

文章编号: 1000-7032(2012)06-0586-05

新型红色荧光粉 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的制备与发光性能

杨志平¹, 宋延春^{1*}, 韩月¹, 赵青¹, 潘飞², 周东站¹

(1. 河北大学物理科学与技术学院, 河北保定 071002;

2. 河北大学电子信息工程学院, 河北保定 071002)

摘要: 采用高温固相法合成了 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 新型红色荧光材料, 并对其发光特性进行了研究。XRD 测量结果表明所制备样品为纯相 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ 晶体。样品的发射光谱由一系列锐谱组成, 分别位于 563 nm ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{5/2}$)、598 nm ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{7/2}$)、607 nm ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{7/2}$) 和 645 nm ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$), 最强发射为 645 nm。样品激发光谱由电荷迁移带 CT 和 Sm^{3+} 离子的特征激发峰组成, 主激发峰位于 284 nm (CT) 和 403 nm ($^6\text{H}_{5/2}\rightarrow^4\text{L}_{13/2}$)。随着 Sm^{3+} 浓度的增大, $\text{Sr}_{2-x}\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 材料的发光强度先增大后减小, 在 $x\geq 2\%$ 时, 发生浓度猝灭现象。根据 Dexter 理论分析其猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。比较了 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 作为电荷补偿剂的作用, 发现均使 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 材料的发射强度得到增强, 但以 Li^+ 补偿效果最为显著。

关键词: 发光; 荧光粉; 钼酸锌锶; 浓度猝灭; 电荷补偿

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123306.0586

Synthesis and Luminescence Properties of A Novel Red $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor

YANG Zhi-ping¹, SONG Yan-chun^{1*}, HAN Yue¹, ZHAO Qing¹, PAN Fei², Zhou Dong-zhan¹

(1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

* Corresponding Author, E-mail: sye0104@126.com

Abstract: A novel red $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor was prepared by solid state reaction method, and its luminescence properties were studied. The X-ray diffraction patterns (XRD) showed that a pure $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ phase phosphor was obtained after sintered at 1 250 °C. The emission spectrum of the $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor was characterized, which peaked at 563, 598, 607, 645 nm, corresponding to the $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{7/2}$ and $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$ transitions of Sm^{3+} , respectively. The strongest one appears at 645 nm. The excitation spectrum consisted of charge transfer band (284 nm) and characteristic transition (403 nm). The concentration quenching could be observed when x was more than 2%, and it was confirmed that the mechanism of concentration quenching was electric dipole-dipole interaction by Dexter theory. Under the condition of doping charge compensation of Li^+ , Na^+ and K^+ , the emission intensity of $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ was improved, and it was found that Li^+ ions gave the best boost. These $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphors may be potentially used as red phosphors for white light-emitting diodes.

Key words: luminescence; phosphor; $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$; concentration quenching; charge compensation

收稿日期: 2012-03-28; 修订日期: 2012-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(50902042); 河北省自然科学基金(F2009000217)资助项目

作者简介: 杨志平(1957-), 男, 河北石家庄人, 研究员, 主要从事发光材料的研究。

E-mail: yangzhiping786@sohu.com, Tel: (0312) 5079423

1 引言

白光 LED 具有体积小、耗电量小、发热量低、寿命长、环保、可平面封装且易开发成轻薄小巧产品等优点,被誉为新一代绿色照明光源^[1]。1996年,日本生产出了第一支以 GaN 蓝光芯片激发 YAG: Ce^{3+} 黄色荧光粉混合成白光的 LED,但其光谱中缺少红光,显色性差,不能很好地满足固体照明光源的要求^[2]。为了满足白光照明高显色指数的要求,人们开发了近紫外(350~410 nm)激发的红、绿、蓝三基色荧光粉^[3]。目前,应用于白光 LED 的各种高亮度色彩均取得了很大进展^[4],其中蓝色和绿色荧光粉的技术较为成熟,而红色荧光粉的研究和应用发展较慢,制约了 LED 的发展。因此,开发可被近紫外光有效激发且性能稳定的红色荧光粉有着重要的意义^[5]。

