

# 白光 LED 用 $\text{Ba}_2\text{LaF}_7: \text{Pr}^{3+}$ 微晶玻璃的发光性能研究

张志雄, 欧阳绍业, 张约品, 夏海平

(宁波大学 光电子功能材料实验室, 宁波 315211)

**摘 要:** 采用高温熔制法制备得到  $50\text{SiO}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$  基质玻璃, 玻璃样品分别经  $640^\circ\text{C}$ 、 $660^\circ\text{C}$  和  $690^\circ\text{C}$  热处理后, 成功获得透明  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7: \text{Pr}^{3+}$  微晶玻璃且维持着较高的透明度。用 XRD 和 TEM 分析热处理前后样品的相变和结构变化, 并研究了热处理前后样品的光谱特性。结果表明: 玻璃经热处理后生成了  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶颗粒; 热处理前后样品光谱特性的变化表明: 热处理后掺杂的  $\text{Pr}^{3+}$  离子逐渐进入到  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  晶格位; 在波长  $443\text{ nm}$  的激发下,  $660^\circ\text{C}$  热处理过的样品实现了白光输出, 对应的三色坐标为  $(0.323, 0.343)$ 。

**关 键 词:**  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7: \text{Pr}^{3+}$ ; 微晶玻璃; 发光性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Enhanced Luminescent Properties of $\text{Pr}^{3+}$ Doped $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$ Glass Ceramics for White Light-emitting Diodes

ZHANG Zhi-Xiong, OUYANG Shao-Ye, ZHANG Yue-Pin, XIA Hai-Ping

(Key Laboratory of Photo-Electronic Material, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:**  $\text{Pr}^{3+}$ -activated  $50\text{SiO}_2\text{-}10\text{AlF}_3\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3$  glass were synthesized by a conventional melting technique, and then annealed at  $640^\circ\text{C}$ ,  $660^\circ\text{C}$  and  $690^\circ\text{C}$ , respectively. Transparent  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7: \text{Pr}^{3+}$  glass ceramics were successfully prepared and the transparency still remained at a high level. X-ray diffraction and transmission electron microscope were used to monitor the evolution and microstructural changes after the glass specimens were annealed at temperature increasing from  $640^\circ\text{C}$  to  $690^\circ\text{C}$ . The spectral properties of glass and glass ceramics were also investigated. Results show that  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  nanocrystals were precipitated in the heat-treated glasses and the measured luminescent properties indicate that  $\text{Pr}^{3+}$  ions are gradually incorporated into the precipitated  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  crystalline phase. Under  $443\text{ nm}$  excitation, the Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) chromaticity coordinates for the glass ceramics heated at  $660^\circ\text{C}$ , were estimated to be  $(0.323, 0.343)$  and exactly located in the region of white light. Current findings reveal a fact that the prepared materials have potential as replacements of commonly employed phosphors applying in white light-emitting diodes.

**Key words:**  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7: \text{Pr}^{3+}$ ; glass ceramics; luminescent properties

现今, 白光 LED 已经得到越来越多研究人员的关注。相较于传统意义上的白炽灯和荧光灯, 白光 LED, 作为第四代照明光源, 具备节能、稳定、高效率及出色光输出等特性<sup>[1]</sup>。目前市面上最常见

的白光 LED 是通过蓝光 LED 芯片和  $\text{YAG: Ce}^{3+}$  黄色荧光粉材料实现白光输出的。但由于荧光粉中红色和蓝绿光成分的缺失, 在实际应用中这种类型的白光 LED 的显色性能偏弱。另外, 以近紫外光

收稿日期: 2016-03-30; 收到修改稿日期: 2016-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(61275180, 51472125)

National Natural Science Foundation of China (61275180, 51472125)

作者简介: 张志雄(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: yangtingting990622@163.com

通讯作者: 张约品, 教授. E-mail: zhangyuepin@nbu.edu.cn

(350~410 nm)激发三基色荧光粉或是蓝光 LED(激发波长为 450~470 nm)与红色(绿色)荧光粉的结合来实现白光 LED 应用也达到了一定的预期效果<sup>[2-3]</sup>, 然而, 荧光粉与 LED 封装材料的界面间强烈的光散射效应都造成光输出损耗<sup>[4]</sup>。近些年, 很多关于新型荧光粉的制备的报道, 如以氧化物或是氮化物为基体的荧光粉, 但由于荧光粉制备工艺和条件的限制, 研究成果始终没有大的突破。值得注意的是, 微晶玻璃能给所掺杂稀土离子提供良好的环境条件, 实现更高的荧光效率<sup>[5-11]</sup>, 并以蚀刻组装的方式实现器件的封装, 保证了材料的物化稳定性。目前, 利用稀土离子掺杂微晶玻璃材料取代三基色荧光粉实现白光 LED 应用正受到更多人的重视。

