

文章编号: 1000-324X(2008)03-0471-04

# 发光二极管用荧光材料 $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 的合成及其发光特性

焦海燕, 王育华, 张加驰

(兰州大学 物理科学与技术学院功能与环境材料研究所, 兰州 730000)

**摘要:** 以具有一维结构的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  化合物为研究对象,  $\text{Sm}^{3+}$  作为发光中心, 探索了其作为 LED 用荧光材料的可能性. 用高温固相法于  $1200^\circ\text{C}$ 、6h 合成了  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  系列单相粉末样品, 并研究了其发光性质. 结果表明, 在 365nm 激发下, 从荧光光谱中可以看出存在从基质向稀土离子的能量转移. 通过调节荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  中稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂浓度, 可以调谐发光体的发光颜色, 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度较小 (<3%) 时, 体系发出很强的白光; 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度较大 (3%~15%) 时, 体系发出红光. 测量了荧光材料的色坐标, 发现  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  的色坐标是 (0.334,0.320), 接近于纯白色 (0.33,0.33), 可以作为一种新型的 UV-LED 用单一白色荧光材料.

**关键词:**  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$ ; 能量传递; 荧光材料; UV-LED

**中图分类号:** O482, O614 **文献标识码:** A

## Synthesis and Luminescent Characteristics of $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$ Phosphors for Light-emitting Diode

JIAO Hai-Yan, WANG Yu-Hua, ZHANG Jia-Chi

(Department of Materials Science, College of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The trivalent samarium doped  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  color-tunable phosphors were successfully synthesized by solid state reaction at  $1200^\circ\text{C}$  for 6h and their luminescent characteristics were studied. The results indicate that the host can transfer its exciting energy to rare earth ion  $\text{Sm}^{3+}$  when excited with 365nm light. The emission color can be changed by tuning activator's concentration in  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  phosphors. The doped compound emits strong white light when the concentration of the doped  $\text{Sm}^{3+}$  is lower than 3%. When the  $\text{Sm}^{3+}$  concentration is increased from 3% to 15%, it emits red light. The chromaticity coordinate of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  phosphor is measured to be  $(x, y)$  (0.334, 0.320), which is closed to the pure white (0.33, 0.33). It shows that  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  phosphor is a promising single white phosphor for ultraviolet light-emitting diode.

**Key words:**  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$ ; energy transfer; phosphor; ultraviolet light-emitting diode (UV-LED)

## 1 引言

近几年来, 固体照明光源发光二极管 (LED) 由于其高效节能的特点, 在日常生活中的应用日益增多, 它将成为 21 世纪照明光源的重大革新. 目前, LED 代替传统照明光源已是大势所趋, 对固体照

明技术的研究也趋于白热化<sup>[1-3]</sup>. 现在商用白光 LED(W-LED) 是用荧光粉  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  的黄色荧光与 LED 的蓝色发光混合而成, 但是存在色彩还原性差, 显色指数低等问题. 为了解决这些问题, 采用紫外发光二极管 (UV-LED) 与三基色荧光材料复合制备白光 LED 已成为目前国际上该领域研究的热

收稿日期: 2007-06-06, 收到修改稿日期: 2007-08-24

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划 (04-0978); 教育部科学研究重点项目 (105170); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20040730019)

作者简介: 焦海燕 (1982-), 女, 硕士研究生. E-mail: jiaohy05@st.lzu.edu.cn

通讯联系人: 王育华, 教授. E-mail: wyh@lzu.edu.cn

点<sup>[4]</sup>. 由于这种方法得到的 W-LED 色温可调, 显色指数高, 将成为照明用 W-LED 的主导. UV-LED 的发射波长主要为 350~400nm, 因此, 所用荧光材料必须满足两个条件: 首先, 荧光材料的激发光谱在 350~400nm 有一宽激发带可以与 LED 芯片的紫外光发射光谱相匹配; 其次, 荧光材料应具有较高的量子效率. 迄今为止, 与 UV-LED 相匹配的荧光材料文献报道较少.

