

文章编号: 1000-7032(2013)01-0035-05

白光 LED 用 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的制备与发光性能

杨志平^{1*}, 刘鹏飞¹, 宋延春¹, 韩月¹, 赵引红¹, 吕梁², 潘飞²

(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: 通过高温固相法合成了一系列 $\text{Ba}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉材料。利用 XRD 测量样品的物相, 结果显示样品为纯相 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体。样品的激发光谱由一系列宽谱组成, 峰值分别位于 322, 347, 360, 386, 424, 451 nm。在 347 nm 激发下, 荧光粉在 482 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) 和 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) 处有很强的发射。研究了不同 Dy^{3+} 掺杂浓度对样品发射光谱的影响, 当 Dy^{3+} 摩尔分数 $x = 0.10$ 时出现猝灭现象, 浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。确定了不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 的荧光寿命。 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉发射光谱的色坐标位于白光区域。

关键词: 发光; 荧光粉; 白光; $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20133401.0035

Preparation and Luminescence Properties of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ Phosphor for White LEDs

YANG Zhi-ping^{1*}, LIU Peng-fei¹, SONG Yan-chun¹,
HAN Yue¹, ZHAO Yin-hong¹, LV Liang², PAN Fei²

(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: yzplpf@163.com

Abstract: A series of $\text{Ba}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ phosphors were synthesized by a solid-state reaction method. The phase of the as-prepared samples were measured by X-ray diffraction pattern (XRD), and the results showed that the samples were pure phase. The excitation spectrum includes a series of wide bands and the peaks which locate at 322, 347, 360, 386, 424, 451 nm. The phosphor exhibits intense emission at 482 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) and 575 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) under 347 nm excitation. The effect of the doping concentration of Dy^{3+} was investigated, the concentration quenching occurred when $x = 0.10$ and the mechanism of concentration quenching was dipole-dipole interaction. The decay lifetime of different Dy^{3+} -doped concentrations of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors was confirmed. The chromaticity coordinates of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors were measured, which were in the white region.

Key words: luminescence; phosphor; white-emitting; $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$

收稿日期: 2012-09-24; 修订日期: 2012-11-25

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: yzplpf@163.com

1 引 言

白光 LED 由于能耗低、寿命长、无污染等独特优点而成为普通照明的新光源,具有广阔的应用前景^[1-3]。与双基色、三基色荧光粉体系相比,单一基质白色荧光粉可减少能量损耗,有利于提高发光效率,并且能够避免多基色荧光粉混合物之间存在的颜色再吸收和配比调控等问题^[4-5]。因此,迫切需要研究适用于近紫外激发的单一基质白色荧光粉来改进发光效率和颜色重现性^[6]。

稀土 Dy^{3+} 有两个主要的发射带,分别位于蓝光区域(470 ~ 500 nm)和黄光区域(560 ~ 600 nm),通过调整蓝光和黄光强度比,可以实现白光发射。 Dy^{3+} 激活的发光材料是潜在的单一基质白色荧光粉,在诸多领域具有重要的应用,因此受到人们的广泛关注^[7-9]。稀土发光材料的优点在于其吸收能力强、转换率高且物理化学性质稳定,特别是在可见光区域具有很强的发射能力,稀土磷酸盐是其中的一个重要的研究体系并已经应用于照明工业^[10]。近期,以磷酸盐为基质的荧光粉材料得到了较多报道,如 $NaMg_4(PO_4)_3$ ^[11]、 $LiSrPO_4$ ^[12]、 $Ca_{10}Li(PO_4)_7$ ^[13] 等,但以 $Ba_3La(PO_4)_3$ 为基质, Dy^{3+} 作为激活剂的发光材料尚未见报道。

本文采用高温固相法合成了 $Ba_3La(PO_4)_3:Dy^{3+}$ 荧光粉材料,讨论了不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的发光特性,研究了其衰减时间和浓度猝灭机理。结果表明, $Ba_3La(PO_4)_3:Dy^{3+}$ 白色荧光粉是一种具有潜在应用价值的发光材料。

2 实 验

2.1 样品的制备

采用高温固相法合成了一系列 $Ba_3La_{1-x}(PO_4)_3:xDy^{3+}$ 荧光粉材料,实验所用试剂为分析纯 $BaCO_3$ 、 La_2O_3 、 $NH_4H_2PO_4$ 以及高纯 Dy_2O_3 (99.99%)。按照化学式 $Ba_3La_{1-x}(PO_4)_3:xDy^{3+}$ 计算各种试剂化学计量比,称取后放入玛瑙研钵中研磨混合均匀,尔后置于坩埚内于 600 °C 预烧 2 h,待自然冷却至室温后再进行充分研磨,最后将粉体在 1 250 °C 下焙烧 5 h,即得到 Dy^{3+} 掺杂的 $Ba_3La(PO_4)_3$ 系列样品。