$\text{Pr}^{3+}$  离子以其多样化的能级结构拥有着非常宽的发射光波带, 特别是对应  $^2\text{D}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$  和  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁的红光输出<sup>[12]</sup>, 因此经常用作红色荧光粉掺杂离子被应用到白光 LED。同时,  $\text{Pr}^{3+}$  离子的原子半径(0.182 nm)接近  $\text{La}^{3+}$  离子的原子半径(0.187 nm), 比较容易进入  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶结构。本工作研究了  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$ :  $\text{Pr}^{3+}$  微晶玻璃的制备及光谱特性, 并分析了其在白光 LED 方向的应用可能性。

## 1 实验方法

实验的玻璃组分为  $50\text{SiO}_2$ - $10\text{AlF}_3$ - $5\text{TiO}_2$ - $30\text{BaF}_2$ - $4\text{LaF}_3$ - $\text{Pr}_2\text{O}_3$ (mol%), 所使用原料均达到分析纯水平。首先, 将  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$  以及  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  各原料粉末均匀地混合在小型的刚玉坩埚之中, 熔化温度为  $1450^\circ\text{C}$ , 保温 1~2 h 将玻璃熔体倒入铸铁模内。然后置于马弗炉中进行退火, 在  $590^\circ\text{C}$  保温 2 h 后, 以  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率降温至  $50^\circ\text{C}$ , 关闭马弗炉电源自动降温至室温, 取出玻璃, 编号 PG。为了得到  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶玻璃, 玻璃样品 PG 分别在  $640^\circ\text{C}$ 、 $660^\circ\text{C}$  和  $690^\circ\text{C}$  的温度环境下进行 2 h 的热处理, 得到编号为 GC640、GC660、GC690 的  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶玻璃样品。最后, 对制备的玻璃/微晶玻璃样品进行打磨抛光等工艺处理并切割成尺寸为  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  的样品, 以便进行发光性能测试。

通过差示扫描量热法(DSC)测量样品的热学性能, 采用美国 TA 仪器公司的 Q2000 型差示扫描量热仪(DSC), 升温速率为  $10\text{ K}/\text{min}$ 。从 DSC 曲线得到样品的玻璃转化温度和晶化温度, 根据对应值判断样品的热稳定性。使用 XD-98X 衍射仪测量样品的 X 射线衍射(XRD)曲线, 扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。使用 JEOL2100 显微镜在加速电压为  $200\text{ kV}$

下观察样品的透射电镜(TEM)形貌。采用日本 Perkin-Elmer Lambda35 光谱仪测定样品的紫外-可见光透射光谱; 采用日本 Hitachi F-4500 型荧光分光光谱仪测定样品得激发光谱和发射光谱。上述所有的测量均在室温环境下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 差示扫描量热分析(DSC)

为了能获得透明的微晶玻璃, 避免晶粒的过分粗化或析晶程度的差异, 在晶化处理时, 需选取合适的晶化温度、保温时间及控制均匀的温度场。图 1 给出了原始玻璃从  $580^\circ\text{C}$  到  $820^\circ\text{C}$  的 DSC 曲线, 其玻璃转变温度  $T_g$  为  $590^\circ\text{C}$ , 析晶起始温度  $T_x$  为  $670^\circ\text{C}$ 。选取析晶起始温度附近三个温度( $640^\circ\text{C}$ 、 $660^\circ\text{C}$ 、 $690^\circ\text{C}$ )进行热处理, 保温 2 h, 以确定最佳微晶化温度。

### 2.2 X 射线衍射分析(XRD)

图 2 给出了玻璃样品 PG 及热处理样品对应的 XRD 图谱, 并给出了  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  晶相的标准衍射峰卡片(PDF 48-0099)。PG 样品的衍射谱有一条宽波带和一些稀疏的驼峰, 显示出其非晶相态的物质特征。GC640、GC660 和 GC690 三个样品的衍射峰则与  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  相标准衍射峰的完美匹配。随着热处理温度的升高, 样品的衍射峰越尖锐, 这说明在基质玻璃内部中不断形成  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶相。利用谢乐公式, 基于各样品衍射峰宽度来估算出内部微晶颗粒的平均尺寸大小  $D$ 。

