

## 白光 LED 用 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ 荧光粉的制备与发光性能研究

陈立松 柏朝晖\* 李金伟 王 珮 王鹏飞 钟 颖 单冬冬

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

**摘要:** 采用高温固相法制备了  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$  系列荧光粉, 研究了灼烧温度以及助熔剂硼酸浓度和激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度对发光性能的影响, 研究了  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的微结构。结果表明, 以 3.0wt%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  为助熔剂, 在 1 250 °C 灼烧 3 h 可制备发光性能优良的  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$  荧光粉,  $\text{Eu}^{2+}$  离子的最佳掺杂浓度为 2.5mol%,  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度过大时的浓度猝灭是由电偶极-电四极之间的相互作用引起的。 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$  的激发和发射光谱均为宽带谱, 在 280~380 nm 光的激发下, 可发射峰值波长位于 429 nm 的蓝色光。

**关键词:**  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ ; 白光 LED; 荧光粉; 发光

中图分类号: O614.33·8; O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)08-1409-06

## Preparation and Photoluminescence Properties of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ Phosphors for White LED

CHEN Li-Song BAI Zhao-Hui\* LI Jin-Wei WANG Pei WANG Peng-Fei

ZHONG Ying SHAN Dong-Dong

(School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

**Abstract:** The  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$  blue phosphor was synthesized by the solid-state reaction method. The effect of the synthesizing temperature and the concentration of activator  $\text{Eu}^{2+}$  and flux  $\text{H}_3\text{BO}_3$  on the spectrum characteristics and structure of the sample was investigated, as well as the microstructure of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . The results show that the sample  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$  with a concentration of 3.0wt%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and 2.5mol%  $\text{Eu}^{2+}$  which was ignited at 1 250 °C for 3 h is of the best luminescence capability. The concentration quenching mechanism is the d-q(dipole-quadrupole) interaction.  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$  excited by 280~380 nm showed a characteristic wide band with the peak at about 429 nm.

**Key words:**  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$ ; white LED; phosphors; luminescence

白光 LED 由于其具有体积小、发射热量少、寿命长和对环境无污染等优点, 有逐渐取代高强度气体放电灯成为第 4 代光源的趋势<sup>[1-2]</sup>。目前商业化的白光 LED 使用 460 nm 蓝光 InGaN 芯片与发射黄光的 YAG:Ce<sup>3+</sup> 荧光粉组合形成<sup>[3-4]</sup>, 但仍存在发光颜色受驱动电压和荧光粉厚度影响较大, 色彩还原性差等缺点。由于视觉对近紫外光不敏感, 因而通过近紫外/紫外光 LED 芯片激发三基色荧光粉形成的白光 LED 的颜色由荧光粉确定, 色彩还原性和显色指数高, 光效高, 这成为实现白光 LED 的有效途径之一。

目前正在研究的紫外激发蓝色荧光粉有稀土离子激活的氯硼酸盐基质<sup>[5]</sup>、硅酸盐基质<sup>[6]</sup>及铝酸盐基质荧光材料。与上述材料相比, 铝硅酸盐基质材料晶体结构更为复杂, 且具有介电系数小、体积密度轻且烧成温度低等优异的物理、化学特性<sup>[7]</sup>。目前, 紫外激发的铝硅酸盐蓝色荧光粉主要有稀土离子激活的铝硅酸钙<sup>[8-9]</sup>、铝硅酸钡<sup>[10-11]</sup>等材料, 而  $\text{Eu}^{2+}$  离子激活的  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  作为白光 LED 用荧光粉的研究较少。本文尝试以  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  为基质, 研究了激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度以及助熔剂含量对其发光性能和结构的影响。

收稿日期: 2010-03-01。收修改稿日期: 2010-05-05。

吉林省科技发展计划项目(No.20090348); 长春市科技局项目(No.2009141); 全国大学生创新性试验计划项目(No.2008A0605)资助。

\*通讯联系人。E-mail: zhaohuibai@126.com

第一作者: 陈立松, 男, 22 岁, 本科生; 研究方向: 光电功能材料。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

