

一种黄绿光 LED 用荧光粉: $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$

张新民^{*,1,2} 吴 昊^{2,3} 曾和平¹ 苏 锵²

(¹ 华南理工大学化学科学学院功能分子研究所, 广州 510641)

(² 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 化学与化学工程学院, 广州 510275)

(³ 中山大学理工学院, 广州 510275)

关键词: LED; 荧光粉; 硫化镓; 铕; 发光

中图分类号: O612.3; O613.5; O614.33*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0933-04

$\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$: Phosphor for Yellowish-green LED

ZHANG Xin-Min^{*,1,2} WU Hao^{2,3} ZENG He-Ping¹ SU Qiang²

(¹ College of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(² State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

(³ School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract: Eu^{2+} -activated Ga_2S_3 phosphors were synthesized by solid-state reaction and their luminescence properties were studied with diffuse reflection spectroscopy, excitation spectra, emission spectra and fluorescence lifetime. The parameters of LED manufactured with phosphors $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$ were measured. The excitation spectra of these phosphors are broadband and can be matched with the emission wavelength of GaN chip.

Key words: LED; phosphor; $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$; photoluminescence

用 GaN 基发光二极管 (light-emitting diode, LED) 与稀土发光材料组成的固体照明光源具有节能、寿命长、光效高、工作电压低、耗电量小、体积小、可平面封装、易于开发轻薄型产品等特点,被认为是 21 世纪的光源^[1];另外,LED 光源本身不含汞、铅等有害物质,无红外线和紫外线污染,不会在生产和使用中产生对外界的污染,是一种环境友好的光源。随着 GaN 基 LED 的发射波长向短波扩展,研究开发与 GaN 基管芯匹配的稀土发光材料受到广泛关注^[2-6]。

Eu^{2+} 离子是重要的低价稀土离子,具有 $f-d$ 跃迁,具有宽的激发带和发射带,而且谱带位置受基

质的晶场影响较大;如果采用含有电负性较大的配位阴离子的基质,如硫属化合物、氮属化合物等,随着激活离子近邻的配位阴离子的电负性增大,激活离子的激发带和发射带将移向长波,使其激发峰移至 400 nm 近紫外光或 460 nm 蓝光的范围,发射峰移至蓝、绿、黄、红区。所以通过合理选择激活离子和基质的化学组成,有可能得到具有特定激发带和发射带的荧光体。我们课题组已在研究硫属化合物掺稀土的发光性能和白光 LED 方面开展了一些工作^[7-9],本文报道 $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的发光性能以及用它和 GaN 基 LED 芯片封装的固体光源的发光特性。

收稿日期:2007-01-22。收修改稿日期:2007-03-22。

国家自然科学基金资助项目(No.20171046)。

*通讯联系人。E-mail: xinmin@scut.edu.cn

第一作者:张新民,男,37岁,博士,讲师;研究方向:稀土光电材料。

1 实验部分

1.1 样品制备

合成荧光粉所用的 Ga_2O_3 和 Eu_2O_3 的纯度为 99.99%, H_2S 气体由 FeS 和稀硫酸反应制备。采用传统的高温固相合成法, 将反应原料按掺杂浓度, 准确称量, 在玛瑙研钵研细混匀后, 装入坩锅置于石英管中, 通入硫化氢气体, 在管式炉中 800~900 °C 温度下灼烧 2~4 h, 冷却后粉碎过筛, 得到所需的荧光粉。为了保证反应完全, 可以在第一次灼烧后, 冷却后研磨均匀再在同样条件下灼烧 1~2 h。

1.2 表征

合成 $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的物相在 Rigaku D/max 2200 衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406$ nm, 40 kV, 30 mA, 扫描速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$)测定; 漫反射光谱在 Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer 上测定, 采用异面复式 Littrow 单色器, 以硫酸钡作参比; 激发光谱和发射光谱在 Fluorolog-3 荧光光谱仪上测定, 450 W Xe 灯光源, 狭缝 1 nm, 扫描步长 1 nm; 荧光衰减曲线在 FLS920-Combined Fluorescence Lifetime and Steady State Spectrometer 上测定, 150 W Xe 灯光源。光谱测定均在室温下进行。LED 器件制作是按照标准的 LED 封装技术将荧光粉涂覆在近紫外或蓝光 LED 芯片上, 在佛山国星光电技术有限公司完成, LED 的电致发光光谱和色坐标用美国 Labsphere Inc. 公司的 LED-1100 Spectral/Goniometric Analyzer 测定。