就荧光材料而言, 与目前常用的三维体系固体发光材料相比, 低维固体材料引起很多科研工作者的关注, 尤其是一维结构的材料. 最新发现一种一维结构的发光体 — 蓝色自发射荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ <sup>[5]</sup>, 由于其具有独特的一维链状结构<sup>[6]</sup>, 经过紫外或阴极射线激发能够产生较高的发光效率. 一维结构的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  本身发光效率很高, 激发光谱在 200~400nm, 有宽激发带<sup>[7]</sup>, 符合 UV-LED 作为激发光源荧光材料的条件; 另外, 其发射光谱为一宽带, 有向其它发光中心进行能量传递的可能, 是一种良好的基质材料. 目前, 大多数针对  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  的研究都集中在用三价发光中心如  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  及  $\text{Er}^{3+}$  等的掺入<sup>[7-9]</sup> 以及合成方法的改进<sup>[10-13]</sup> 两个方面上. 稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$  是一种重要的红色发光激活剂<sup>[14,15]</sup>, 能发射单色性好、量子效率较高的红色荧光, 很早就引起人们的重视. 但是, 到目前为止还没有这种一维结构的高效发光材料作为 LED 用荧光材料的文献报道. 为了探索可用于发光的新型 UV-LED 用荧光材料, 本工作用传统高温固相法合成了  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , 并研究了其作为 UV-LED 用荧光材料的可能性.

## 2 实验

以  $\text{SrCO}_3$  (A.R.),  $\text{CeO}_2$  (99.99%) 和  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.99%) 为初始原料, 按化学计量比称取各组分, 将原料在玛瑙研钵中研磨均匀, 然后将其放入氧化铝坩埚内在 1200°C 保温 6h, 随炉冷却后研磨, 可得到  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  ( $x=0.5\%$ , 1%, 3%, 5%, 10%, 15%;  $x$  为摩尔比) 系列单相粉末样品.

用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 型自动 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行物相鉴定, 测试条件为: 铜靶, 管压为 40kV, 管流为 70mA, 波长为 0.15418nm, 步长值为 0.02°, 扫描速度为 4°/min, 扫描范围 10°~80°. 使用 FLS920T 型全功能稳态/瞬态荧光光谱仪, 用 Xe900 型氙弧灯 (功率为 450W) 作光源, 测试样品的紫外发射光谱和激发光谱, 所

有的光谱测量均在室温下进行.

## 3 结果和讨论

经 XRD 检测和指标化, 说明本实验合成的所有样品均为单相, 且属于正交晶系, 体色呈白色. 图 1 是系列样品  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  ( $0.5\% \leq x \leq 15.0\%$ ) 的 XRD 图谱, 与 JCPDF 标准卡片 (22-1422) 相符, 指标化结果表明是  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  单相.

图 2 是合成的  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  样品的单胞体积随  $\text{Sm}^{3+}$  掺入量的变化趋势图, 由图可见: 单胞体积与  $\text{Sm}^{3+}$  掺入量基本呈线性递减的关系. 这是由于  $\text{Sm}^{3+}$  (0.0964nm) 的半径比  $\text{Sr}^{2+}$  (0.112nm) 小,  $\text{Sm}^{3+}$  取代  $\text{Sr}^{2+}$  进入晶格, 使单胞体积相应减小. 同时, 样品的晶胞参数  $a, b, c$  也基本呈现线性递减关系, 这些线性关系都说明掺入的  $\text{Sm}^{3+}$  都进入晶格并取代了  $\text{Sr}^{2+}$ .

系列样品  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  的紫外激发光谱相似, 作为例子, 图 3 给出了样品  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$

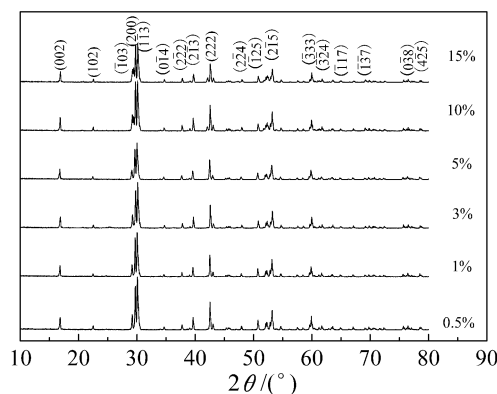


图 1 系列样品  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  ( $0.5\% \leq x \leq 15\%$ ) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  ( $0.5\% \leq x \leq 15\%$ )