采用高温固相法制备  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  系列荧光粉。以  $\text{SiO}_2(\text{A.R.})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{A.R.})$ ,  $\text{SrCO}_3(\text{A.R.})$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%) 为主要原料, 以  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{A.R.})$  为助熔剂, 按化学组成  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  ( $0 < x \leq 0.03$ ) 配比称量, 在玛瑙研钵中研磨至混合均匀, 将混合物转移到刚玉坩埚中, 在活性炭还原气氛中升温至预定温度, 保温 3 h, 冷却、研磨得到发光样品。

### 1.2 表征

采用 Rigaku(日本理学)X 射线粉末衍射仪进行物相分析, 测试条件为铜靶, 管电压 40 kV, 电流 20 mA,  $K\alpha_1$  辐射 ( $\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$ ), 步进扫描,  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 衍射狭缝  $\text{DS } 1^\circ$ , 记录  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$  衍射数据。采用日本岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计测定样品的激发光谱和发射光谱, 激发光源为 150W Xe 灯, 扫描速度  $2\text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 狭缝宽度 5 nm, 所有操作均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成分析

图 1 为助熔剂用量为 3.0wt%, 烧结温度为  $1250^\circ\text{C}$ , 保温 3 h 合成  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.025$ ) 发光粉样品的 X 射线衍射图。由图可以看出发光粉体的主要物相数据与国际标准 PDF No.38-1454 卡片数据基本一致, 说明合成样品的主晶相为  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  离子引入并未引起基质晶格的显著变化。另外, 除了属于  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  的主要衍射峰以外, 应存在一定的杂峰, 与国际标准 PDF No.46-1215 卡片对比发现, 少量的杂相为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。合成的  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  晶体属于三斜晶系, 空间群  $C2/m$ 。对其  $2\theta=25.879^\circ$  处做高斯拟合得到其半高宽为  $0.143\,04\text{ rad}$ , 由谢乐

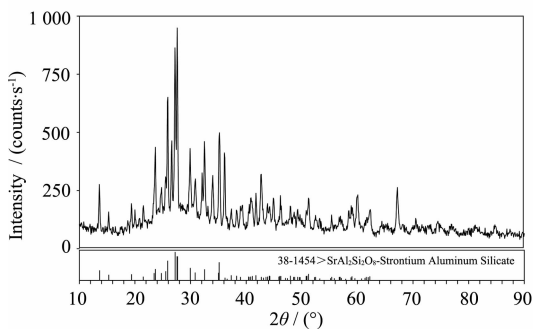


图 1  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  phosphor

公式计算粉体的晶粒尺寸。

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式(1)为谢乐公式, 式中  $L$  为晶体与反射面 ( $hkl$ ) 垂直方向上的晶粒尺寸,  $\lambda$  为入射 X 射线波长, 此处  $\lambda$  为  $0.154\,06\text{ nm}$ ,  $K$  为常数此处取  $0.89$ ,  $\beta$  为半高宽, 为半衍射角, 此处取为  $12.939\,5^\circ$ 。计算得到的晶粒尺寸为  $59\text{ nm}$ 。

### 2.2 光谱性能与结构分析

图 2 为为助熔剂用量为 3.0wt%, 烧结温度为  $1250^\circ\text{C}$ , 保温 3 h 合成的  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.025$ ) 发光粉样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)。由图 2(a)可见, 样品的激发光谱为峰值位于  $320\text{ nm}$  的宽带谱, 是  $\text{Eu}^{2+}$  离子的特征激发谱, 对应  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f-5d$  跃迁, 表明  $280 \sim 380\text{ nm}$  的紫外光均可激发该材料。由图 2(b)可见, 样品的发射光为谱峰位于  $429\text{ nm}$  附近的蓝光区, 这一点与  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  的性质相近<sup>[12]</sup>, 峰值半高宽约为  $51\text{ nm}$ 。Van Uitert<sup>[13]</sup>研究了  $\text{Eu}^{2+}$  离子在硫化物、氧化物、以及铝酸盐体系中, 其  $5d$  激发态带边位置与配位数的关系, 并给出了如下的经验公式(2):