稀土钨/钼酸盐作为光学材料具有良好的发光性能、稳定性和应用性,是一种很好的发光基质材料^[6]。一些已见诸报道的钼酸盐基红色稀土荧光粉发射强度明显高于硫化物荧光粉的发射强度^[7-8],且具有色纯度高、荧光寿命长的特点^[9]。在稀土离子的选择上, Sm^{3+} 在紫外-近紫外区、蓝光区有密集的激发线(源于 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{L}_{17/2}$, $^4\text{L}_{13/2}$, $^4\text{K}_{11/2}$ 等跃迁),与 LED 芯片的发射光谱相匹配。 Sm^{3+} 掺杂的钼酸盐发光材料很有希望成为白光 LED 用新型红色荧光粉^[10]。

本文合成了 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ 红色发光材料,详细研究了其光谱特性,分析了 Sm^{3+} 浓度对发光性能的影响及浓度猝灭机理,并对电荷补偿的作用进行了探讨。

2 实验

2.1 样品的制备

$\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 样品通过高温固相法合成,所用试剂为 SrCO_3 (A. R.)、 ZnO (A. R.)、 MoO_3 (A. R.) 和高纯的 Sm_2O_3 (99.99%)。电荷补偿剂为 K_2CO_3 (A. R.)、 Na_2CO_3 (A. R.) 和 Li_2CO_3 (A. R.)。根据化学式 $\text{Sr}_{2-x}\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 确定化学计量比,称量后放入玛瑙研钵充分研磨,在 1250 °C 条件下烧结 4 h,冷却后研磨均匀,得到一系列 $\text{Sr}_{2-x}\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 红色发光材料。

2.2 样品的检测

采用日本岛津 XRD6000 型衍射仪测定样品

的粉末衍射图,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406$ nm,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° ,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本 Hitachi F-4600 荧光分光光度计测量材料的激发与发射光谱,激发源为 150 W 氙灯,分辨率为 0.2 nm,扫描范围为 200~700 nm。以上所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 分析

图 1 是 $\text{Sr}_{1.98}\text{ZnMoO}_6:0.02\text{Sm}^{3+}$ 的 X 射线衍射谱(XRD)。通过与标准卡片对比可以看出,样品的 X 射线衍射峰和 JCPDS#74-2474 标准卡片一致,表明制备的材料为纯相 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ 晶体,少量 Sm^{3+} 离子掺入晶格并没有明显改变晶体的结构。因此, $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 仍属于立方晶系,晶格常数为 $a = b = c = 0.7954$ nm。

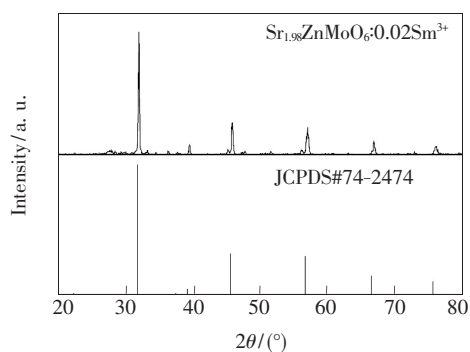


图 1 样品 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$

3.2 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的发射光谱和激发光谱分析

图 2 为 $\text{Sr}_{1.98}\text{ZnMoO}_6:0.02\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱。在 284 nm 和 403 nm 紫外光激发下, $\text{Sr}_{1.98}\text{ZnMoO}_6:0.02\text{Sm}^{3+}$ 的发射光谱由一系列锐峰组成,分别位于 562, 598, 607, 645 nm 处,均属于 Sm^{3+} 离子的 f-f 跃迁,对应于 Sm^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁发射,其中最强烈发射峰位于 645 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$)。文献[4]指出,位于 598 nm 和 607 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) 的发射同时存在磁偶极跃迁和电偶极跃迁,而位于 645 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$) 的发射属于电偶极跃迁。电偶极跃迁容易受晶体场环境影响,在 Sm^{3+} 占据非对称反演中心时,才占据主导成分,所以在不同

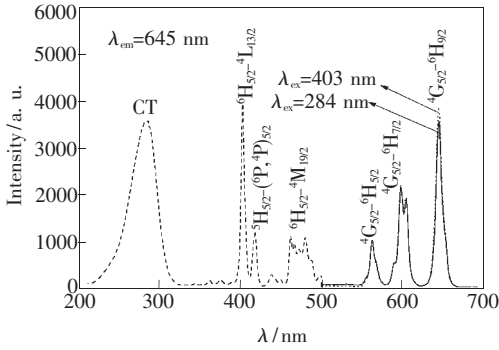


图 2 样品 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的激发和发射光谱

Fig. 2 The excitation and emission spectra of $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor

基质的晶体场环境中 Sm^{3+} 发光性质有所不同。本文中 598 nm 和 645 nm 的电偶极跃迁发射都较强,说明 Sm^{3+} 在 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ 中处于非对称反演中心的位置。在已有的关于 Sm^{3+} 掺杂的发光材料中,主发射峰大都位于 607 nm,表现为橙红光发射。本实验中, $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 主发射峰位于 645 nm,呈现红光发射,说明 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ 是一种有研究价值的基质,此类情况在其他钨/钼酸盐中也曾有报道^[11-12]。

监测 645 nm 发射峰, $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱由 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移带 (220 ~ 320 nm) 和 Sm^{3+} 的特征辐射跃迁 ${}^6\text{H}_{5/2}-{}^4\text{L}_{13/2}$ (403 nm)、 ${}^6\text{H}_{5/2}-({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$ (418 nm) 和 ${}^6\text{H}_{5/2}-{}^4\text{M}_{19/2}$ (462 nm) 构成。主激发峰位于 284 nm 和 403 nm,在紫外-近紫外光激发下,样品可发射较强的红光。因此, $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 有潜力应用于白光 LED 三基色中的红色成分以改善其显色指数。

3.3 掺杂离子浓度对样品发光强度的影响

通常,稀土离子在发光材料中形成发光中心,材料发光强度与激活离子浓度即发光中心数量密切相关。图 3 为 $\text{Sr}_{2-x}\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 的发光强度与 Sm^{3+} 掺杂量 x 的关系图。可以看出,不同 Sm^{3+} 掺杂浓度的样品,在 284 nm 和 403 nm 激发下发射峰强度变化趋势基本一致。在 $x = 0.1\% \sim 16\%$ 范围内,随着 Sm^{3+} 浓度的增大, $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 材料发光强度先增大后减小,在 $x = 2\%$ 时发光强度最高,继续增加 Sm^{3+} 掺杂浓度,出现浓度猝灭现象。

根据 Dexter 的理论^[13],引起无机非导电性光致发光材料浓度猝灭的离子间相互作用属于电多

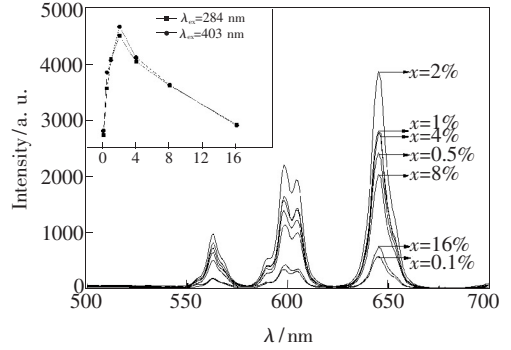


图 3 Sm^{3+} 的掺杂量 x 对样品 $\text{Sr}_{2-x}\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 发光强度的影响

Fig. 3 Effect of x (Sm^{3+}) on luminescence intensity of $\text{Sr}_{2-x}\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ phosphor

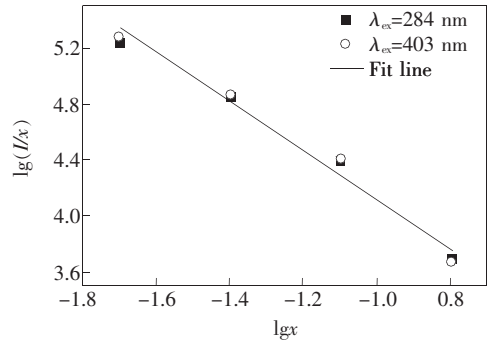


图 4 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ 中 Sm^{3+} 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线

Fig. 4 Correlation between $\lg(I/x)$ and $\lg x$ for the $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:x\text{Sm}^{3+}$ phosphor

极相互作用。在激活剂离子掺杂量较大时,发光强度 I 与 x 之间存在如下关系:

$$I \propto (1 + A) / \gamma [\alpha^{1-s} / 3\Gamma(1 + s/3)] (\alpha \geq 1), \quad (1)$$

其中 $\alpha = x[(1 + A)X_0/\gamma]^{3/s}\Gamma(1 - s/3) \propto x$; A 和 X_0 为常量; γ 为激活剂离子本征跃迁几率^[14]; s 代表电多极相互作用,当 $s = 6, 8, 10$ 时,分别对应电多极相互作用中电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用。分别利用 284 nm 和 403 nm 波长的激发源对测得的 Sm^{3+} 的 645 nm 的发射强度取双对数坐标,得到 $x \geq 0.02$ 时 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系,如图 4 所示。利用 Origin 8.0 软件对猝灭部分进行线性拟合,得到直线的斜率为 $-(s/3) = -1.87$,即 $s = 5.6 \approx 6$,说明 Sm^{3+} 在 645 nm 发射的浓度猝灭机理是电偶极-电偶极相互作用。

3.4 不同电荷补偿剂对样品发光强度的影响

在 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 材料中, Sm^{3+} 取代基质

中的 Sr^{2+} , 由于电荷价态不匹配可能会对合成材料的发光性能产生影响, 因此引入 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 作为电荷补偿剂使电荷匹配。以 403 nm 紫外光为激发光源, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Sm^{3+} 的掺入量均为 2%, 观测加入不同电荷补偿剂后 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 材料发射光谱的变化情况, 结果如图 5 所示。可以看出, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的加入均不同程度提高了 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 的发光强度, 其中以加入 Li^+ 时最为显著, 发射峰强度提高了 66%。分析认为, 在所掺杂的三种电荷补偿剂离子中, Li^+ 半径最小(0.076 nm), 摩尔质量最轻(7 g/mol), 最

容易扩散进入基质晶格, 使晶格的对称性降低, 提高 Sm^{3+} 的跃迁发射几率, 从而使材料的发射光谱强度得到大幅度提高^[15]。

4 结 论

采用高温固相法合成了 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 新型红色荧光粉, 并对其发光性质进行了研究。样品的激发光谱在 220 ~ 320 nm 波段内有较强的电荷迁移带, Sm^{3+} 特征激发谱线分布于 350 ~ 500 nm 之间, 最强激发峰位于 403 nm, 与 UV-LED 管芯匹配。样品的发射光谱由 4 个线状窄峰构成, 峰值分别位于 563 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$)、598 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$)、607 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) 和 645 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$), 最强发射位于 645 nm, 呈现较好的红光发射。随着 Sm^{3+} 浓度的增大, 发光强度呈现先增大后减小的趋势, Sm^{3+} 的最佳掺杂量为 2%。根据 Dexter 理论分析其浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。加入不同电荷补偿剂 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 均能使发光强度得到提高, 尤其以 Li^+ 最佳, 发光强度提高了大约 66%。研究结果表明, $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 有潜力应用于三基色白光 LED 中的红色成分以改善其显色指数。

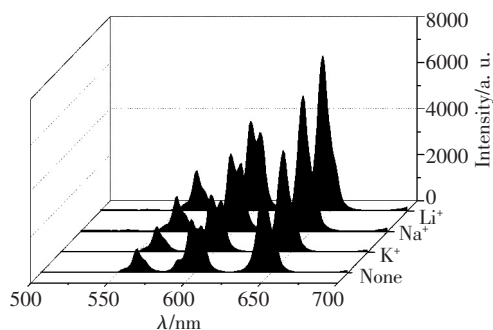


图5 电荷补偿剂对样品 $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ 光谱的影响

Fig. 5 Effect of Li^+ , Na^+ and K^+ on luminescence intensity of $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor.

参 考 文 献:

- [1] Liu Haiyan, Sun Mingsheng, Yang Zhiping, et al. Luminescent properties of Sm^{3+} doped SrIn_2O_4 red emission phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(1):38-41 (in Chinese).
- [2] Li Langkai, Chen Yongjie, Xiao Linjiu, et al. Synthesis and luminescence properties of full-color phosphor $\text{Ba}_3\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ excited by near-UV light [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2010, 39(z1):150-153 (in Chinese).
- [3] Wang Zhijun, Li Panlai, Yang Zhiping, et al. Preparation and luminescent characteristics of $\text{KBaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2011, 26(5):503-507 (in Chinese).
- [4] Lin Xiang, Qiao Xusheng, Fan Xianping. Synthesis and luminescence properties of a novel red $\text{SrMoO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{R}^+$ phosphor [J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13(3):579-583.
- [5] Liu Li, Yuan Ximing, Xie An, et al. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} -activated novel borate-based red emitting phosphors for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):687-692 (in Chinese).
- [6] Geng Xiujian, Tian Yanwen, Chen Yongjie, et al. Hydrothermal synthesis and spectral properties of $\text{MMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):670-674 (in Chinese).
- [7] Yang Yuling, Li Xueming, Feng Wenlin, et al. Co-precipitation synthesis and photoluminescence of $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Lu}_y)\text{MoO}_4:\text{xEu}^{3+}$ red phosphors [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2011, 27(2):276-280 (in Chinese).
- [8] Tang Hongxia, Lv Shuchen. Preparation and luminescent properties of $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for light emitting diode [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2011, 60(3):037805-1-6 (in Chinese).
- [9] Geng Xiujian, Tian Yanwen, Chen Yongjie, et al. Progress in studies on tungstate and molybdate red emitting phosphor

- used for white-LED [J]. *Materials Review* (材料导报), 2010, 24(7):54-57 (in Chinese).
- [10] Li Panlai, Wang Zhijun, Yang Zhiping, *et al.* Emission features of $\text{LiBaBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ red phosphor for white LED [J]. *Mater. Lett.*, 2009, 63(9-10):751-753.
- [11] Cao Shuai, Ma Yongqing, Quan Chunmei, *et al.* Photoluminescence properties of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ and $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 487(1-2):346-350.
- [12] Wang Xiaoxiao, Xian Yulun, Wang Gang, *et al.* Luminescence investigation of Eu^{3+} - Sm^{3+} co-doped $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y(\text{MoO}_4)_3$ phosphors as red phosphors for UV InGaN-based light-emitting diode [J]. *Opt. Mater.*, 2007, 30(4):521-526.
- [13] Dexter D L, Schulman J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6):1063-1070.
- [14] Guan Li, Zuo Jingai, Liu Chong, *et al.* Influence of Tb^{3+} concentration on the luminescent properties of $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):779-783 (in Chinese).
- [15] Ding Hongyan, Sun Jiangting, Liu Wei, *et al.* Effect of Sm^{3+} doping on structural and luminescent properties of $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(5):456-461 (in Chinese).

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862, 84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部