论文

www.scichina.com csb.scichina.com



# 白光LED用LiCaBO3:Ce3+材料发光特性研究

李盼来, 王志军, 杨志平, 郭庆林

河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002

E-mail: lipanlai@sohu.com

2008-11-29 收稿, 2009-01-12 接受

河北省自然科学基金(编号: 2009000209)、河北省科学技术发展基金(编号: 51215103b)和河北大学青年基金(批准号: 2006Q06)资助项目

摘要 采用固相法制备了 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>发光材料. 测得 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料的发射光谱为不对称的单峰宽谱,主峰位于 428 nm 处;监测 428 nm 发射峰时所得材料的激发光谱为主峰位于 364 nm 的宽谱. 通过 Van Uitert 公式证明 Ca 在 LiCaBO<sub>3</sub> 中只存在一种晶体学格位,造成 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料非对称发射的原因是 Ce<sup>3+</sup>离子能级劈裂. 研究了 Ce<sup>3+</sup>浓度对 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料发光强度的影响,结果显示随 Ce<sup>3+</sup>浓度的增大,发光强度呈现先增大后减小的趋势,在 Ce<sup>3+</sup>浓度为 3%(摩尔分数)时到达峰值,根据 Dexter 理论,其浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用. 引入 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>作为电荷补偿剂,发现 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料的发射强度均得到了明显增强. 利用 InGaN 管芯(370 nm)激发 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料,呈现很好的蓝白光发射,测得的色坐标为(x = 0.287, y = 0.290).

关键词 白光 LED LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> 晶体学格位 发光特性

近年来, 白光LED作为新一代节能光源, 引起了 人们的普遍关注[1~5]。目前可实现产业化的是光转换 型白光LED、如日本日亚化学公司用蓝光GaN管芯泵 浦YAG:Ce<sup>3+</sup>黄色荧光粉,研发出了白光LED<sup>16</sup>. 随 着白光LED的发展、白光LED用发光材料成为研究热 点, 其可分为 3 类: 被蓝色GaN管芯激发, 发射黄光 的材料,如 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Eu<sup>2+</sup>材料等[7.8]。被近紫外 (370~410 nm)和紫外InGaN管芯激发,发射红、绿和 蓝光的三基色材料、如CaMoO4: Eu3+和Ba2SiO4: Eu2+ 材料等[9,10];被近紫外光激发,发射白光的单一基质 材料、如Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup>和Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Dv<sup>3+</sup>材料等 [11,12]. 可以看出, 上述研究多采用Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>和Dy<sup>3+</sup>作 为激活剂, 以硅酸盐材料为基质在较高的温度下合 成材料. 相较于硅酸盐, 以硼酸盐为基质制备发光材 料时, 合成温度较低, 同时, 其稳定性也很好, 因此 硼酸盐材料也获得了很大关注. 然而, 以LiCaBO3为 基质、制备发光材料的研究报道还极少[13]。基于此、 本文以Ce<sup>3+</sup>为激活剂、以LiCaBO3为基质、在较低温 度下制备用于白光LED的LiCaBO3: Ce3+蓝色发光材 料、研究其发光特性、研究结果将为白光LED的发展

提供帮助.

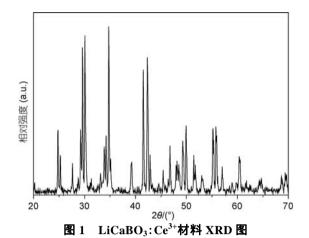
## 1 实验

采用固相法制备 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料. 按所设计的化学计量比称取 CaCO<sub>3</sub>(99.9%), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.9%), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.9%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(99.9%), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(99.9%) 和 CeO<sub>2</sub>(99.9%), 在玛瑙研钵中混合均匀并充分研磨,装入刚玉坩埚,在还原气氛  $5:95(H_2/N_2)$ 中于 700 灼烧 2 h,制得 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料. 掺入 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>以引入电荷补偿剂 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>,研究其对材料发光性能的影响. 采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪(辐射源为 Cu 靶的 K $\alpha$ ,工作条件为 40 kV, 40 mA,  $\lambda$ =1.5406 nm)分析样品的物相组成;岛津 RF-540 荧光分光光度计测量材料的激发与发射光谱;L88C 彩色亮度计测量材料的发光强度; PR1980B 亮度仪测量色坐标(CIE). 所有测量均在室温条件下进行.