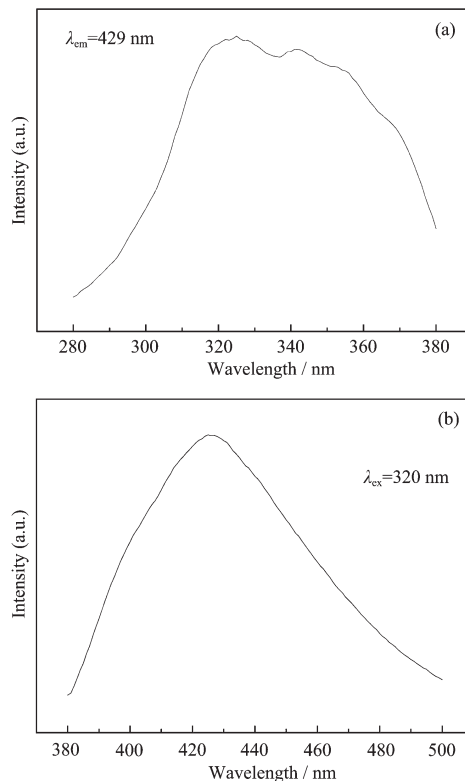


图 2  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.2 Excitation spectrum(a) and emission spectrum(b) of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  phosphor

$$E = Q[1 - (V/4)^{1/V} \cdot 10^{-(n \cdot r \cdot E_A)/80}] \quad (2)$$

将公式(2)取对数得到公式(3):

$$n \cdot r = -\frac{80}{E_A} \lg[(1 - \frac{E}{Q}) \cdot (\frac{V}{4})^{-\frac{1}{V}}] \quad (3)$$

式中  $E$  为  $5d$  激发态低能带边位置( $\text{cm}^{-1}$ ), 此处为  $429 \text{ nm}$ , 所以  $E$  取值为  $23310 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Q$  为自由离子的低  $d$  带边的能量位置, 对于  $\text{Eu}^{2+}$  为  $34000 \text{ cm}^{-1}$ ;  $V$  是激活剂离子的化合价, 此处取  $V=2$ ;  $n$  为配位数;  $E_A$  是形成阴离子的配位原子的电子亲和能( $\text{eV}$ ), 当存在不同的离子配位时, 电子亲和能按数值较小的计算;  $r$  是被激活剂离子所取代的阳离子半径( $\text{nm}$ ), 此处即  $\text{Sr}^{2+}$  半径。Van Uiter<sup>[13]</sup>曾指出, 对简单化合物来说, 氧的  $E_A$  为  $1.17 \text{ eV}$  而在  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{GdAlO}_3$  中,  $E_A$  为  $1.60 \text{ eV}$ , 对中心原子电荷更高的氧阴离子集团, 例如  $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{WO}_4^{3-}$  来说,  $E_A$  的值更高, 且随着中心原子电荷数的增加而增加。在铝硅酸锶中, 锶的配位体是硅酸根和铝酸根, 考虑以上因素此处  $E_A$  的取值为  $2.19 \text{ eV}$ 。当发射光峰值波长为  $429 \text{ nm}$  时, 将上述各参量带入式(3), 计算得到配位数  $n \cdot r = 12.86$ 。由文献<sup>[14]</sup>查到,  $n=6, 8, 10, 12$  时,  $\text{Sr}^{2+}$  离子半径  $r$  分别为  $0.118, 0.126, 0.136, 0.144 \text{ nm}$ 。当  $n=10, r(\text{Sr}^{2+})=0.136 \text{ nm}$ , 得  $nr=13.6$ , 与上述理论计算结果  $n \cdot r=12.86$  比较接近。由此我们可以得出结论, 在  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  中  $\text{Sr}^{2+}$  离子的配位数为 10。