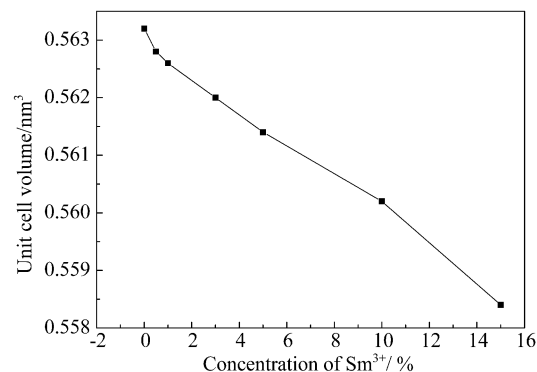


图 2  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  的单胞体积与  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的关系曲线

Fig. 2 Relationship between the unit cell volume of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  concentration

分别以 468 和 608nm 作为监控波长得到的激发光谱. 从图中可以看出, 它们都含有一个峰值大约在 263nm 的宽带, 这个宽带与基质激发谱一致, 归属为基质中  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的电荷转移 (MLCT) 跃迁<sup>[16]</sup>. 若仔细观察可以看出, 样品在 350nm 附近也有一定的激发强度, 也就是说  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的电荷迁移带实际上是由 263 和 350nm (这个 350nm 左右的激发带与 UV-LED 用荧光材料的激发光谱相匹配) 两部分组成, 这是因为在  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  链状结构中存在两种铈氧键,  $\text{Ce}-\text{O}2-\text{Ce}$  和  $\text{Ce}-\text{O}1-\text{Sr}$ , 后者比前者短 0.01nm.

另外, 从图 3 中可以看出, 以  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (608nm) 跃迁发射作为监控波长, 测得样品  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  的激发光谱, 是一个峰值约在 263nm 的宽带, 这个宽带对应于基质中  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  的电荷转移跃迁. 因此, 说明  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (608nm) 跃迁发射, 是由基质通过金属离子到配体进行电荷转移, 再把能量传递给  $\text{Sm}^{3+}$ .

图 4 是  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  分别在 254 和 365nm 激发下的发射光谱. 由图可见, 两个激发波长下所得的发射谱形状相同, 只是强度大小不同, 说明这两个激发波长所对应的激发带属于同一个发射中心, 其中峰值位于 468nm 左右的宽带发射, 属于  $\text{Ce}^{4+}$  的  $f \rightarrow t_{1g}$  跃迁. 它对应于金属离子和配体  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  之间的电荷迁移 (MLCT), 而并非  $\text{Ce}^{3+}$  的  $d \rightarrow f$  跃迁引起的. 同时, 在 565、608 和 652nm 出现了  $\text{Sm}^{3+}$  的发射峰, 它们附着在宽带谱上, 分别对应  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ 、 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  和  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  的跃迁, 其中在 608nm 处的  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  跃迁最强, 属于  $\text{Sm}^{3+}$  的特征发射.

图 5 是不同  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的样品在 1200 °C 烧结后, 在 365nm 激发下的发射光谱. 由图可见, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度的增加,  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  电荷迁移带对应的基质宽带发射强度显著降低, 而  $\text{Sm}^{3+}$  各特征发射的强度逐渐增强. 尤其当  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂浓度  $x$  超过 1% 时, 基质的宽带发射, 与位于 608nm 对应于  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  跃迁发射相比, 已显得非常弱. 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度很低 ( $x=0.5\%$ ) 时, 基质与  $\text{Sm}^{3+}$  离子之间的能量传递很弱, 存在很大强度的基质发光, 此时样品发蓝白光; 随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度的增加 ( $<3\%$ ), 基质的发光强度减弱, 说明两者之间的能量传递过程在加强, 尤其是  $\text{Sm}^{3+}$  离子的浓度为 1% 时, 基质与  $\text{Sm}^{3+}$  离子的发光遍布整个可见区的范围, 并且各个区段的发光强度有一定比例, 此时发出很强的白光; 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度