2.2 样品的检测

在室温环境下,采用日本岛津 XRD6000 型 X 射线衍射仪对粉末样品进行扫描分析(扫描范围

20° ~ 90°),辐射源为 Cu 靶 $K\alpha_1$ ($\lambda = 0.154\ 06$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。采用 Nd:YAG 激光器泵浦染料激光器、ANDOR 光谱仪 (SR-5001) 和美国 Tektronix 示波器 (4104B) 测量时间分辨光谱。

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 分析

图 1 是样品 $Ba_3La_{1-x}(PO_4)_3:xDy^{3+}$ 的 XRD 图谱。将样品衍射图谱与标准卡片对比,发现衍射峰数据与 PDF#85-2448 卡片数据基本一致,没有明显的杂峰出现,表明在当前的合成条件下能够得到 $Ba_3La(PO_4)_3$ 晶体结构,少量 Dy^{3+} 取代 La^{3+} 进入基质的晶格并没有明显改变 $Ba_3La(PO_4)_3$ 的晶体结构。

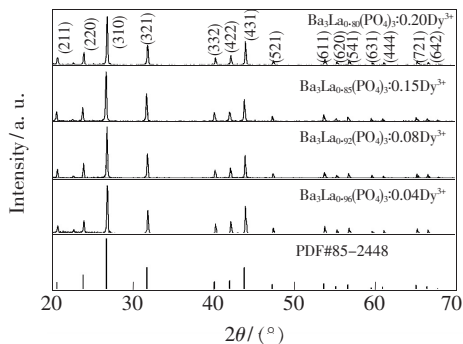


图 1 $Ba_3La_{1-x}(PO_4)_3:xDy^{3+}$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of $Ba_3La_{1-x}(PO_4)_3:xDy^{3+}$

3.2 $Ba_3La(PO_4)_3:Dy^{3+}$ 的发光特性

3.2.1 $Ba_3La_{1-x}(PO_4)_3:xDy^{3+}$ 的激发和发射光谱

图 2 是监测 575 nm 的 $Ba_3La_{0.92}(PO_4)_3:0.08Dy^{3+}$ 的激发光谱。激发光谱分布在 300 ~ 470 nm 范围内,来源于 Dy^{3+} 的基态 $^6H_{15/2}$ 向激发态 $4F_9$ 的

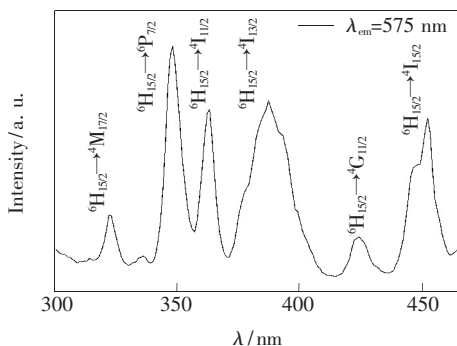


图 2 $Ba_3La_{0.92}(PO_4)_3:0.08Dy^{3+}$ 的激发光谱

Fig. 2 Excitation spectrum of $Ba_3La_{0.92}(PO_4)_3:0.08Dy^{3+}$

能级跃迁。激发光谱峰值分别位于 322 nm (⁶H_{15/2}→⁴M_{17/2})、347 nm (⁶H_{15/2}→⁶P_{7/2})、360 nm (⁶H_{15/2}→⁴I_{11/2})、386 nm (⁶H_{15/2}→⁴I_{13/2})、424 nm (⁶H_{15/2}→⁴G_{11/2}) 和 451 nm (⁶H_{15/2}→⁴I_{15/2})。

3.2.2 Ba₃La_{1-x}(PO₄)₃:xDy³⁺ 发光强度随 Dy³⁺ 浓度的变化

观察图 2 可知, Ba₃La(PO₄)₃:Dy³⁺ 荧光粉既可以被近紫外光激发, 又可以被蓝光有效激发。在所有的激发带中, 347 nm 处的强度最大, 因此采用 347 nm 光对样品进行激发。图 3 为不同 Dy³⁺ 掺杂浓度样品的发射光谱, 图中右上角插图为不同 Dy³⁺ 掺杂浓度下的 575 nm 处发光强度的变化曲线。发射光谱主要由两个强带组成, 中心分别位于 482 nm 和 575 nm, 分别对应⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}能级跃迁。随着 Dy³⁺ 掺杂浓度的增加, 发光强度首先增大, 在 Dy³⁺ 摩尔分数达到 0.10 时发射强度最大, 然后由于浓度猝灭, 发光强度逐渐减小。此外, 不同 Dy³⁺ 掺杂浓度下发射峰位置并没有发生变化。当 Dy³⁺ 位于高对称点时, 磁偶极跃迁⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 占主导地位; 反之当 Dy³⁺ 位于低对称点时, 电偶极跃迁⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 更强^[14]。在本文中, 位于 575 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}) 的黄光发射要强于 482 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}) 的蓝光发射, 表明在 Ba₃La(PO₄)₃ 基质中, Dy³⁺ 占据的是低对称点。

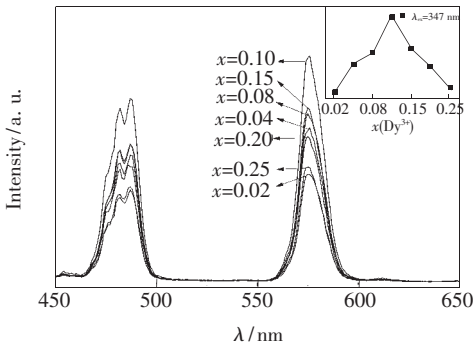


图 3 不同 Dy³⁺ 摩尔分数的样品的发射光谱, 右上角插图为不同 Dy³⁺ 摩尔分数的 575 nm 发光强度。

Fig. 3 Emission spectra of samples with different mole fractions of Dy³⁺. The top right inset shows the emission intensities at 575 nm as a function of Dy³⁺ doping mole fractions.

3.2.3 Ba₃La_{1-x}(PO₄)₃:xDy³⁺ 的浓度猝灭机理及衰减时间

根据 Dexter 的理论, 引起无机非导电性光致

发光材料浓度猝灭的原因是离子间的电多极相互作用^[15]。在激活剂离子掺杂量较大时, 发光强度 *I* 与激活剂摩尔分数 *x* 之间存在如下关系^[16-17]:

$$I/x = K[1 + \beta(x)^{Q/3}]^{-1}, \quad (1)$$

其中, *K* 和 β 为常量, *Q* = 6, 8, 10 分别对应电多极相互作用中的电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用。对式(1)左右两边取对数, 得到 $\lg(I/x) = c - (Q/3)\lg x$, 利用 347 nm 的激发源, 测得 $x \geq 0.10$ 时的 575 nm 处的发射强度, 作出 $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 的关系图。利用 Origin 8.5 软件进行线性拟合, 如图 4 所示, 得到直线的斜率为 $-(Q/3) = -1.96$, 即 $Q = 5.9 \approx 6$, 说明 Ba₃La(PO₄)₃:Dy³⁺ 浓度猝灭机理是电偶极-电偶极相互作用。

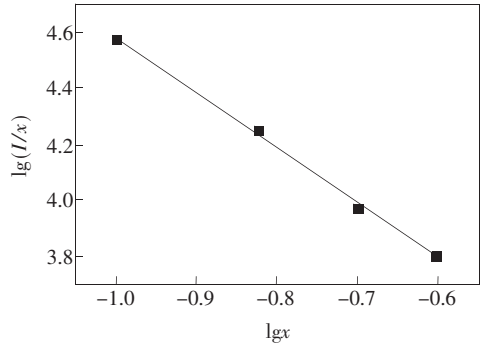


图 4 Ba₃La_{1-x}(PO₄)₃:xDy³⁺ 中 Dy³⁺ 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线

Fig. 4 Correlation between $\lg(I/x)$ and $\lg x$ for the Ba₃La_{1-x}(PO₄)₃:xDy³⁺ phosphor

在 347 nm 激发、监测 575 nm 的条件下, 测量 Ba₃La_{1-x}(PO₄)₃:xDy³⁺ 系列样品的衰减曲线, 如图 5 所示。衰减曲线与单指数函数 $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ 符合得很好, *I*₀ 是 *t* = 0 时的荧光强度, τ 是荧光寿命。x = 0.04, 0.08, 0.10, 0.15

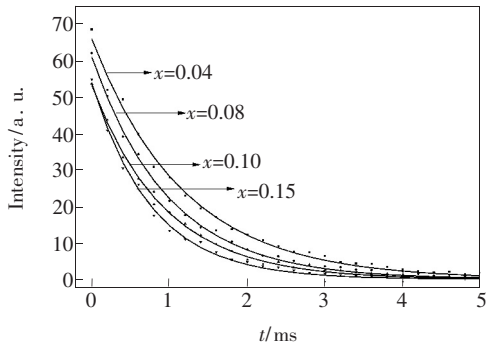


图 5 Ba₃La(PO₄)₃:Dy³⁺ 发射的衰减曲线

Fig. 5 Decay curve of Ba₃La(PO₄)₃:Dy³⁺ emission

对应的荧光寿命分别为 0.881, 0.804, 0.733, 0.680 ms。随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加, 荧光寿命逐渐减小。

3.2.4 $\text{Ba}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 的色参数

荧光粉的色坐标及色温是白光 LED 应用中的重要参数。利用 CIE 1931 色坐标软件计算不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的

表 1 $\text{Ba}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的色参数

Table 1 Color parameters of $\text{Ba}_3\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ phosphors

Dy^{3+} 摩尔分数	x	y	相关色温/K
0.02	0.332 6	0.357 4	3 803
0.04	0.342 1	0.370 6	3 766
0.08	0.339 4	0.367 4	3 754
0.10	0.343 3	0.372 8	3 828
0.15	0.343 7	0.373 2	3 917
0.20	0.338 9	0.367 7	3 975

色坐标及色温。表 1 给出了 Dy^{3+} 摩尔分数从 0.02 ~ 0.20 对应的色坐标及色温值。发现样品的发光属于暖白光, 并且通过改变 Dy^{3+} 的掺杂浓度可以调节荧光粉的色坐标。

4 结 论

采用高温固相法合成了单一基质白色荧光粉 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$, 并对其发光特性、浓度猝灭机理、衰减寿命和色参数进行了分析讨论。研究结果表明, $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 可以被 300 ~ 400 nm 的近紫外光有效激发, 发射主峰位于 482 nm 和 575 nm。当 Dy^{3+} 摩尔分数为 0.10 时, $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 的发光发生浓度猝灭现象。衰减曲线符合单指数函数分布, 衰减寿命在 0.75 ms 左右。 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的发光位于白光区域, 是潜在的白光 LED 用荧光粉材料。

参 考 文 献:

- [1] Liu H Y, Sun M S, Yang Z P, *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 X, Guan L, Sun M S, *et al.* Luminescent properties of Dy^{3+} doped SrMoO_4 phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(5):1022-1026.
- [3] Pan Z F, Liu S, Zhu C J, *et al.* Preparation and luminescence of single-host white-light-emitting $\text{BaSrMg}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for ultraviolet LEDs [J]. *Spectrosc. Spectr. Anal.* (光谱学与光谱分析), 2011, 31(11):2910-2913 (in Chinese).
- [4] Kuang J Y, Liu Y L. White-emitting long-lasting phosphor $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ [J]. *Chem. Lett.*, 2005, 34(4):598-599.
- [5] Shi Q, Zhang J Y, Zhang B Y. Progress on single-host phosphor used for white LED [J]. *Mater. Rev.* (材料导报), 2011, 25(11):53-57 (in Chinese).
- [6] Nagpure I M, Pawade V B, Dhoble S J. Combustion synthesis of $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)\text{F}:\text{Dy}^{3+}$ white light emitting phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2010, 25(1):9-13.
- [7] Gao D J, Li Y, Lai X, *et al.* Fabrication and luminescence properties of Dy^{3+} doped CaMoO_4 powders [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 126(1/2):391-397.
- [8] Yang Z P, Ma X, Zhao P P, *et al.* Preparation and luminescence characteristics of $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2010, 59(8):5387-5391 (in Chinese).
- [9] Zhang L H, Zhong H Y, Li X P, *et al.* Solid state reaction synthesis and luminescence properties of Dy^{3+} -doped $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ phosphor [J]. *Physica B*, 2012, 407(1):68-72.
- [10] Yang H M, Ou Y J, Shi R R, *et al.* Research progress of rare earth activated luminescent materials [J]. *Mater. Rev.* (材料导报), 2005, 19(6):1-3 (in Chinese).
- [11] Lan L J, Feng H M, Tang Y, *et al.* Novel blue-emitting phosphor $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ with energy transfer [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 34(1):175-178.
- [12] Sun J Y, Zhang X Y, Xia Z G, *et al.* Synthesis and luminescence properties of novel $\text{LiSrPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphor [J]. *Mater. Res. Bul.*, 2011, 46(11):2179-2182.
- [13] Song E H, Zhao W R, Zhou G X, *et al.* Luminescence properties of red phosphors $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J. Rare Earths*, 2011, 29(5):440-443.

- [14] You P L, Yin G F, Chen X C, *et al.* Luminescence properties of Dy^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ for NUV-excited white LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(11):1808-1812.
- [15] Dexter D L, Schulman J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6):1063-1070.
- [16] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5):836-850.
- [17] Wang Q Z, Tian J, Yang X H, *et al.* Luminescence and energy transmission of Tb^{3+} , Dy^{3+} activated LaBO_3 [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 1995, 16(1):57-62 (in Chinese).

《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行人,邮发代号:国内12-140,国外BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★荷兰 Scopus 数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址:<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgxcn@126.com

联系电话:(0431)86176852; (0431)84627061 **传 真:**(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路3888号(130033)