2 结果与讨论

2.1 样品的XRD图

合成的荧光粉体色呈黄绿色。 Ga_2S_3 掺 4mol% Eu^{2+} 的 X 射线粉末衍射图。如图 1(a)所示。将衍射峰与标准卡片 30-0577 的 Ga_2S_3 衍射峰图 1(b)比较可

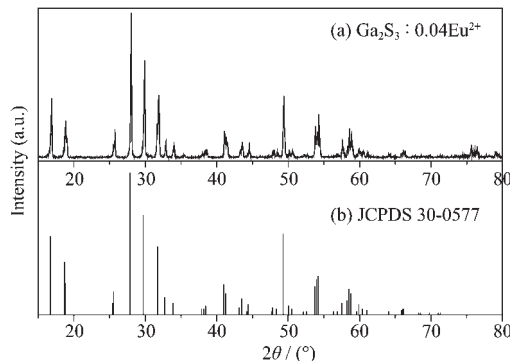


图1 $\text{Ga}_2\text{S}_3:0.04\text{Eu}^{2+}$ 的 X 射线粉末衍射图

Fig.1 XRD pattern of $\text{Ga}_2\text{S}_3:0.04\text{Eu}^{2+}$

以知道二者吻合, 表明产物为纯相 Ga_2S_3 , 也说明掺入的少量 Eu^{2+} 进入了阳离子的晶格并且没有影响基质的晶体构型。

2.2 $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的光谱特性

图 2 为 Ga_2S_3 基质以及掺杂不同量 Eu^{2+} 的漫反射图谱。不掺杂 Ga_2S_3 相的体色为白色, 利用漫反射光谱容易得到吸收边的位置, 从谱线(1)可知 Ga_2S_3 基质的吸收边非常明显, 位于 400 nm 附近; 比较谱线(1)和其他 4 条谱线可知, 在 400~500 nm 波长范围随着 Eu^{2+} 离子的加入, 出现了明显的吸收, 而且随着 Eu^{2+} 离子浓度的增加, 400~500 nm 范围的吸收也逐渐增强, 说明这个范围的吸收是 Eu^{2+} 离子 $f \rightarrow d$ 跃迁吸收的贡献。200~400 nm 范围的吸收应该是 Ga_2S_3 基质的吸收, 可能也包含部分 Eu^{2+} 离子 $f \rightarrow d$ 跃迁吸收。利用 Kubelka-Munk 公式得到了 Ga_2S_3 基质的吸收谱:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

其中 R 为反射率, K 是吸收系数, S 为散射系数。

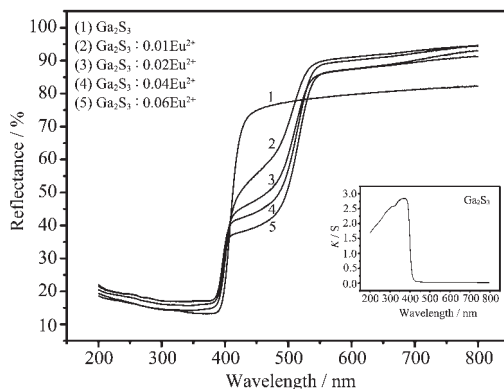


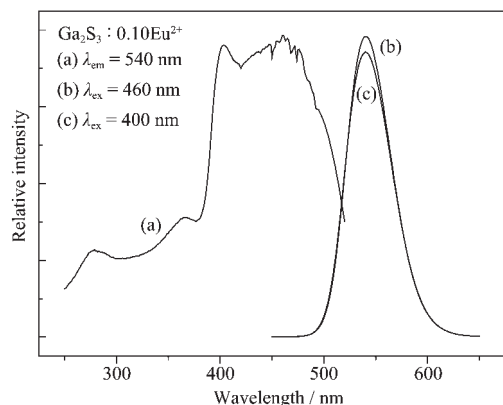
图2 $\text{Ga}_2\text{S}_3:x\text{Eu}^{2+}$ 的漫反射谱

Fig.2 Diffuse reflection spectra of undoped and Eu^{2+} -doped Ga_2S_3

吸收谱如图 2 中的插图所示, 从该吸收谱线计算得到基质 Ga_2S_3 的能带隙为 3.02 eV^[10]。

图 3 为 $\text{Ga}_2\text{S}_3:0.10\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱 (a) ($\lambda_{\text{em}}=540$ nm) 和发射光谱 (b, c) ($\lambda_{\text{ex}}=400, 460$ nm)。将激发光谱和漫反射光谱比较可知, 二者在 400~500 nm 的波长范围内非常吻合, 表明荧光粉吸收的这个波长范围的光可以有效地激发 Eu^{2+} 离子而使其发光。实验结果表明: 用不同波长的光来激发荧光粉, 如 254、400 和 460 nm 等, 得到的发射峰形状和位置相同, 只是在强度上有所差别, 表明在基质和 Eu^{2+} 离子之间存在有效的能量传递。图 3 中曲线 b 和 c 分别是

