

文章编号 1674-2915(2012)03-0203-06

利用能量传递实现可调全色单一白光 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉(特邀)

张家骅*, 吕伟, 郝振东, 张霞, 骆永石

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室, 吉林长春 130033)

摘要:利用高温固相法制备了全色单一白光 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉。通过对其荧光光谱, 能量传递效率, 以及荧光寿命的研究, 证实了 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 之间存在能量传递。在此体系中, 白光由 450, 540 和 610 nm 的 3 个谱带组成, 分别来源于 $\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 的发射。通过控制 $\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的相对含量, 可以得到色坐标为 (0.31, 0.30), 显色指数为 90, 色温为 5 374 K 的白光。因此, 该单一白光荧光粉在白光照明领域具有潜在的应用前景。

关键词:白光荧光粉; 单一基质; 能量传递; 白光照明

中图分类号: TN104.3; O482.31 文献标识码: A doi:10.3788/CO.20120503.0203

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 (Invited)

ZHANG Jia-hua*, LÜ Wei, HAO Zhen-dong, ZHANG Xia, LUO Yong-shi

(State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding author, E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn

Abstract: Single-phase white-light emitting phosphors $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ are synthesized by solid state reaction. The energy transfers from Eu^{2+} to Tb^{3+} and Eu^{2+} to Mn^{2+} in $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}$ are demonstrated by fluorescent spectra, energy transfer efficiency and fluorescent life time analysis. The $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ shows three emitting colors: 450, 542 and 610 nm, which are assigned to the contribution from $\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ and Mn^{2+} , respectively. By tuning the relative composition of $\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, chromaticity coordinates of (0.31, 0.30), color rendering index $R_a = 90$ and Correlated Color Temperature (CCT) of 5 374 K can be achieved upon the excitation of UV light. Experimental results indicate that the present phosphor $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ can serve as potential candidates for light emitting diodes.

Key words: white-light emitting phosphor; single-phase; energy transfer; white LED

收稿日期: 2012-01-12; 修订日期: 2012-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 10834006, 10904141, 10904140, 51172226); 国家科技部资助项目 (No. 2006CB601104); 吉林省科技发展计划资助项目 (No. 20090134, 20090524)

1 引言

作为当今两大主要光源,荧光灯和发光二极管(Light-emitting Diode, LED)灯被广泛应用于照明和显示领域。但是,它们都存在一些缺陷,例如,传统的荧光灯是通过激发红、绿、蓝3种荧光粉而形成白光,其自吸收会使发光效率降低。目前广泛应用的商业化白光LED主要通过InGaN蓝光LED芯片和具有石榴石结构的 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ (YAG: Ce^{3+})黄色荧光粉相互结合而实现,但这种荧光粉制成的器件因缺少红光成分,显色指数较低,色温较高^[1-3],不适合在高质量的照明领域应用。针对上述问题,采用近紫外光管芯激发三基色荧光粉实现白光成为目前国际上在该领域研发的热点。目前,采用近紫外光管芯制成的白光LED普遍采用混合红、绿、蓝3种基色荧光粉的方法制得^[4-6],由于混合物之间存在颜色再吸收和配比调控等问题,这种白光荧光粉的流明效率和色彩还原性能受到较大影响^[7-8]。因此,研制颜色稳定,色彩还原性和显色指数高,全色单一白光荧光粉具有十分重要的意义。

通过能量传递的原理,在合适的基质中引入 Eu^{2+}/Mn^{2+} ^[9], Ce^{3+}/Mn^{2+} ^[10]和 Ce^{3+}/Tb^{3+} ^[11-12],是研制全色单一白光荧光粉的一种主要方法。 Mn^{2+} 离子 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 禁带跃迁的发光极弱,而 Tb^{3+} 离子 $4f-4f$ 跃迁在300~400 nm的吸收也很差。因此,需要一种合适的激活剂(如 Eu^{2+})使其发光增强。本文研制了一种新型单一全彩色 $BaMg_2Al_6Si_9O_{30}$ (BMAS): Eu^{2+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} 白光荧光粉。通过控制 Tb^{3+}/Mn^{2+} 的相对含量,得到了高显色指数稳定的白光。另外,研究了 $Eu^{2+}-Mn^{2+}$ 和 $Eu^{2+}-Tb^{3+}$ 之间的能量传递。

