃迁被部分解除, 则在红区(约618 nm处)产生 $^5D_0-^7F_2$ 发射^[5]. Eu^{3+} 在 BaZnP_2O_7 中的发光以 $^5D_0-^7F_1$ (588 nm) 磁偶极跃迁发射最强, 表明 Eu^{3+} 在 BaZnP_2O_7 中占据更多的反演对称中心的格位.

2.3 不同电荷补偿剂对样品发光强度的影响 在样品 $\text{Ba}_{0.97}\text{ZnP}_2\text{O}_7:0.03\text{Eu}^{3+}$ 中, Eu^{3+} 离子取代基质中的 Ba^{2+} 离子, 由于电荷价态不匹配, 需要加入电荷补偿剂进行补偿. 在样品的制备过程中, 用 Li_2CO_3 , Na_2CO_3 和 NH_4Cl 引入 Li^+ , Na^+ 和 Cl^- 作为电荷补偿剂. 图3为加入不同补偿剂时样品的发射光谱. 从图3可以看出, 不同的电荷补偿剂均能提高样品的发光强度, 但以加入 Li^+ 离子样品的亮度最强. Li^+ 离子作为电荷补偿剂和共激活剂可以大幅度地提高稀土荧光材料的发光强度的报道很多, 例如, 共掺杂 Li^+ 离子后, 能显著提高 $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ 610 nm 红光发射^[6]; 在 $\text{SrZnO}_2: \text{Eu}^{3+}$, Li^+ 发光材料中

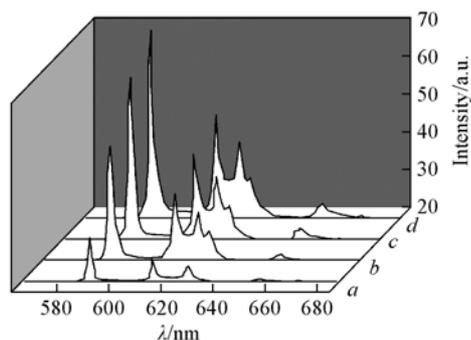


Fig. 3 Dependence of emission intensity on charge-compensating

a. 0.03Eu^{3+} ; b. $0.03\text{Eu}^{3+}, 0.03\text{Cl}^-$;
c. $0.03\text{Eu}^{3+}, 0.03\text{Na}^+$; d. $0.03\text{Eu}^{3+}, 0.03\text{Li}^+$.

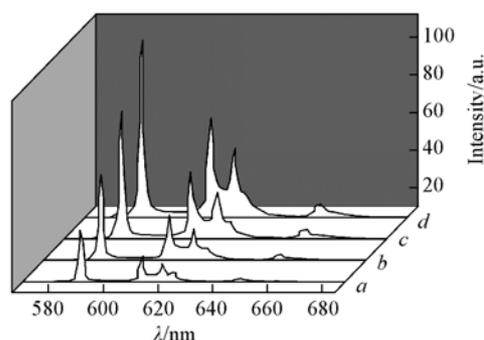


Fig. 4 Emission spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_{1-y}\text{P}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{3+}, y\text{Li}^+$

a. $0.005\text{Eu}^{3+}, 0.005\text{Li}^+$; b. $0.01\text{Eu}^{3+}, 0.01\text{Li}^+$;
c. $0.03\text{Eu}^{3+}, 0.03\text{Li}^+$; d. $0.05\text{Eu}^{3+}, 0.05\text{Li}^+$.

加入 Li^+ 离子, 发光强度提高了大约 40%^[7]. 其原因可能是 Li^+ 离子半径较小(0.059 nm), 更容易进入基质晶格, 产生晶格畸变, 从而提高了 Eu^{3+} 的跃迁发射几率.

2.4 掺杂离子浓度对样品发光强度的影响 荧光粉的发光强度主要取决于掺入稀土离子(激活剂)的含量, 即发光中心的多少. 为了研究 Eu^{3+} 掺杂浓度对发光强度的影响, 合成了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_y\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{3+}, y\text{Li}^+$ (x, y 从 0.005 到 0.15) 共 15 个样品, 并在相同的测试条件下测得部分样品的发射光谱(图 4). 从图 4 可以看出, Eu^{3+} 浓度变化不改变样品的发射光谱分布, 但对发光强度的影响很明显. 在 Eu^{3+} 浓度较小时, 激活离子数少, 发光强度较弱. 随着 Eu^{3+} 浓度的增加, 发光中心的数量增加, 发光强度增强, 未发现浓度猝灭现象. 其原因可能是基质为某种独特晶体结构, 比如 Eu^{3+} 离子在其中呈一维或二维排列, 导致由共振传递引起的激发能量的再迁移被抑制, 几乎不出现浓度猝灭现象. 这种现象在其它荧光材料中也出现过^[8].

参 考 文 献

- [1] Nakamura S., Fasol G.. The Blue Laser Diode: Gian Based Light Emitlerters and Lasers[M], Berlin: Springer, 1996
- [2] YU Ya-Qin(于亚勤), LI Mei(李玫), LIU Shu-zhen(刘书珍). Chin. J. Silicate(硅酸盐学报)[J], 1989, **17**(6): 485—489
- [3] NIU Chun-Hui(牛春晖), CAO Wang-He(曹望和), ZANG Chun-Yu(臧春雨), *et al.* Chin. J. Lumin.(发光学报)[J], 2001, **22**(4): 357—361
- [4] Yang Woan-jen, Chen Teng-ming. Appl. Phys. Lett. [J]. 2006, **88**: 101903
- [5] MAO Xiang-Hui(毛向辉), WU Zhen-Guo(吴振国), LIAN Shi-Xun(廉世勋). J. Hunan Normal University(湖南师范大学学报)[J], 1994, **17**(2): 56—58
- [6] Sun L. D., Qian C., Liao C. S., *et al.* Solid State Commun. [J], 2001, **119**(6): 393—396
- [7] YU Xi-Bin(余锡宾), YANG Liang-Zhun(杨良准), YANG Shi-Ping(杨仕平), *et al.* J. Rare Earths(稀土学报)[J], 2005, **23**(5): 533—536
- [8] Yamada K., Ohta M., Taguchi T. J. Light & Vis. Env. [J], 2004, **28**(2): 73—80

Preparation and Luminescent Properties of $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ Salmon Pink-emitting Phosphor

YANG Zhi-Ping^{1*}, YANG Guang-Wei¹, WANG Shao-Li¹, TIAN Jing², LI Pan-Lai¹, LI Xu¹

(1. College of Physic Science & Technology,

2. College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor was synthesized by a high temperature solid state reaction. The compound shows four major emission peaks locating at 588, 613, 622 and 654 nm that correspond to the $^5D_0-^7F_1$, $^5D_0-^7F_2$ and $^5D_0-^7F_3$ typical transition of Eu^{3+} , respectively. The influence of the concentration of Eu^{3+} ions on the emission intensity was investigated and the concentration quench did not occurred. The role of charge compensation of Li^+ , Na^+ and Cl^- ions to the emission intensity was also studied. It was found that Li^+ ions gave the best improvement to enhance the intensity of the emissions. The results show that $\text{BaZnP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor is very suitable for white light emitting diode(w-LED) based on UV InGaN chip.

Keywords Light emitting diode(LED); Phosphor; Eu^{3+} ; Phosphate

(Ed.: M, G)