## 2 结果与讨论

# 2.1 LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>材料的晶体结构

图 1 为  $LiCaBO_3$ :  $Ce^{3+}$ 材料 X 射线衍射(XRD)图,  $Ce^{3+}$ 摩尔分数为 3%. 对比可知, 其衍射峰数据与文



献[13,14]提供的数据一致,表明合成材料为纯相的 LiCaBO<sub>3</sub> 晶体,属于正交晶系,为Pbca群,其晶格常数为 a=1.3227 nm, b=0.61675 nm, c=0.60620 nm.

# 2.2 LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>材料的激发与发射光谱

图 2 为常温下测得的LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料的激发与发射光谱, Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度为 3% (摩尔分数, 下同). 可以看出,发射光谱为不对称的单峰宽谱,主峰位于428 nm处. 通常,带状荧光光谱的能量分布符合或近似符合高斯分布<sup>[15]</sup>,即各发射峰满足

 $E_{\nu} = E_{\nu 0} \exp[-2.772(\nu - \nu_0)^2/(\Delta \lambda)^2],$  (1) 式中 $\nu$ 为频率,  $\nu_0$  为峰值频率,  $E_{\nu 0}$ 为峰高,  $\Delta \lambda$ 为峰的半峰全宽,  $E_{\nu}$ 为频率为 $\nu$ 时的发光能量. 依据(1)式, 用 Peakfit 软件对发射光谱进行高斯曲线双峰拟合(图 2), 其由两个子发射带组成, 一个子带的峰值波长为 426 nm, 半峰全宽为 46 nm, 对应 5d $\rightarrow$ 2 $F_{5/2}(4f)$ ; 另一个子带的峰值波长为 470 nm, 半峰全宽为 51 nm, 对应 5d $\rightarrow$ 2 $F_{7/2}(4f)$ . 两个子带的能量差约为 2197 cm $^{-1}$ , 与

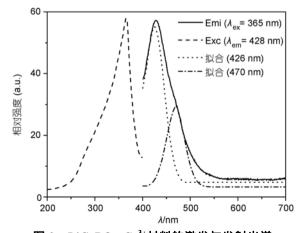


图 2 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料的激发与发射光谱

 $Ce^{3+}$ 的两个基态  $^2F_{5/2}$ 和  $^2F_{7/2}$ 的能级差的理论值(2000 cm $^{-1}$ )相差稍大,原因可能是当  $Ce^{3+}$ 掺杂浓度较大时, $Ce^{3+}$ 取代晶体中的  $Ca^{2+}$ 格位会引起较大的晶格畸变,造成误差较大. 两个子带叠加后,呈现很强的蓝色光发射.

激发光谱由一非对称的单峰宽谱构成,峰值波长为 364 nm. 根据 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料的激发光谱与发射光谱,计算得出两峰值间的 Stokes 位移约为 4108 cm<sup>-1</sup>,表明 LiCaBO<sub>3</sub> 中 Ce<sup>3+</sup>与基质晶格间存在较强的相互作用. 在这种相互作用下,激发到较高 5d 态上的电子,首先无辐射弛豫到最低态的 5d 态,然后跃迁到  $^2F_{5/2}$ 和  $^2F_{7/2}$ 基态产生发光.

# 2.3 Ce<sup>3+</sup>在 LiCaBO<sub>3</sub>中的晶体学格位

实验中发现 LiCaBO<sub>3</sub>基质并不发光,而 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料的发射光谱却为不对称的单峰宽带. 造成不对称发射的原因可能有两种,其一可能是LiCaBO<sub>3</sub>基质中只存在一种Ca格位,但是Ce<sup>3+</sup>离子周围晶场的局部对称性较低,根据Ce<sup>3+</sup>离子能级劈裂与对称性的关系,其离子能级的简并度被解除得较大,因此发射峰劈裂为双峰,二者组合形成非对称的宽峰发射 [16]. 其二可能是在LiCaBO<sub>3</sub> 基质材料晶体结构中存在两种Ca<sup>2+</sup>离子的格位,且Ca<sup>2+</sup>( )和Ca<sup>2+</sup>( )格位数不同,当Ce<sup>3+</sup>替位Ca<sup>2+</sup>时,也相应形成两种格位环境,426 和470 nm的发射应是处于两个不同格位上的Ce<sup>3+</sup>( )和Ce<sup>3+</sup>( )的  $5 d \rightarrow {}^2F_{5/2}(4f)$ 和  ${}^2F_{7/2}(4f)$ 跃迁产生的

下面我们对第二种情况进行讨论. Van Uitert<sup>[17]</sup>给出了Eu<sup>2+</sup>和Ce<sup>3+</sup>在硫化物、氧化物、卤化物及铝酸盐体系中,5d激发态带边位置与配位数的关系,并给出了经验公式:

$$E = Q[1 - (V/4)^{1/V} \times 10^{-(n \cdot ea \cdot r)/8}], \tag{2}$$

式中 E 为 Sd 激发态低能级带边位置(cm<sup>-1</sup>)或  $Ce^{3+}$ 的  $Sd \rightarrow {}^2F_{5/2}(4f)$ 发射峰的位置, Q 为自由离子低 d 带边的能量位置, V 为激活剂离子的化合价, n 为配位数, ea 为形成阴离子的配位原子(团)的电子亲和能(eV), r 为被激活剂离子所取代的阳离子半径(nm).

对于LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>,  $Q = 50000 \text{ cm}^{-1}$ , V = 3, 而 ea 的确定比较复杂. Van Uitert指出,当存在不同的配位离子时,电子亲和能按指数值较小的计算,对于简单化合物,氧的 ea = 1.17 eV; 在铝酸盐  $Y_3Al_5O_{12}$  和  $GaAlO_3$  中,ea为 1.60 eV; 对于中心原子电荷更高的

氧阴离子基团(如BO $_3^{3-}$ , SiO $_4^{4-}$ , PO $_4^{3-}$ 和WO $_4^{2-}$ )来说, *ea* 更高,而且随中心原子电荷的增加而增加. 这里取*ea* 为 2.0 eV, Ca $^{2+}$ 离子半径 $^{r}$ 分别为 0.112 nm和 0.102 nm $^{[17]}$ .

将(2)式取对数,可得n=-8 lg[ $1-E/Q/(V/4)^{1/V}$ ]/( $ea\cdot r$ ),代入相应数据,计算得 $Ce^{3+}$ 替位 $Ca^{2+}$ 时产生的 426 和 470 nm发射对应的配位数分别为 $n=10.37\approx 10$  和  $n=9.76\approx 10$ ,即Li $CaBO_3$  中只存在一种Ca格位,426 nm与 470 nm发射均来自于十配位的 $Ce^{3+}$ 发射.由结构化学可知,在保证正负离子接触的条件下,正离子应与尽可能多的负离子配位,正离子将根据与负离子的半径比来选择配位多面体形式[18]: 当 $r^+/r^-=0.225\sim0.414$  时,正离子将选择四面体配位,n=4; 当 $r^+/r^-=0.414\sim0.732$  时,正离子选择八面体配位,n=6; 当 $r^+/r^-=0.732\sim1$ ,选择立方体配位,n=8(或 9,10).由于 $r_{Ce^{3+}}/r_{O^2}$ -的比值为 0.843,因此十配位对 $Ce^{3+}$ 都是允许的。由此可知,造成Li $CaBO_3$ :  $Ce^{3+}$ 材料非对称发射的原因是 $Ce^{3+}$ 离子能级劈裂.

# 2.4 Ce<sup>3+</sup>浓度对 LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>材料发光强度的影响

在  $0.25\%\sim6\%$ 范围内改变 $Ce^{3+}$ 掺杂浓度,研究了  $LiCaBO_3:Ce^{3+}$ 材料发光强度随 $Ce^{3+}$ 浓度的变化情况,结果如图 3 所示. 可以看出,随着 $Ce^{3+}$ 浓度的增大, $LiCaBO_3:Ce^{3+}$ 材料发光强度先增大后减小,在 $Ce^{3+}$ 摩尔分数为 3%时,发光强度最大,即存在浓度猝灭效应. 根据 $Dexter理论^{[19]}$ ,非导电性无机材料中激活剂离子的浓度猝灭机理属于电多极相互作用,即当激活剂浓度x足够大时,发光强度I与x的关系由公式  $I/x \sim (\beta x^{\theta/3})^{-1}$ 或 $Ig(I/x) = c - (\theta/3) Igx$ 决定,式中 $\beta$ 为常数, $\theta = 6$ ,8,10 分别代表电偶极-偶极、电偶极-四极、

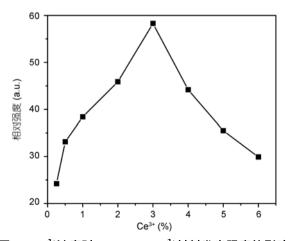
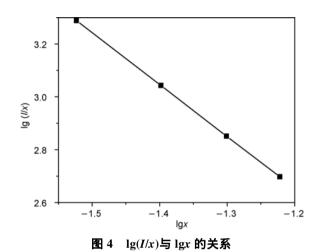


图 3 Ce3+浓度对 LiCaBO3: Ce3+材料发光强度的影响

电四极-四极相互作用. 通过测定  $Ce^{3+}$ 掺杂浓度大于 3%时  $LiCaBO_3: Ce^{3+}$ 材料的发光强度 I,作 lg(I/x)-lgx 关系曲线,如图 4 所示. 由图中直线的斜率可求得  $\theta=5.9\approx6$ ,说明  $Ce^{3+}$ 发射的自身浓度猝灭机理为电偶极- 偶极相互作用.



2.5 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>对 LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>材料发射光谱的 影响

在 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料中, Ce<sup>3+</sup>取代基质中的 Ca<sup>2+</sup>, 其电荷价态并不匹配,这可能会对材料的发光性能产生影响,因此,引入 Li<sup>+</sup>作为电荷补偿剂来使电荷匹配,观测 Li<sup>+</sup>对 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料发射强度的影响(图 5),其中 Li<sup>+</sup>掺杂浓度为 0~6%, Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度为 3%.可以看出,随 Li<sup>+</sup>浓度的增大,LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料发射强度先增大、后减小,发射强度最大处对应的 Li<sup>+</sup>浓度为 4%.分析认为,当 Li<sup>+</sup>进入基质晶格后,晶格产生了畸变,使得 Ce<sup>3+</sup>的跃迁发射几率得到提高,材料的发射强度增大.但材料的发射强度并未随 Li<sup>+</sup>的

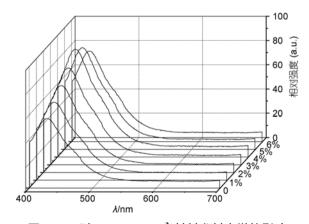


图 5 Li<sup>+</sup>对 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料发射光谱的影响

增大而一直增大,这说明只有部分Li<sup>+</sup>可以作为电荷补偿剂出现,当掺杂量达到或超过Ce<sup>3+</sup>浓度后,多余的电荷将占据Ca<sup>2+</sup>的位置,产生额外的负电荷,造成发射强度下降<sup>[20]</sup>.

进一步引入 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>作为电荷补偿剂来使电荷 匹配, 观测 Na<sup>+</sup>或 K<sup>+</sup>对 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料发射强度 的影响, 发现随着 Na<sup>+</sup>或 K<sup>+</sup>浓度的增大, 其演化趋势 与掺入 Li<sup>+</sup>情况相同, 但发射强度最大处对应的电荷 补偿剂浓度略有不同, 对应 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>时浓度分别为 4%和 3%. 比较三种情况下获得最大发射强度时所对 应的发射光谱(图 6)可以看出, 发射强度略有不同, 以加入 Li<sup>+</sup>情况最为明显, 其原因可能是相较于 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>的离子半径, Li<sup>+</sup>半径最小(0.059 nm), 更容易进入 基质晶格, 产生晶格畸变, 对 Ce<sup>3+</sup>的跃迁发射几率的 提高较明显, 故对材料发射峰强度的提高最大.

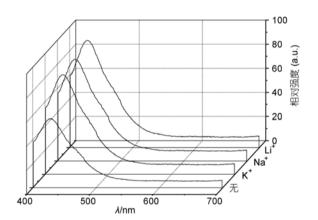


图 6 电荷补偿剂对 LiCaBO3: Ce3+材料发射光谱的影响

# 2.6 InGaN+LiCaBO3:Ce3+的发射光谱

采用 InGaN 管芯(370 nm)激发 LiCaBO3:Ce3+材

料, 其发射光谱如图 7 所示. 由 InGaN 管芯激发下的  $LiCaBO_3$ :  $Ce^{3+}$ 材料的发射光谱可以看出, 其由两个发射峰组成, 其中 370 nm 发射峰源于 InGaN 管芯; 428 nm 发射对应  $LiCaBO_3$ :  $Ce^{3+}$ 材料的主发射峰. 两个发射带组合后呈现一个很好的蓝白光发射, 色坐标为(x=0.287, y=0.290). 因此,  $LiCaBO_3$ :  $Ce^{3+}$ 材料是一种很好的白光 LED 用发光材料.

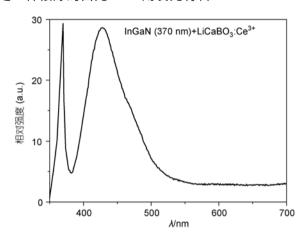


图 7 InGaN+LiCaBO3: Ce<sup>3+</sup>体系的发射光谱

# 3 结论

采用固相法制备了 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料,材料的激发与发射光谱显示,其适于紫外光激发,发射蓝色光. 利用 Van Uitert 公式得出 Ca 在 LiCaBO<sub>3</sub>中只存在一种格位,造成 Ce<sup>3+</sup>呈现非对称发射的原因是 Ce<sup>3+</sup>离子能级劈裂,且 Ce<sup>3+</sup>在 LiCaBO<sub>3</sub>中浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用. 引入电荷补偿剂 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>增强了 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料的发射强度. 利用 InGaN 管芯(370 nm)激发 LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>材料,获得了很好的蓝白光发射,色坐标为(x = 0.287, y = 0.290).

#### 参考文献

- 1 罗昔贤, 曹望和, 孙菲. 硅酸盐基质白光 LED 用宽激发带发光材料研究进展. 科学通报, 2008, 53(9): 1010—1016
- 2 Park J K, Lim M A, Kim C H, et al. White light-emitting diodes of GaN-based Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu and the luminescent properties. Appl Phys Lett, 2003, 82(5): 683—685[doi]
- 3 雷钢铁, 王立铎, 段炼, 等. 高效单发光层有机电致白光器件的制备与分光特性. 科学通报, 2004, 49(19): 1954—1957
- 4 Kim K N, Park J K, Choi K J, et al. Luminescent properties of CaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>: Eu and application in LEDs. Solid-State Lett, 2006, 9(8): G262—G264[doi]
- 5 胡晓云, 樊君, 张德恺, 等. Eu, Dy 共掺 SiO, 单一基质三基色白光发光材料. 科学通报, 2008, 53(20): 2460—2464
- 6 Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 1—24
- 7 李盼来, 杨志平, 王志军, 等. 用于白光 LED 的 Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Eu<sup>2+</sup>材料制备及发光特性研究. 科学通报, 2007, 52(13): 1495—1498
- Park J K, Kim C H, Park S H, et al. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes. Appl Phys Lett, 2004, 84(10): 1647—1649[doi]

- 9 Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q, et al. A novel red phosphor for white light emitting diodes. J Alloys Compd, 2005, 390: 226—229 [doi]
- 10 Lim M I, Park J K, Kim C H, et al. Luminescence characteristics of green light emitting Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor. J Mater Sci Lett, 2003, 22: 1351—1353[doi]
- 11 Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phsae full-color Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> phosphor. Appl Phys Lett, 2004, 84(15): 2931—2933[doi]
- 12 王志军, 李盼来, 王刚, 等. Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup>材料制备及其发光特性. 物理学报, 2008, 57(7): 4575—4579
- Jiang L H, Zhang Y L, Li C Y, et al. Thermoluminescence characteristics of rare-earth-doped LiCaBO<sub>3</sub> phosphor. J Lumin, 2008, 128: 1904—1908[doi]
- 14 Wu L, Chen X L, Li H, et al. Structure determination of a new compound LiCaBO<sub>3</sub>. J Solid State Chem, 2004, 177: 1111—1116[doi]
- 15 黄竹坡, 荆西平, 余红.  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ 离子及  $Ce^{3+}$ - $Tb^{3+}$ 离子对在  $Sr_4Si_3O_8Cl_4$  基质中发光的研究. 高等学校化学学报, 1986, 7(9): 759—764
- 16 裴治武, 苏锵. Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>离子在 M<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3)4</sub>(M=Ca, Sr, Ba)中光谱性质的研究. 发光学报, 1989, 10(3): 213—218
- 17 Van Uitert L G. An empirical relation fitting the position in energy of the lower d-band edge for Eu<sup>2+</sup> or Ce<sup>3+</sup> in various compounds. J Lumin, 1984, 29: 1—9
- 18 李宗和、李奇、王艳、等. 结构化学. 北京: 北京师范大学出版社、1987. 299
- Dexter D L, Schulman J H. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions. J Chem Phys, 1954, 22(5): 1063—1067[doi]
- Sun L D, Qian C, Liao C S, et al. Luminescent properties of Li<sup>+</sup> doped nanosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu. Solid State Commu, 2001, 119: 393—396[doi]

# Luminescent characteristics of LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor for white LED

LI PanLai, WANG ZhiJun, YANG ZhiPing & GUO QingLin

College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

The LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor was synthesized by solid-state reaction method and its luminescent characteristics were investigated. LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> shows one dissymmetrical band at 428 nm, and the excitation spectrum for 428 nm emission has one broad band at 364 nm. The crystallographic sites of Ca<sup>2+</sup> in LiCaBO<sub>3</sub> were researched, and only one Ca site exists in LiCaBO<sub>3</sub> crystal which can be calculated by Van Uitert formula. Therefore the reason that leads to the dissymmetrical emission band of LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor is the energy lip. Effect of Ce<sup>3+</sup> concentration on luminescent intensity of LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor was investigated. The results show that the concentration quenching effect exists, viz. the luminescent intensity firstly increases with increasing Ce<sup>3+</sup> concentration, and then decreases. The Ce<sup>3+</sup> concentration corresponding to the maximal luminescent intensity is 3 mol%, and the concentration quenching mechanisms are the d-d interaction by Dexter theory. Under the condition of doping charge compensation of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>, the emission intensity of LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> was heightened. The relative emission spectrum of the InGaN-based LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> LED was investigated, and the CIE chromaticity of InGaN-based LiCaBO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup> LED is (x = 0.287, y = 0.290).

white LED, LiCaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>, crystallographic sites, luminescent characteristics