2 实验

2.1 材料制备

采用传统的高温固相法合成了 $Ba_{1-x}Mg_{2-y-z}Al_6Si_9O_{30}$ (BMAS): xEu^{2+} , yTb^{3+} , zMn^{2+} 荧光粉样品。所用原料为 $BaCO_3$ (99.9%), Al_2O_3 (99.9%), SiO_2 (99.9%), MgO (99.9%), Eu_2O_3

(99.99%), Tb_4O_7 (99.99%) 和 $MnCO_3$ (99.99%)。按照化学计量比称取相应的原料,将原料置入玛瑙研钵中充分研磨30 min,使其均匀装入刚玉坩埚,放入高温管式炉中,在体积比为10:1的氮氢混合气氛下,在1300 °C下煅烧4 h,自然冷却至室温,取出后研磨即得BMAS: Eu^{2+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} 荧光粉。

2.2 样品表征

采用X射线衍射仪(Rigaku D/M AX-2500V)对合成样品进行物相分析;采用日立F-4500荧光光谱仪测得荧光粉的激发、发射光谱;利用Tektronix-TDS 3052数字示波器进行寿命测量,激发光为Nd:YAG激光器输出的三倍频355 nm脉冲激光。

3 结果与讨论

3.1 样品的XRD分析与BMAS: Eu^{2+} 发光性质

图1是样品的XRD谱,与标准卡片JCPDS 83-0740完全一致,说明掺杂没有改变BMAS晶体的结构。

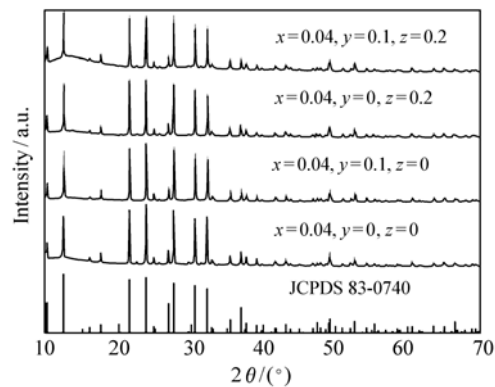


图1 BMAS: xEu^{2+} , yTb^{3+} , zMn^{2+} 荧光粉的XRD谱
Fig. 1 XRD patterns of BMAS: xEu^{2+} , yTb^{3+} , zMn^{2+} phosphor

图2为BMAS: Eu^{2+} 荧光粉的发射和激发谱,在330 nm激发下,发射光谱由两个谱带组成,分别位于370和450 nm处。两个发射带的激发谱覆盖200~400 nm的UV波长。另外,监测两个发射带可知,它们的激发谱不一致,说明它们是两个独立的发光中心。与相关研究结果比对显示^[13],

这两个发射带可归结为处于不同格位上的 Eu²⁺ 离子占据不同格位的发射。其中,370 nm 的发射带为 Eu²⁺ (I) 占据 Ba²⁺ 离子处于弱场的发射,而 450 nm 的发射带为 Eu²⁺ (I) 占据 Mg²⁺ 离子处于强场的发射。

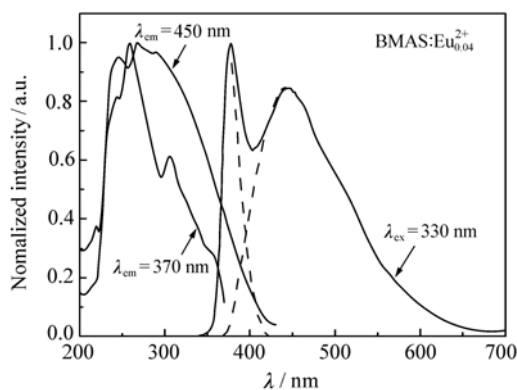


图2 在 330 nm 激发下, BMAS:Eu²⁺ 荧光粉的发射和激发谱

Fig.2 Excitation and emission spectra of BMAS:Eu²⁺ phosphors at the excitation wavelength of 330 nm