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

其中常数  $K$  的值为 0.90,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $\beta$  为

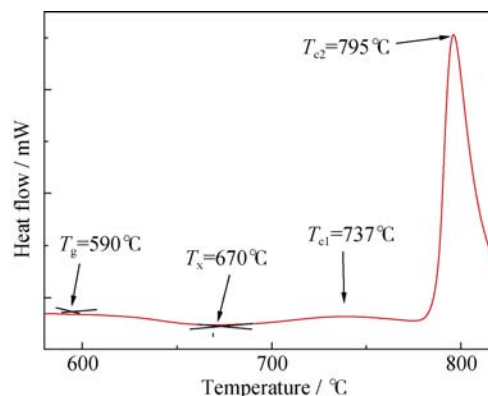


图 1 组分为  $50\text{SiO}_2$ - $10\text{AlF}_3$ - $5\text{TiO}_2$ - $30\text{BaF}_2$ - $4\text{LaF}_3$ - $\text{Pr}_2\text{O}_3$ (mol%) 的样品 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of as-prepared  $50\text{SiO}_2$ - $10\text{AlF}_3$ - $5\text{TiO}_2$ - $30\text{BaF}_2$ - $4\text{LaF}_3$ - $\text{Pr}_2\text{O}_3$ (mol%)

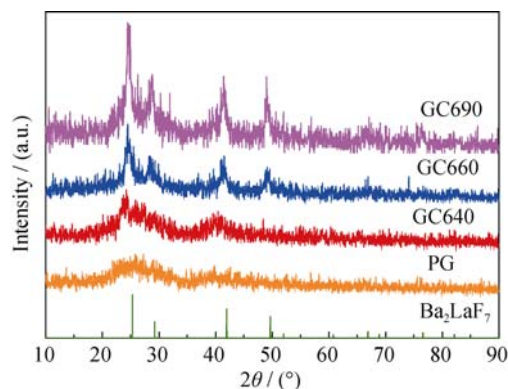


图 2 玻璃和微晶玻璃样品的 XRD 图谱以及  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  相标准卡片

Fig. 2 XRD patterns of samples PG, GC640, GC660, GC690 and the standard line graphs of  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  crystal (48-0099)

各衍射峰对应的半高宽,  $\theta$  为衍射峰对应的衍射角度。根据衍射峰数  $N$  分别计算出  $D_1, D_2, D_3, \dots, D_N$ , 最终求得平均值  $D_{\text{average}}$  即可作为相应样品中微晶颗粒的尺寸大小值。经估算得到 GC660 样品中  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶颗粒的大小为 17.2 nm。

### 2.3 紫外-可见透射光谱

图 3 示出了  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂玻璃以及微晶玻璃样品在紫外-可见光区域(300~800 nm)的透射光谱。整体来看, 微晶样品的透过率相较玻璃样品虽然存在着不同程度的下降, 但依然保持在一个高透过率水平。良好的透过性能将极大地保证样品对光的吸收, 从而实现发光效率的增强。另外, 样品的透射光谱出现了四处特征吸收峰, 对应的是  $\text{Pr}^{3+}$  离子由基态  $^3\text{H}_4$  分别到激发态  $^3\text{P}_2, ^3\text{P}_1, ^3\text{P}_1$  以及  $^1\text{D}_2$  的电子跃迁。

### 2.4 透射电子显微镜(TEM)分析

图 4(a)、(b)、(c)分别显示了样品 GC640、GC660 及 GC690 的 TEM 图像, 图 4(d)则为样品 GC660 对应的选区电子衍射图像(SAED)。各图像中均匀分布