用400和460 nm光激发得到的发射光谱,该发射属于Eu²⁺典型的 $d \rightarrow f$ 带状跃迁发射;发射峰值波长为540 nm,颜色为黄绿光;发射峰的半高宽(FWHM)约50 nm。从激发光谱和发射光谱可以知道,这种荧光粉能够被UV(400 nm)和蓝光(460 nm)有效激发并发出强黄绿光,与发射400 nm紫外光和460 nm蓝光的GaN芯片匹配,非常适合于“荧光粉转换法”制备固体发光二极管。



(a, excitation spectrum, $\lambda_{em}=540$ nm; b and c, emission spectra, $\lambda_{ex}=460, 400$ nm)

图3 Ga₂S₃:0.10Eu²⁺的激发光谱和发射光谱

Fig.3 Photoluminescence spectra of Ga₂S₃:0.10Eu²⁺

在显示和光源的实际应用中,为了避免图像和信号出现重叠现象,荧光粉的发光强度衰减必须有一个合适的范围。为此,测量了Ga₂S₃:0.02Eu²⁺的荧光衰减曲线,如图4所示。该曲线由快衰减和慢衰减两部分组成,它用双指数衰减方程 $I(t)=I_0 + A\exp(-t/\tau_1) + B\exp(-t/\tau_2)$, (其中 I 和 I_0 为发光强度, A 和 B 是常数, t 为时间, τ_1 和 τ_2 是衰减时间)很好地拟合,拟合结果分别是 $\tau_1=0.93 \mu s$ 、 $\tau_2=16.98 \mu s$ 。由跃迁选律可知,Eu²⁺的 $d \rightarrow f$ 跃迁是宇称允许的跃

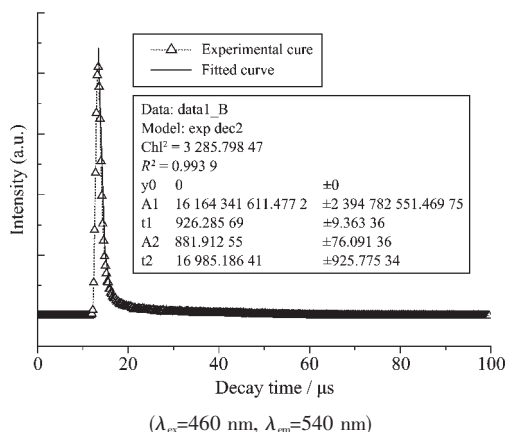


图4 Eu²⁺的荧光衰减曲线

Fig.4 Fluorescence decay curve of Eu²⁺ in Ga₂S₃:0.02Eu²⁺

迁,具有大的吸光系数,发光衰减时间短,应该为微秒数量级,实测的Eu²⁺离子荧光寿命与其吻合,如此短的衰减时间也适合应用于显示和光源技术。

2.3 LED性能

用所合成的荧光粉Ga₂S₃:0.04Eu²⁺封装在GaN基蓝色(460 nm)和紫色(400 nm)管芯片上制作了发光二极管。发光二极管的电致发光光谱如图5所示。

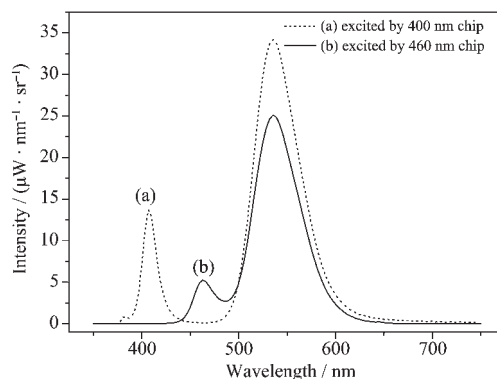


图5 封装在400 nm和460 nm GaN基芯片上制作的LED的电致发光发射光谱

Fig.5 Electroluminescence spectra of LED (phosphor Ga₂S₃:0.04Eu²⁺ was encapsulated on GaN chip)

从图5可知,每条发射光谱曲线均由两部分组成,位于400 nm和460 nm处的发射峰是GaN芯片的发射,峰值位于540 nm处的发射带是荧光粉受到GaN芯片发出的光激发后的发射;用肉眼能够观察到LED发出强黄绿光。GaN芯片发出的蓝光大部分被荧光粉吸收,说明荧光粉能够很好的被芯片