3.2 Eu²⁺-Tb³⁺ 与 Eu²⁺-Mn²⁺ 之间的能量传递

图 3 分别是 BMAS:Eu²⁺ (a), BMAS:Tb³⁺ (b), BMAS:Eu²⁺, Tb³⁺ (c) 荧光粉的激发和发射谱。Tb³⁺ 的激发峰由处于 300 ~ 500 nm 的较弱线状谱组成, 归属于 Tb³⁺ 的 4f-4f 跃迁。在 378 nm 激发下, Tb³⁺ 的发射峰位于 485, 545, 580 和 620 nm 处, 是由 ⁵D₄ 到 ⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3) 的跃迁造成的^[14]。由于 Eu²⁺ 的 4f-5d 跃迁为电偶极允许, 明显强于 Tb³⁺ 的 4f-4f 跃迁。从图 3 (a) 和 (b) 中可以看出, Eu²⁺ 的发射谱和 Tb³⁺ 的激发谱有一个很大的交叠区域, 说明可能存在能量传递。而图 3 (c) 中, 监测 Tb³⁺ 的 542 nm 发射的激发谱与监测 Eu²⁺ (II) 的 450 nm 的激发谱形状一致, 证实了 Eu²⁺ (II) 到 Tb³⁺ 的能量传递。

图 4 为 BMAS:0.04Eu²⁺, yTb³⁺ (y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1) 荧光粉在 330 nm 激发下的发射光谱。从图中可以看到, 随着 Tb³⁺ 浓度的增加, Tb³⁺ 的发射强度逐渐增强。这进一步证明了在 BMAS 基质中存在 Eu²⁺ → Tb³⁺ 的能量传递, 并且随着 Tb³⁺ 离子浓度的增加, Eu²⁺ → Tb³⁺ 的能量

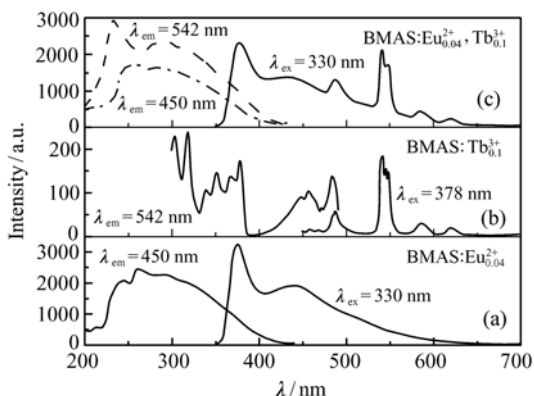


图3 BMAS:Eu²⁺ (a), BMAS:Tb³⁺ (b), BMAS:Eu²⁺, Tb³⁺ (c) 荧光粉的激发和发射谱

Fig.3 Excitation and emission spectra of BMAS:Eu²⁺ (a), BMAS:Mn²⁺ (b), BMAS:Eu²⁺, Mn²⁺ (c) phosphors

传递更加有效。这是因为能量传递与 Eu²⁺ 离子和 Tb³⁺ 离子之间的距离有关。随着 Tb³⁺ 离子浓度的增加, Eu²⁺ 与 Tb³⁺ 之间的距离减小, Eu²⁺ 向 Tb³⁺ 传递能量更容易进行。

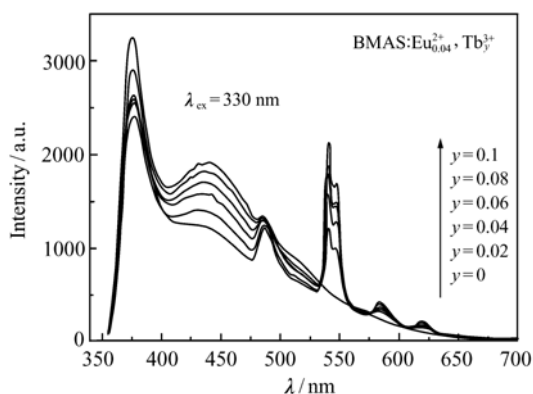


图4 BMAS:0.04Eu²⁺, yTb³⁺ (y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1) 荧光粉的发射光谱 (激发波长为 330 nm)