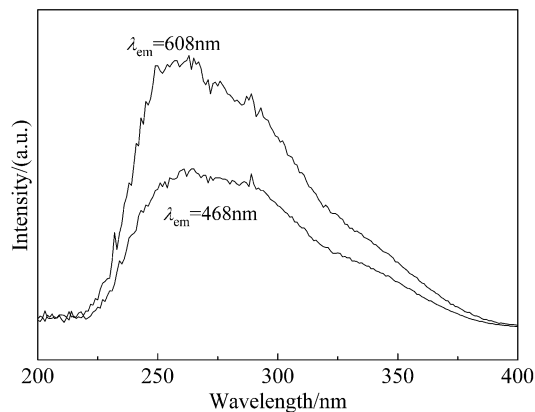


图 3  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectra of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$

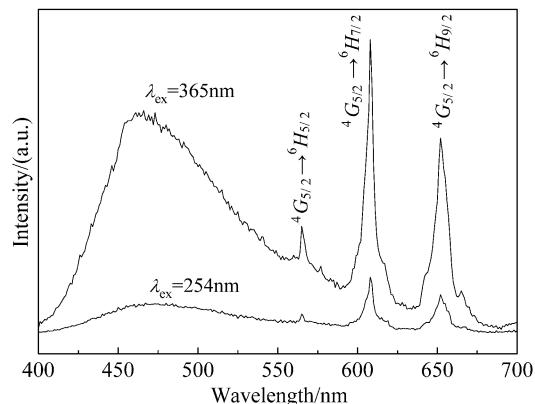


图 4  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$

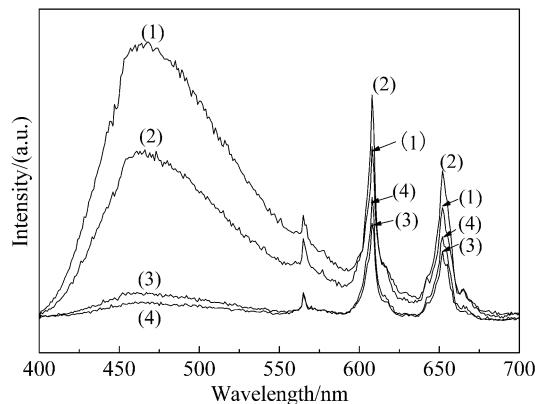


图 5  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  在 365nm 激发下的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  with different  $x$  values ( $\lambda_{\text{ex}}=365\text{nm}$ )

(1)  $x=0.5\%$ ; (2)  $x=1\%$ ; (3)  $x=5\%$ ; (4)  $x=10\%$

较高 (3%~15%) 时, 随着  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度的增加, 基质的发光强度的减弱趋于平缓,  $\text{Sm}^{3+}$  离子  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  (608nm) 的强度增大, 尤其是  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度为 10% 时达到最大, 说明此时基质对  $\text{Sm}^{3+}$  离子的能量传递达到最大, 主要以  $\text{Sm}^{3+}$  离子的发光为主, 体系发出红光. 由此可见, 通过改变  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂浓度, 可以使荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  的

光从蓝白光调整到红白光, 进而到红光.

表 1 给出了系列样品  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$  的色坐标, 对于此荧光材料色度随浓度的变化进行了定量的比较. 从表 1 中可以看出,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  的色坐标是 (0.334,0.320), 这与 1931 年国际照明委员会 (CIE) 色度图上给出的纯白色点的色坐标 (0.33,0.33) 相近, 表明  $\text{Sm}^{3+}$  离子的浓度为 1% 时, 样品发出很强的白光, 可以作为 UV-LED 用单一白色荧光材料; 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度为 0.5% 时, 样品的色坐标 (0.260,0.277) 在 CIE 色度图上偏向蓝区; 当  $\text{Sm}^{3+}$  离子浓度较高 ( $1\% < x \leq 10\%$ ) 时, 样品色坐标的  $x$  值逐渐增大, 因此荧光材料的发光颜色偏向红色. 由此可见, 用色坐标对荧光材料色度变化定量分析的结果与图 5 发射光谱分析的结果基本一致, 只是高掺杂浓度红色荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:10\%\text{Sm}^{3+}$  的色坐标 (0.424,0.341) 与 LED 商用红粉  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:5\%\text{Eu}^{3+}$  的色坐标 (0.631,0.350) 相差较大, 不能作为 UV-LED 用红色荧光材料.