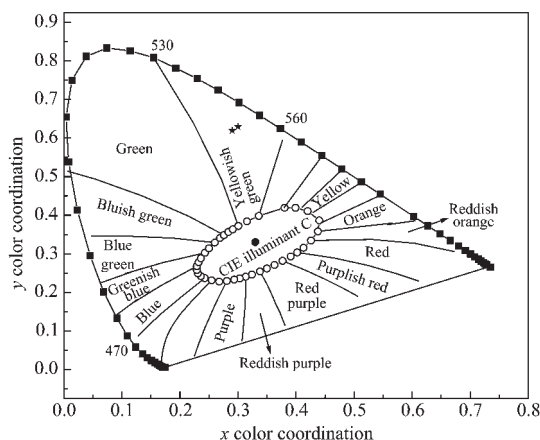


图6 封装制作的LED发射光谱在CIE 1931色坐标图上的位置(以★号标记)

Fig.6 Color coordinates of LEDs based on Ga₂S₃:0.04Eu²⁺ in the CIE 1931 chromaticity diagram (marked with ★)

发出的蓝色光或紫光激发,并“下转换”发出强黄绿色可见光;实验结果还表明荧光粉的发射光谱的形状、发射峰的位置和未封装的荧光粉的光致发光谱一致,说明荧光粉在封装的过程中虽然经过 150 ℃ 温度的烘烤,组成没有发生任何变化。从 LED 的发射光谱曲线得到的相应的色坐标为(曲线 a: $x=0.30$, $y=0.63$, 曲线 b: $x=0.29$, $y=0.62$);将色坐标描绘在 CIE 1931 色坐标图上,如图 6 所示(以★号标记)。从色坐标图可以看出,将该荧光粉和 GaN 基蓝色(460 nm)和紫色(400 nm)管芯组合可以获得黄绿光;如果和发红色光的荧光粉组合封装还可以得到白光 LED。

3 结 论

采用高温固相法合成了荧光粉 $\text{Ga}_2\text{S}_3:x\text{Eu}^{2+}$,利用漫反射光谱、激发光谱、发射光谱和荧光寿命研究了荧光粉的发光性能。基质 Ga_2S_3 的能带隙为 3.02 eV,漫反射光谱和激发光谱吻合,400~500 nm 范围的激发光都可以有效地激发荧光粉发出强黄绿光;发射光谱是 Eu^{2+} 离子的特征 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁发射带。测量得到的 Eu^{2+} 离子的荧光寿命为微秒量级,符合 Eu^{2+} 离子允许的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁的寿命范围,衰减曲线为双指数衰减。将该荧光粉封装在 GaN 基芯片上制作了发光二极管并测量了它们的发光性能,表明 $\text{Ga}_2\text{S}_3:x\text{Eu}^{2+}$ 是一种很好的发黄绿光二极管用荧光粉,也可以和其它荧光粉组合封装得到白光 LED。

致谢:感谢佛山国星光电技术有限公司在 LED 封装和测试上提供的大力支持。

参考文献:

- [1] WANG Er-Zhen(王尔镇). *Zhongkong Dianzi Jishu(Vacuum Electronics)*, **2002**,**2**:20~24
- [2] ZHANG Xin-Min(张新民), WANG Jing(王 静), SU Qiang(苏 锵), et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**(3):761~764
- [3] Sakuma K, Hirotsaki N, Xie R J, et al. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**(2):547~550
- [4] Kim J S, Kwon A K, Park Y H, et al. *J. Lumin.*, **2007**,**122**~**123**:583~586
- [5] Bachmann V, Jüstel T, Meijerink A, et al. *J. Lumin.*, **2006**,**121**(2):441~449
- [6] ZHANG Xin-Min(张新民), ZHANG Jian-Hui(张剑辉), SU Qiang(苏 锵), et al. *J. Alloys and Compounds*, **2005**,**389**:247~251
- [7] WU Hao(吴 昊), ZHANG Xin-min(张新民), SU Qiang(苏 锵), et al. *IEEE, Photonics Technology Letters*, **2005**,**17**(6):1160~1162
- [8] XU Jian(徐 剑), ZHANG Jian-Hui(张剑辉), SU Qiang(苏 锵), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Journal of the Chinese Rare Earth Society)*, **2003**,**21**(6):635~638
- [9] XU Jian(徐 剑), ZHANG Xin-Min(张新民), SU Qiang(苏 锵), et al. *Zhongshan Daxue Xuebao(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni)*, **2004**,**43**(3):49~51
- [10] Llanos J, Mujica C, Sánchez V, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**,**177**(4~5):1388~1392