Fig.4 Emission spectra of BMAS:0.04Eu²⁺, yTb³⁺ phosphors with different doping contents y at the excitation wavelength of 330 nm

为了进一步分析能量传递效率随 Tb³⁺ 浓度变化的关系, 在 BMAS:0.04Eu²⁺, yTb³⁺ 体系中测试并得到了 Eu²⁺ (I) 和 Eu²⁺ (II) 在 370 和 450 nm 处的荧光寿命, 如图 5 所示。从图中可以看出, 随着 Tb³⁺ 浓度的增加, Eu²⁺ (II) 的寿命减

小,而 $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$ 的寿命基本不变,说明能量传递主要发生在 $\text{Eu}^{2+}(\text{II}) \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 。能量传递效率可以表示为 $\eta_{\text{Eu-Tb}} = 1 - \tau_2/\tau_{20}$,其中 τ_{20} 和 τ_2 分别为不掺 Tb^{3+} 和掺 Tb^{3+} 时 $\text{Eu}^{2+}(\text{II})$ 的寿命。图 5 中显示的能量传递效率是随 Tb^{3+} 离子浓度的增加而提高的。当 Tb^{3+} 浓度为 10% 时,能量传递效率可达到 11%。尽管它们之间的能量传递效率很低,但是从图中可以看出, Tb^{3+} 的强发射极大地提高了应用在荧光灯和 LED 灯的绿光成分。

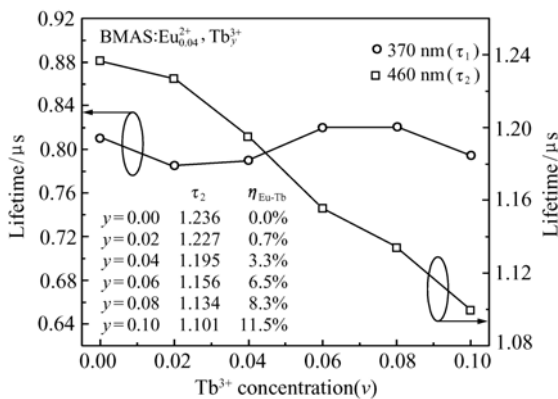


图 5 BMAS:0.04 Eu^{2+} , $y\text{Tb}^{3+}$ 体系中 $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$ (τ_1) 和 $\text{Eu}^{2+}(\text{II})$ (τ_2) 在 370 和 450 nm 处的荧光寿命

Fig. 5 Lifetimes of $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$ (τ_1) and $\text{Eu}^{2+}(\text{II})$ (τ_2) of BMAS:0.04 Eu^{2+} , $y\text{Tb}^{3+}$ phosphors with different Tb^{3+} concentrations at the wavelengths of 370 and 450 nm

图 6(a) 和 (b) 为在 BMAS 基质中单掺 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的激发和发射谱。 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ 跃迁产生 610 nm 的红光。监测 610 nm 可以看出,其激发谱由 355 和 406 nm 两个峰组成,它们分别归属于 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 到 ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ 和 $({}^4\text{A}_1({}^4\text{G}), {}^4\text{E}({}^4\text{G}))$ Mn^{2+} 能级的禁戒跃迁^[15]。图 6(c) 为 BMAS:0.04 Eu^{2+} , 0.2 Mn^{2+} 的激发和发射谱。与 BMAS:0.04 Eu^{2+} , $y\text{Tb}^{3+}$ 不同的是,监测 Mn^{2+} 的 610 nm 发射的激发谱似乎同监测 $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$ 的 450 nm 的激发谱更为相近,可以认为 Mn^{2+} 的能量主要来自于 $\text{Eu}^{2+}(\text{I})$,更为详细的分析将在以后的工作中讨论,这里主要研究作为红光成分的 Mn^{2+} 在荧光灯及 LED 灯中的作用。