表 1 荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  ( $0.5\% \leq x \leq 15.0\%$ ) 和  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:5\%\text{Eu}^{3+}$  的色坐标

Table 1 CIE chromaticity coordinates of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:x\text{Sm}^{3+}$  ( $0.5\% \leq x \leq 15.0\%$ ) and  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:5\%\text{Eu}^{3+}$

Phosphor	CIE chromaticity coordinate	
	X	Y
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4:0.5\%\text{Sm}^{3+}$	0.260	0.277
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$	0.334	0.320
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4:5\%\text{Sm}^{3+}$	0.362	0.317
$\text{Sr}_2\text{CeO}_4:10\%\text{Sm}^{3+}$	0.424	0.341
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:5\%\text{Eu}^{3+}$	0.631	0.350

## 4 结论

采用高温固相法合成了具有一维结构且颜色可调谐的荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Sm}^{3+}$ , 通过对荧光材料中激活剂  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔浓度的研究, 发现  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  可向稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$  进行有效的传递能量. 随着  $\text{Sm}^{3+}$

掺杂浓度的增加, 基质材料的宽带发射强度逐渐减小, 而  $\text{Sm}^{3+}$  各特征发射的强度逐渐增强. 当稀土离子  $\text{Sm}^{3+}$  的浓度较低时, 基质与  $\text{Sm}^{3+}$  同时发光, 体系发出强烈的白光; 当浓度较高时, 主要以  $\text{Sm}^{3+}$  的特征发射为主, 体系发出红光. 对荧光材料的色坐标进行测量, 并与现在商用的 LED 红色荧光材料  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:5\%\text{Eu}^{3+}$  进行比较, 结果表明, 本实验合成的高浓度的荧光材料色度不好不能作为 UV-LED 用红色荧光材料, 但是低浓度的荧光材料  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:1\%\text{Sm}^{3+}$  可以作为一种新型的 UV-LED 用单一白色荧光材料.

## 参考文献

- [1] Yukio N, Isamu N, Kunihiro I, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41** (4A): 371–373.
- [2] Nakamura S. *Solid State Commun.*, 1997, **102** (2-3): 237–248.
- [3] Schlotter P, Baur J, Hielscher Ch, et al. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, **59** (1): 390–394.
- [4] Toshio N, Tomoyuki B, Naoki K. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82** (22): 3817–3819.
- [5] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. *Science*, 1998, **279** (6): 837–839.
- [6] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, et al. *J. Mol. Struct.*, 1998, **470** (1-2): 229–235.
- [7] Sankar R, Subba Rao G V. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (7): 2773–2779.
- [8] 高峰, 陈震. 稀有金属快报, 2005, **24** (12): 23–26.
- [9] Takayuki Hirai, Yusuke Kawamura. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (34): 12763–12769.
- [10] Jiang Y D, Zhang F, Christopher J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** (12): 1677–1679.
- [11] Serra O A, Severino V P, Galefi P S, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **323-324** (supp): 667–669.
- [12] Tang Y X, Guo H P, Qin Q Z. *Solid State Commun.*, 2002, **121** (6-7): 351–356.
- [13] 翟永清, 周雪玲, 回学庄, 等. 化工新型材料, 2005, **33** (12): 33–35.
- [14] 彭夷安, 林建华, 郭凤瑜. 光谱学与光谱分析, 1996, **16** (2): 9–14.
- [15] 张国春, 傅佩珍, 王国富, 等. 发光学报, 2001, **22** (3): 237–242.
- [16] Van Pieterse L, Soverna S, Meijerink A. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147** (12): 4688–4691.