为验证上述结论, 我们根据阴阳离子半径之比对  $\text{Sr}^{2+}$  的配位做了计算。正离子根据正负离子半径来选择配位多面体形式<sup>[15]</sup>: 当  $r^+/r^-=0.225 \sim 0.414$  时, 正离子将选择四面体配位,  $n=4$ ; 当  $r^+/r^-=0.414 \sim 0.732$  时, 正离子将选择八面体配位,  $n=6$ ; 当  $r^+/r^-=0.732 \sim 1$  时, 正离子将选择立方体配位,  $n=8$  (或  $9, 10$ ); 当  $r^+/r^-=1$  时, 配位数是 12。由  $0.83 < r(\text{Sr}^{2+})/r(\text{O}^{2-}) < 1, 0.67 < r(\text{Eu}^{2+})/r(\text{O}^{2-}) < 0.82$ , 可以知道立方体配位对  $\text{Sr}^{2+}$  来说是允许的, 不可能是四面体配位或者八面体配位; 对于  $\text{Eu}^{2+}$  离子来说, 八面体配位和立方体配位都是可以的。在保证正负离子接触的条件下, 正离子与尽可能多的负离子配位, 因此  $\text{Eu}^{2+}$  更倾向于 10 配位, 将优先取代 10 配位的各晶格位置上的  $\text{Sr}^{2+}$  离子。综上,  $\text{Eu}^{2+}$  取代了铝硅酸锶晶格中配位数为 10 的锶离子。当  $n=10$  时, 由公式(2)计算得到的理论发射光波长为  $420 \text{ nm}$ , 实验测得波长为  $429 \text{ nm}$ 。实验与理论值基本符合。实验值与理论值稍微差异的原因有可能是  $\text{Eu}^{2+}$  离子半径( $0.125 \text{ nm}$ ) 比  $\text{Sr}^{2+}$  离子半径( $0.136 \text{ nm}$ ) 小, 导致晶格畸变, 使得  $\text{Eu}^{2+}$  离子受晶体

场影响较大引起的。

## 2.3 合成条件对样品发光性能的影响

### 2.3.1 合成温度对样品发光性能的影响

实验分别在  $1150, 1200, 1250, 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  温度下合成  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.025$ ) 样品。不同温度烧结样品的激发、发射光谱如图 3 所示。测试时以各样品发射光谱的峰值波长作为监测波长测试样品的激发光谱; 选各激发光谱的峰值波长为激发光波长, 测试样品的发射光谱。由图可以看出, 各温度下所得样品的发射光谱均为宽带谱, 随着温度的上升, 发光强度上升达到最大值之后又下降。当温度为  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  时样品的发光强度最大。由图 3(b) 还可以看出, 温度从  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  变化到  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 发射峰的位置有明显的红移现象, 而从  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 发光峰位置并没有变化。

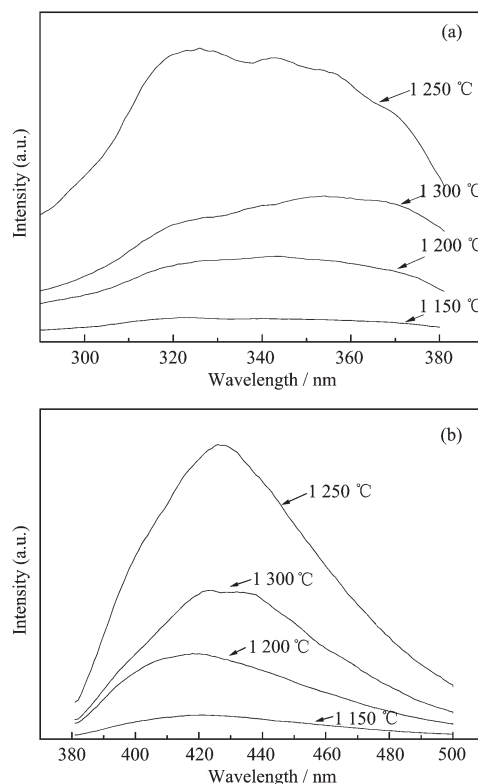
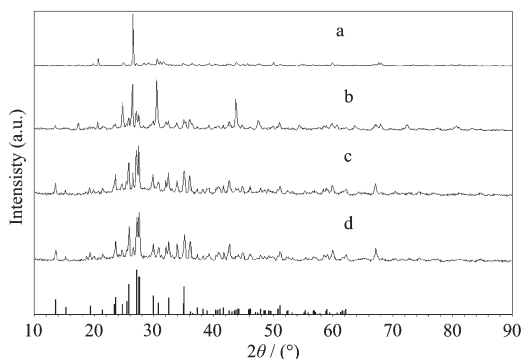


图 3 不同合成温度下的  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig.3 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  with different temperatures

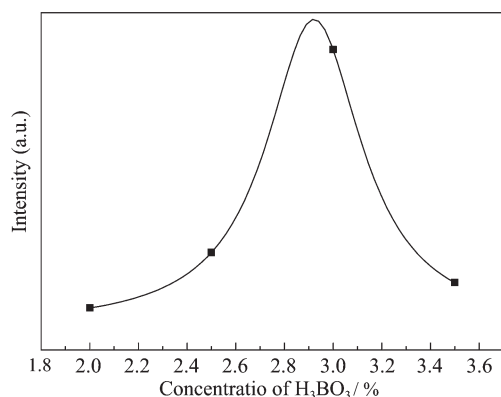
样品的发光特性是与其成相情况密切相关的。因此, 我们对样品进行了物相分析, 不同温度下烧结得到样品的 X 射线衍射图如图 4 所示 (a, b, c, d 分别代表温度为  $1150, 1200, 1250, 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ )。由图 4 可见, 当温度为  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 图谱中  $\text{SiO}_2$  对应的衍射

图 4 不同温度下合成  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  样品的 XRD 图Fig.4 XRD of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  with different temperatures

峰十分明显,样品中仍含有大量的  $\text{SiO}_2$  相,说明原料没有完全反应形成所需要的主晶相。当温度为  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  时,样品的图谱与 PDF No.38-1333 吻合良好,形成的晶相主要是  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,空间群为  $P4_2/m$ 。另外还含有第二相  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,第三相  $\text{SiO}_2$ 。其发射光谱为  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  晶格中  $\text{Eu}^{2+}$  离子发光组合而成。可见,虽然在  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  烧结出现了  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  相,但量较少,说明该温度下反应仍不完全。当温度为  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  时,形成的晶相主要是  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,空间群  $C2/m$ 。数据与 PDF No.38-1454 吻合。同时含有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF No.46-1215)。样品发光源于  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  基质晶格中占据  $\text{Sr}^{2+}$  离子晶格位置的  $\text{Eu}^{2+}$  离子。温度为  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  时,合成样品的主晶相依然为  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,空间群  $C2/m$ ,少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  依然存在。从样品的表观形态看,烧结现象明显,出现一定的玻璃相,致使样品的发光强度降低,因此优选样品的合成温度为  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于  $1200$  和  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  以上烧结样品发光基质组成的差异,使其发射光谱的峰值波长不同。

### 2.3.2 助熔剂的浓度对发光性能的影响

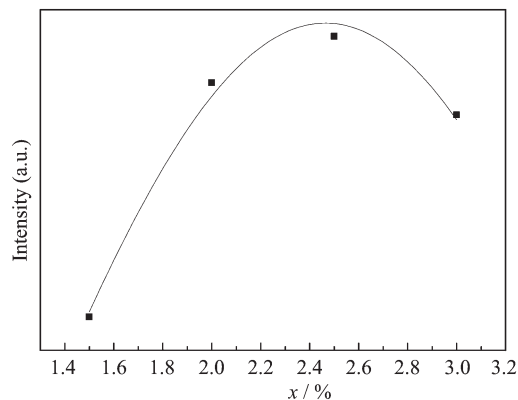
当助熔剂硼酸的用量分别为  $2.0\text{wt}\%$ 、 $2.5\text{wt}\%$ 、 $3.0\text{wt}\%$ 、 $3.5\text{wt}\%$ ,于  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  温度下合成了  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.025$ ) 样品,样品的发光强度与助熔剂含量的关系如图 5 所示。测试时以各样品发射光谱的峰值波长作为监测波长测试样品的激发光谱;选各激发光谱的峰值波长为激发光波长,测试样品的发射光谱。由图可知,在一定范围内当硼酸的浓度增加时,发光粉的发射光强度均随着硼酸量的增加而增强。当硼酸浓度为  $3.0\text{wt}\%$  时,发光强度达到最大值。这是因为在固相烧结过程中,蒸发-凝聚、扩散和粘滞流动作为传质的主要机制<sup>[16]</sup>。由于  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.025$ ) 系统的蒸汽压较低,传质过程主要依靠扩

图 5 助熔剂浓度与  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  样品发光强度关系曲线Fig.5 Emission intensity of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  as a function of the flux concentration

散和粘滞流动进行,硼酸的加入,可大大提高系统的高温粘滞流动性,促进  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  ( $x=0.025$ ) 相的生成,形成良好的发光中心。而硼酸的量过大时,由于样品产生了玻璃化现象,导致了发光强度的下降。这主要是因为硼酸增加到一定量后,出现了较多的液相,使固相反应充分进行,生成晶格相对完整的晶体,但由于液相量多,在冷却过程中,液相粘度大,进而形成玻璃相,在一定程度上破坏了结晶和发光中心结构,从而使发光亮度降低。实验确定助熔剂硼酸的最佳用量为  $3\text{wt}\%$ 。

### 2.3.3 $\text{Eu}^{2+}$ 离子浓度对样品发光性能的影响

图 6 是  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  的发光强度与  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度  $x$  关系曲线。测试时以各样品发射光谱的峰值波长作为监测波长测试样品的激发光谱;选各激发光谱的峰值波长为激发光波长,测试样品的发射

图 6  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度与  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  样品发光强度关系曲线Fig.6 Emission intensity of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  as a function of the  $\text{Eu}^{2+}$  concentration

光谱。由图可见,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  的发光强度是先随着  $x$  增加而增大, 这是因为随着  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度的增加, 其发光中心增多,  $\text{Eu}^{2+}$  吸收的能量增多, 而导致发光增强。随着  $\text{Eu}^{2+}$  离子的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  直接距离逐渐减小, 相互作用逐渐增强, 能量传递加快。当  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度为 2.5mol% 时发光强度达到最大值, 这时  $\text{Eu}^{2+}$  离子之间的能量传递速率与  $\text{Eu}^{2+}$  离子能量发射速率相等,  $\text{Eu}^{2+}$  离子的发光强度达到最大值。继续增加  $\text{Eu}^{2+}$  离子的掺杂量, 随  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度的继续增加, 使能量传递的几率大于荧光发射的几率, 发光粉的激活能就能从一个激活剂离子通过晶格传递到另一个激活剂离子, 由于晶格本身存在缺陷(空位、间隙原子、填隙杂质等), 激活能最终会由于这些缺陷的存在而转变为热振动能被释光, 导致荧光粉发光强度的降低。晶格畸变加剧, 发生浓度猝灭。可见只有确定合理的激活剂浓度才能避免浓度猝灭现象的发生, 从而真正有效地提高荧光粉的发光强度<sup>[17-18]</sup>。

Dexter 能量共振理论<sup>[19]</sup>认为, 在非半导体无机材料中激活剂离子的浓度猝灭是由于在一定的激活剂离子间距内粒子之间的多电极或磁偶极子相互作用引起。如果能量的传输发生在同一类原子之间, 那么相互作用的强度的可以通过发射光谱的强度来确定。每个发光中心的发光强度  $I$  与浓度  $x$  遵循下面的经验公式:

$$\lg(I/x) = c - (\theta/3)\lg x \quad (4)$$

式(4)中  $I$  是样品的发光强度,  $x$  是  $\text{Eu}^{2+}$  的物质的量分数,  $\theta$  确定猝灭类型的系数。 $\theta=6, 8, 10$  分别代表电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极之间的相互作用, 而  $\theta=3$  主要是离子之间的交换相互作用而引起浓度猝灭。当  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度大于 2.5% 时,  $\lg(I/x)$  为纵轴,  $\lg x$  为横轴做图如图 7 所示。由图

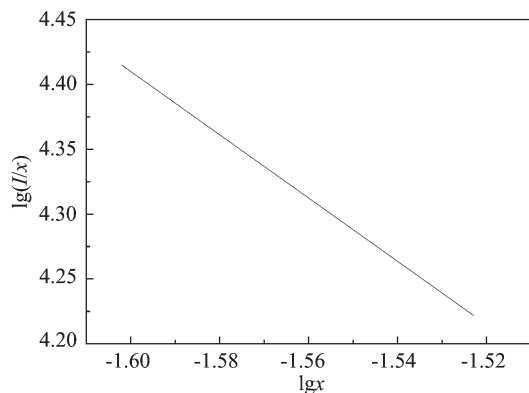


图 7  $\lg(I/x)$  与  $\lg x$  的关系图

Fig.7  $\lg(I/x)$  curve of  $\lg x$

可以计算得到直线的斜率为 -2.44, 得到  $\theta$  值为 7.32, 该值与 8 较接近, 因此  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{2+}$  中发光中心的猝灭主要是由电偶极-电四极的相互作用引起的。

## 2.4 不同发光基质样品的发光性能比较

本实验室研制了系列  $\text{Eu}^{2+}$  激活碱土金属铝硅酸盐  $\text{MeAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )<sup>[20]</sup>。  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  样品的激发光谱和发射光谱如图 8 所示。结合图 2 可见,  $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  为阳离子的  $\text{Eu}^{2+}$  激活的碱土金属铝硅酸盐荧光粉的激发光谱均为宽带谱, 虽然其激发主峰位置及激发谱宽度、形状有所差别, 但激发主峰均在近紫外光区, 表明该荧光粉可作为近紫外光激发白光 LED 用荧光粉。  $\text{Eu}^{2+}$  在钙长石相中 380 nm 左右有一个肩峰, 说明  $\text{Eu}^{2+}$  在钙长石中的发光均来源于多个不同的发光中心, 其它相中肩峰并不明显。发射光谱随基质结构中碱土金属阳离子半径的增加呈规律性变化, 发射峰依含  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  的铝硅酸盐荧光粉分别为: 427、429、437 nm, 发

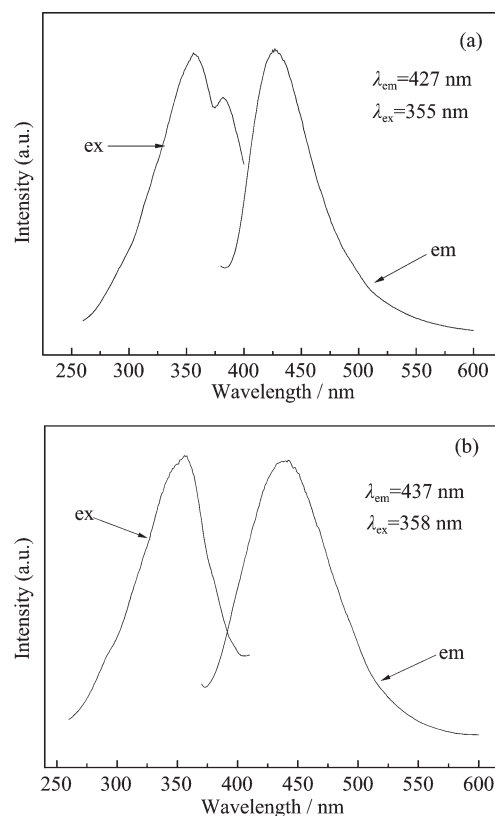


图 8  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (a)、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (b)样品的激发光谱和发射光谱

Fig.8 Excitation spectra and emission spectra of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  (a) and  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  (b) phosphors

射峰值主要集中在蓝光波段,发射光谱是从 380 nm 紫外区一直延伸到 500 nm 绿光区的宽带谱,由  $\text{Eu}^{2+}$  的  $5d \rightarrow 4f$  跃迁产生的。

### 3 结 论

(1) 以硼酸为助熔剂,  $\text{Eu}^{2+}$  离子为发光中心采用高温固相法合成了  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  荧光粉。实验确定硼酸的用量为 3.0wt%,  $\text{Eu}^{2+}$  的掺杂浓度为 2.5mol%, 在 1250 °C 保温 3 h 合成的样品发光性能最佳。该荧光粉的激发和发射光谱的峰值波长分别为 320 和 429 nm, 是适合作为紫外-近紫外激发的新一代白光 LED 用的蓝色荧光粉。