图 7 为 BMAS:0.04 Eu^{2+} , $z\text{Mn}^{2+}$ ($z = 0, 0.04,$

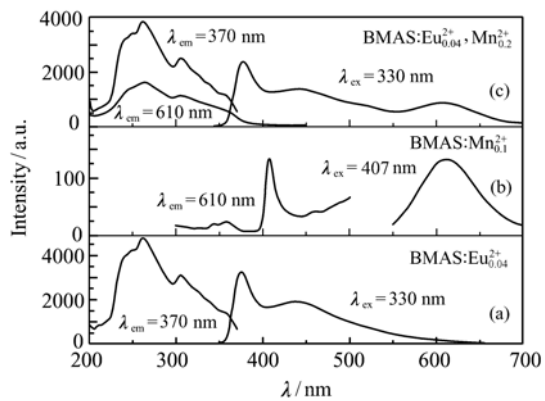


图 6 BMAS: Eu^{2+} (a), BMAS: Mn^{2+} (b), BMAS: Eu^{2+} , Mn^{2+} (c) 荧光粉的激发和发射谱

Fig. 6 Excitation and emission spectra of BMAS: Eu^{2+} (a), BMAS: Mn^{2+} (b), BMAS: Eu^{2+} , Mn^{2+} (c) phosphors

0.08, 0.12, 0.16, 0.20) 荧光粉在 330 nm 激发下的发射光谱。从图中可以看到,随着 Mn^{2+} 浓度的增加, Mn^{2+} 的发射强度逐渐增强,而 Eu^{2+} 的发射强度逐渐减弱,这更加证实了在 BMAS:0.04 Eu^{2+} , $z\text{Mn}^{2+}$ 中 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递。

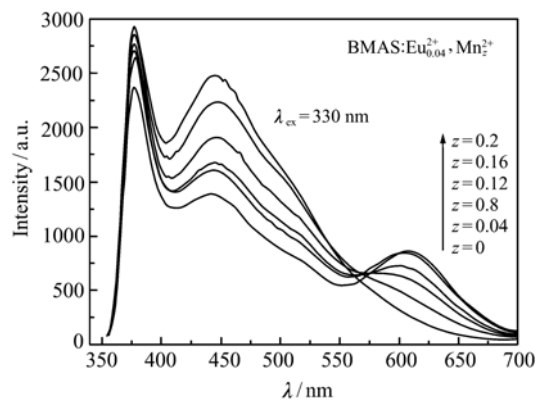


图 7 BMAS:0.04 Eu^{2+} , $z\text{Mn}^{2+}$ ($z = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$) 荧光粉的发射光谱(激发波长为 330 nm)

Fig. 7 Emission spectra of BMAS:0.04 Eu^{2+} , $z\text{Mn}^{2+}$ phosphors with different doping contents z at the excitation wavelength of 330 nm

3.3 单一白光 BMAS: Eu^{2+} , Tb^{3+} , Mn^{2+} 的发光性质

为了寻求白光的最佳浓度,合成了 BMAS:0.04 Eu^{2+} , $y\text{Tb}^{3+}$, $z\text{Mn}^{2+}$ 系列荧光粉,测试了在

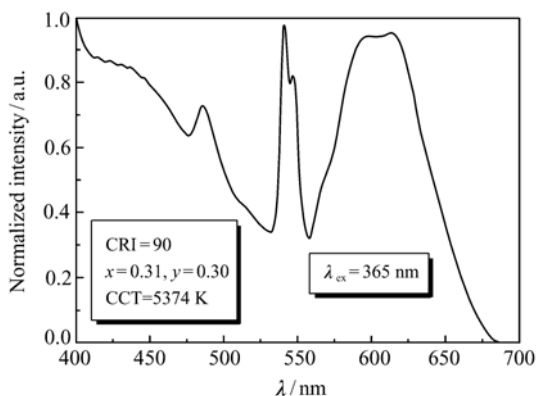


图8 $\text{BMAS}:0.04\text{Eu}^{2+},0.08\text{Tb}^{3+},0.16\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉在 365 nm 激发下的发射光谱

Fig.8 Emission spectra of single composition $\text{BMAS}:0.04\text{Eu}^{2+},0.08\text{Tb}^{3+},0.16\text{Mn}^{2+}$ phosphors under 365 nm excitation

365 nm 激发下的发射光谱。图 8 为选取的 $\text{BMAS}:0.04\text{Eu}^{2+},0.08\text{Tb}^{3+},0.16\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉在