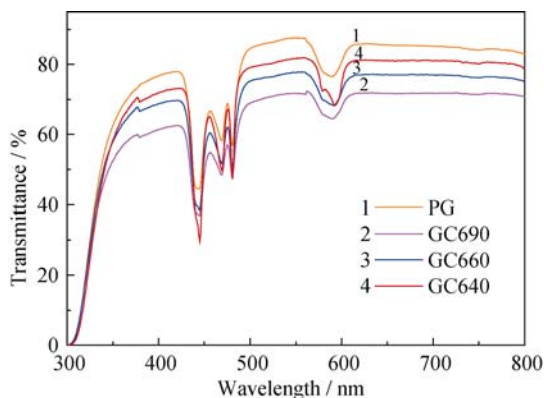


图 3 玻璃以及微晶玻璃样品的透射光谱

Fig. 3 Transmission spectra of samples PG, GC640, GC660 and GC690

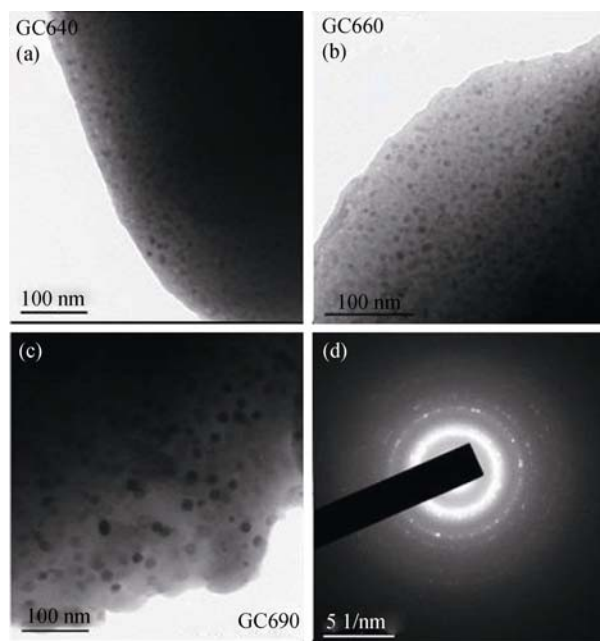


图 4 样品的 TEM 照片以及 SAED 图像

Fig. 4 TEM image of GC660 and the corresponding SAED patterns

的黑色圆点即是玻璃内部沉淀的  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶颗粒, 随着热处理温度的升高, 基质玻璃内晶粒大小亦随之变大, 经粗略计算得到样品 GC640、GC660、GC690 中颗粒尺寸大小为 15.3、18.0 和 19.1 nm, 样品 GC660 的颗粒大小与利用谢乐公式计算得到的 17.2 nm 大致匹配。另外, 样品 GC660 的 SAED 图像直观地显示了样品多晶衍射的特征, 进一步验证了  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶的存在。

### 2.5 激发-发射光谱分析

图 5 显示了玻璃样品和微晶玻璃样品的激发光谱, 所监测光输出为  $\text{Pr}^{3+}$  离子对应激发态  $^1\text{D}_2$  到基态  $^3\text{H}_4$  的电子跃迁(605 nm)。很明显地, 微晶玻璃样品的激发谱强度整体比较接近, 但都远高于玻璃样品

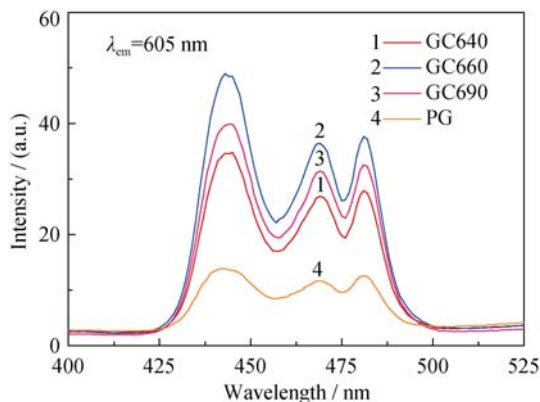


图 5 玻璃及微晶玻璃样品的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectra of samples PG, GC640, GC660 and GC690



品, 说明晶态环境下离子的能量传递得到了加强。在激发光谱中, 位于 443、468、481 nm 三处的激发峰归属于  $\text{Pr}^{3+}$  离子的特征激发, 各自对应的是  $\text{Pr}^{3+}$  离子基态  $^3\text{H}_4$  到激发态  $^3\text{P}_2$ 、 $^3\text{P}_1$ 、 $^1\text{D}_2$  的跃迁。并且各样品在 443 nm 处的激发效果最强, 说明所制备材料的发光效率将在光波长为 443 nm 的激发下达到最大化。该激发波波长与现今商用白光 LED 的蓝光激发波长非常匹配。

图 6 则给出了在 443 nm 波长的激发下, 玻璃样品和微晶玻璃样品的发射光谱。在 450~650 nm 波段, 检测到几个非常显著地特征发射峰。这些位于 483、525、534、605、639 nm 的发射峰归属于  $\text{Pr}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_J(J=0, 1) \rightarrow ^3\text{H}_J(4, 5, 6)$  的跃迁,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  以及  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的电子跃迁。如图 6 可知, 相较基质玻璃样品, 微晶玻璃样品 GC640 和 GC660 的光输出均得到了显著地增强, 特别是对应 483 nm 处的发射光强度在样品经热处理晶化后在整体光输出中占据了绝对优势。经计算, GC660 样品在 483 nm 处的光输出强度已是玻璃样品的 4.5 倍。由图 4 得到, 随着热处理温度从 640℃ 到 660℃ 的升高, 基质玻璃内部的  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶颗粒的尺寸也渐渐增大, 与此同时, 基质玻璃内的  $\text{Pr}^{3+}$  离子也逐渐富集到  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶环境下。通常, 相较玻璃物质, 晶态物质中某种适量的点缺陷会增强发光材料的发光性能, 而氟化物微晶物质  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  更给稀土离子提供了绝佳的低声子能量环境, 这将极大地减少离子间的非辐射跃迁几率, 从而实现微晶玻璃材料发光效率的增强。当热处理温度由 660℃ 上升到 690℃ 的时候, 样品的光输出强度却出现衰减, 降至约为原先的 3/4。尽管微晶颗粒的富集程度加强, 但因其尺寸大小仍远小于人类视觉系统可识别光的波长, 不足以影响到微晶玻璃材料的发光特性。由此可知, GC690 样品发光强度的衰减可能跟  $\text{Pr}^{3+}$  离子的浓度猝灭效应有关。随着热

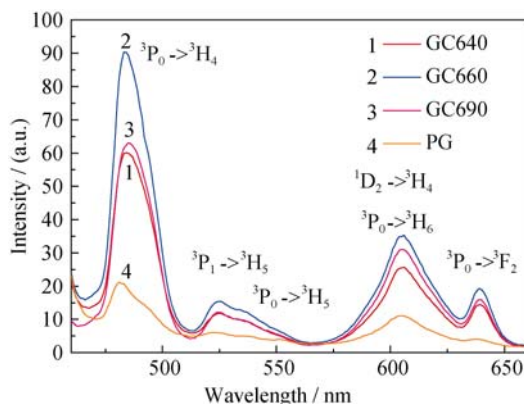


图 6 玻璃及微晶玻璃样品的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of PG, GC640, GC660 and GC690

处理温度的升高, 对应晶相颗粒的尺寸越来越大, 从而会有更多的  $\text{Pr}^{3+}$  离子集聚分散在晶相颗粒当中。当离子间的距离变小, 离子间交叉弛豫的机会也就得到增大, 能级差释放出的能量一部分受到损失则必将削弱材料的发光效率, 正如图 6 中 GC690 样品发射图谱所呈现的。

## 2.6 CIE 色坐标

CIE 色坐标同样是表征材料发光特性的关键因素, 经计算后, 样品 PG、GC660 的色坐标分别位于图 7 中标记 1、2。如 CIE 色度图显示, 样品 PG 和 GC660 的色坐标分别是 (0.362, 0.359) 和 (0.323, 0.343)。在激发波波长 443 nm 的激发下, GC660 样品整体实现了白光输出, 对应的色坐标已经非常接近 NTSC 针对白光制定的标准色坐标值 (0.33, 0.33), 这也说明实验所制备  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂含  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶玻璃材料可以通过结合蓝光输出芯片实现白光发射, 能够替代传统的荧光粉, 在白光 LED 领域发挥一定的作用。

## 3 结论

通过熔融-热处理的方法成功制备出  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂含  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  微晶玻璃材料, 在波长 443 nm 的激发下, 样品分别位于 483、525、534、605、639 nm 的发射峰归属于  $\text{Pr}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_J(J=0, 1) \rightarrow ^3\text{H}_J(J=4, 5, 6)$  的跃迁,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  以及  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的电子跃迁。此外, 经 660℃ 热处理后的微晶玻璃样品对应在 483 nm 处的光输出强度相较基质玻璃实现了大约 4.5 倍的增强。在

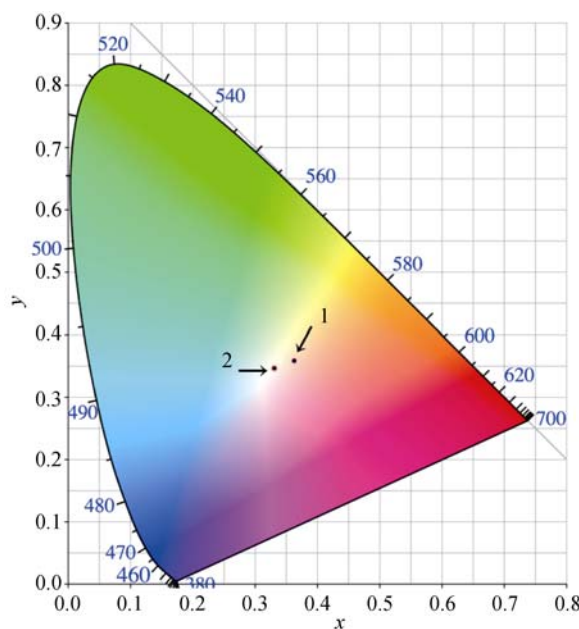


图 7 样品 PG、GC660 色度图(坐标点分别对应 1, 2)

Fig.7 Chromaticity coordinates of samples PG, GC660 under 443 nm excitation (point 1, 2, respectively)

蓝光激发下, 该样品的 CIE 色坐标为(0.323, 0.343), 与标准的白光输出(0.33, 0.33)相近。制备的  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7\text{:Pr}^{3+}$  微晶玻璃材料有望在白光 LED 领域得到应用。

### 参考文献:

- [1] BERGH A, CRAFT G, DUGGAL A, *et al.* The Promise and challenge of solid-state lighting. *Phys. Today*, 2001, **54**(12): 42–47.
- [2] SATO Y, TAKAHASHI N, SATO S. Full-color fluorescent display devices using near-UV light-emitting diode. *Jpn. Appl. Phys., Part 2*, 1996, **35**(7A): L838–L839.
- [3] HUH Y D, SHIM J H, KIM Y, *et al.* Optical properties of three-band white light-emitting diodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(2): H57–H60.
- [4] LUO Q, FAN X, QIAO X, *et al.*  $\text{Eu}^{2+}$ -doped glass ceramics containing  $\text{BaF}_2$  nanocrystals as a potential blue phosphor for UV-LED. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(4): 942–944.
- [5] ZHANG W H, ZHANG Y P, OUYANG S Y Z, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{BaGdF}_5$  glass ceramics a potential blue phosphor for ultra-violet light-emitting diode. *J. Appl. Phys.*, 2015, **117**(2): 023113–1–6.
- [6] ZHANG W H, OUYANG S Y, ZHANG Z X, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped glass ceramics containing  $\text{BaGdF}_5$  nanocrystals under NUV-excitation for W-LEDs. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(10): 14035–14040.
- [7] ZHANG W H, ZHANG Y P, OUYANG S Y, *et al.* Enhanced luminescent properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped glass ceramics- as potential red-orange phosphor for white light-emitting diodes. *Mater. Lett.*, 2015(160): 459–462.
- [8] OUYANG S Y, ZHANG W H, ZHANG Z X, *et al.* Near-white light-emitting  $\text{Dy}^{3+}$ -doped transparent glass ceramics containing  $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$  nanocrystals. *Chin. Opt. Lett.*, 2015, **13**(9): 091601–1–4.
- [9] YANG B, WANG Q, ZHANG W H, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped transparent glass ceramics. *J. Lumin.*, 2015(158): 390–395.
- [10] WANG Q, OUYANG S Y, ZHANG W H, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{BaGdF}_5$  nanocrystals. *J. Rare Earth*, 2015, **8987**(1): 13–19.
- [11] WANG Q, ZHANG W H, OUYANG S Y, *et al.* Luminescent properties of  $\text{Ce}^{3+}$  ion and  $\text{Tb}^{3+}$  ion co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing  $\text{BaGdF}_5$  nanocrystals. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, **411**(1): 35–39.
- [12] MAHLIK S, GRINBERG M, KAMINSKII A A, *et al.* Luminescence of  $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2\text{:Pr}^{3+}$  at ambient and high hydrostatic pressure. *J. Lumin.*, 2009, **129**(10): 1219–1224.