(2)  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  的光谱性能符合 Van Uitert 理论, 并由该理论和离子半径与配位多面体关系分析得到在该晶体中  $\text{Eu}^{2+}$  离子取代了铝硅酸锶中配位数为 10 的  $\text{Sr}^{2+}$  离子。

(3)  $\text{Eu}^{2+}$  的最佳掺杂浓度为 2.5mol%,  $\text{Eu}^{2+}$  离子浓度过大时的浓度猝灭是由于电偶极-电四极相互作用引起的。

**致谢:** 在实验过程中得到了长春理工大学卢利平老师、王晓春老师、刘全生老师的指导与帮助, 陆希强同学、马印波同学、尹崇龙同学等同学对样品的制备有帮助, 在此一并致谢!

### 参考文献:

- [1] LI Pan-Lai(李盼来), YANG Zhi-Ping(杨志平), WANG Zhi-Jun(王志军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1):179-182
- [2] LIU Jian-Bin(刘坚斌), LI Pei-Xian(李培咸), HAO Yue(郝跃). *Chin. J. Quant. Electron. (Liangzi Dianzi Xuebao)*, **2005**, **22**(5):673-678
- [3] SUN Xiao-Yuan(孙晓园), ZHANG Jia-Hua(张家骅), ZHANG Xia(张霞). *Chin. J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2005**, **26**(3):404-406
- [4] LI Pan-Lai(李盼来), YANG Zhi-Ping(杨志平), WANG Zhi-Jun(王志军), et al. *Acta Photon. Sin. (Guangzi Xuebao)*, **2008**, **37**(10):2001-2004
- [5] YANG Zhi-Ping(杨志平), WANG Shao-Li(王少丽), YANG Guang-Wei(杨广伟), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**, **36**(2):180-182
- [6] ZHAI Yong-Qing(翟永清), FENG Shi-Hua(冯仕华), KONG Ling-Shuai(孔令帅), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2009**, **38**(5):1078-1082
- [7] Wang Y H, Wang Z Y, Zhang P Y. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**(26):3308-3311
- [8] Zhang Q, Wang J, Zhang M, et al. *Appl. Phys. A*, **2007**, **88**:805-809
- [9] Zhang Q, Wang J, Zhang M. *Appl. Phys. A*, **2008**, **92**:195-198
- [10] Kuang J Y, Liu Y L, Zhang J X. *J. Mater. Sci.*, **2006**, **41**:5500-5503
- [11] MA Ming-Xing(马明星), ZHU Da-Chuan(朱达川), TU Ming-Jing(涂铭旌). *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(8):5826-5830
- [12] LI Pan-Lai(李盼来), YANG Zhi-Ping(杨志平), WANG Zhi-Jun(王志军), et al. *Chin. Sci. Bull. (Kexue Tongbao)*, **2008** (53):973-977
- [13] Van Uiter L G. *J. Lumin.*, **1984**, **29**(1):1-9
- [14] ZHANG Qi-Tu(张其土). *Foundation of Inorganic Material Science* (无机材料科学基础). Shanghai: East China University of Science and Technology Press, **2007**. 337-339
- [15] LI Zong-He(李宗和), et al. *Structural Chemistry* (结构化学). Beijing: Beijing Normal University Press, **1987**. 298-299
- [16] LI Shi-Pu(李世普). *Special Ceramic Technology* (特种陶瓷工艺学). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology Press, **1992**:63-68
- [17] Blasse G, Bril A. *Philips Res. Rep.*, **1968**, **23**:189
- [18] Thomas L B. *J. Electrochem. Soc.*, **1968**, **115**:1181-1183
- [19] Dexter D L, Schulman J H. *J. Chem. Phys.*, **1954**, **22**:1063
- [20] BAI Zhao-Hui(柏朝晖), GONG Bing-Yong(龚兵勇), TIAN Yi-Guang(田一光), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**, **36**(12):1753-1757