365 nm 激发下的发射光谱。

经过测试,可以得出其色坐标为 (0.31, 0.30),位于白光区域;显色指数为 90,优于传统的荧光灯 ($R_a \approx 85$) 和商用 LED 灯 ($R_a \approx 78$);色温为 5 374 K。因此,该单一全彩色荧光粉有望成为新一代的白光荧光粉。

4 结 论

通过高温固相反应法,合成了一系列单一全色 $\text{BMAS}:\text{Eu}^{2+},\text{Tb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 白光荧光粉。研究了 $\text{Eu}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 之间的能量传递。在此体系中,白光包含的 450,540 和 610 nm 3 个发射谱带,分别来源于 $\text{Eu}^{2+},\text{Tb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ 的发射。通过控制 $\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的相对含量,可以得到色坐标为 (0.31,0.30),显色指数为 90,色温为 5 374 K 的单一白光。因此,该单一白光荧光粉在白光照明领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] NAKAMURA S, FASOL G. *The Blue Laser Diode* [M]. Berlin: Springer, 1996.
 - [2] NAKAMURA S. Current status of GaN-based solid-state lighting [J]. *MRS Bull.*, 2009, 34: 101-107.
 - [3] SETLUR A A, HEWARD W J, GAO Y, et al. Crystal chemistry and luminescence of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si},\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ and its use in LED based lighting [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 3314-3322.
 - [4] HAO Z D, ZHANG J H, ZHANG X, et al. White light emitting diode by using $-\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(26): 261113.
 - [5] KIM J S, JEON P E, PARK Y H, et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(17): 3696-3698.
 - [6] YANG W J, CHEN T M. $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ codoped Ba_2ZnS_3 : a blue radiation-converting phosphor for white light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(17): 1719.
 - [7] KIDO J, SHIONOYA H, NAGAI K. Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole) [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67: 2281-2283.
 - [8] PIAO X Q, HORIKAW T, HANZAWA H, et al. Characterization and luminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting-diode illumination [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 161908.
 - [9] KIM J S, JEON P E, CHOI J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84: 2931-2933.
 - [10] HUANG C H, CHEN T M. A novel single-composition trichromatic white-light $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+},\text{Tb}^{3+}$ phosphor for UV-light emitting diodes [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2011, 115(5): 2349-2355.
 - [11] ZHANG G G, WANG J, CHEN Y, et al. Two-color emitting of Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped $\text{CaLaGa}_3\text{S}_6\text{O}$ for UV LEDs [J]. *Opt. Lett.*, 2010, 35: 2382-2384.
 - [12] 李盼来, 刘海燕, 王志军, 等. $\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 在 SrZnP_2O_7 材料中的发光及能量传递 [J]. *发光学报*, 2010, 31: 719-723.
- LI P L, LIU H Y, WANG ZH J, et al. Luminescence and energy transfer between Ce^{3+} and Tb^{3+} in SrZnP_2O_7 phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2010, 31: 719-723. (in chinese)

- [13] IM W B, KIM Y I, JEON D Y, *et al.*. Thermal stability study of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor using its polymorphism for plasma display panel application[J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18:1190-1195.
- [14] RAO R P. Tb^{3+} Activated green phosphors for plasma display panel applications[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: H165-H171.
- [15] YANG W J, LUO LY, CHEN T M, *et al.*. Luminescence and energy transfer of Eu- and Mn-coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a potential phosphor for white-light UVLED[J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17:3883-3888.

作者简介:



张家骅(1965—),男,黑龙江呼兰人,博士,研究员,博士生导师。1986年毕业于哈尔滨工业大学半导体物理与器件专业,获工学学士学位。1997年毕业于中国科学院长春物理研究所凝聚态物理专业,获理学博士学位,同年破格晋升为研究员。先后在意大利国际理论物理中心、法国国家科研中心、瑞士日内瓦大学和荷兰阿姆斯特丹大学做高级访问学者,主要从事稀土发光材料的研究。先后主持国家和省部级项目 20 余项;发表论文 100 余篇,被引用 200 余次;申请和授权专利 10 余项。E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn