

文章编号: 1000-7032(2018)04-0515-08

# 近紫外光激发黄色荧光粉 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及发光特性

李佳钰<sup>1,2</sup>, 庞 然<sup>2</sup>, 于 湛<sup>1</sup>, 刘丽艳<sup>1\*</sup>, 李成宇<sup>2\*</sup>

(1. 沈阳师范大学 化学与化工学院, 辽宁 沈阳 110034;

2. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 通过高温固相法合成了一系列  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  荧光粉材料。利用 X 射线粉末衍射、荧光光谱和荧光寿命对样品进行了表征。实验表明, 样品的激发光谱由一系列线状峰组成, 峰值分别位于 328, 355, 368, 386, 427, 456, 471 nm。在 355 nm 激发下, 荧光粉在 490 nm ( $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{15/2}$ ) 和 580 nm ( $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$ ) 处有很强的发射, 发射光谱的色坐标位于黄光区域。研究了不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度对样品发光性质的影响, 发现样品的发光随着  $\text{Dy}^{3+}$  浓度的增大而增强, 但光谱形状基本保持不变, 表明  $\text{Dy}^{3+}$  占据了基质中低对称性的  $\text{Y}^{3+}$  格位。当  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数  $x=0.08$  时出现发光强度猝灭现象, 浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。样品的发光寿命随着  $\text{Dy}^{3+}$  浓度的增大逐渐减小, 进一步证明了  $\text{Dy}^{3+}$  离子之间存在着能量传递现象。 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  荧光粉的发光位于黄光区域, 有较好的热稳定性, 是潜在的白光 LED 用荧光粉材料。

**关键词:**  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ ; 黄光; 荧光材料; 光谱性质

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183904.0515

## Preparation and Luminescence Properties of Yellow Phosphors $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ Excited by Near UV Light

LI Jia-yu<sup>1,2</sup>, PANG Ran<sup>2</sup>, YU Zhan<sup>1</sup>, LIU Li-yan<sup>1\*</sup>, LI Cheng-yu<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

2. State key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: liyanliu@synu.edu.cn; cyli@ciac.ac.cn

**Abstract:** The phosphor  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  was synthesized by traditional high-temperature solid-state reaction method. The structure and luminescence properties were characterized using X-ray powder diffraction, photoluminescence spectra (PL) and fluorescence decay time. The results indicate that the excitation spectrum includes a series of linear peaks, located at 328, 355, 368, 386, 427, 456, 471 nm. The main emission peaks were located at 490 nm ( $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{15/2}$ ) and 580 nm ( $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$ ) under 355 nm excitation. The chromaticity coordinates of  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  phosphors were measured, which were in the yellow region. The effect of the doping concentration of  $\text{Dy}^{3+}$  was investigated, and found the samples of luminescence intensity increased with the increasing of the concentration of  $\text{Dy}^{3+}$ , but the spectral shape basic remains the same. This indicates that  $\text{Dy}^{3+}$  occupies the  $\text{Y}^{3+}$  position of low symmetry in the matrix. The concentration quenching occurred when  $x=0.08$  for  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  phosphor and its mechanism is ascribed to dipole-dipole

收稿日期: 2017-07-11; 修订日期: 2017-08-15

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB07010003); 中国科学院前沿科学重点研究项目(YZDY-SSW-JSC018); 辽宁省自然科学基金(201602674)资助项目

Supported by National Key Research and Development Plan(2016YFB07010003); Program of The Frontier Science of The Chinese Academy of Sciences(YZDY-SSW-JSC018); Liaoning Provincial Natural Science Foundation of China(201602674)

interaction. The decay time of the phosphor decreases with the increase of  $\text{Dy}^{3+}$ -doped concentrations, this is further evidence that there exists a phenomenon of energy transfer between the  $\text{Dy}^{3+}$  ions.  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  phosphors are located in the yellow region and have good thermal stability.

**Key words:**  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ ; yellow light; fluorescent material; optical properties

## 1 引 言

白光 LED 由于节能、环保、高效、寿命长、体积小等诸多优点,在照明和显示领域起着越来越重要的作用,具有广阔的应用前景,它被视为 21 世纪的绿色照明光源<sup>[1-2]</sup>。目前商业化白光 LED 是通过把黄光荧光粉  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  与商用蓝光 LED 芯片组合的模式来实现的<sup>[3]</sup>。它可满足白光 LED 作为指示灯、信号灯等一般照明要求,但由于  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  光谱中红光组分不足,导致合成的白光显色指数较低,色温较高,是一种冷白光。人们试图研制发红光的辅助荧光粉或通过多种荧光粉的组合来改善  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  的性能<sup>[4-5]</sup>。此外,为了实现暖白光发射,还可以利用近紫外 LED 和蓝、黄色荧光粉这种方案来实现白光,其中目前开发的蓝色荧光粉主要为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[6]</sup>,黄色荧光粉主要为  $(\text{Y}_{1-a}\text{Gd}_a)_3(\text{Al}_{1-b}\text{Ga}_b)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ <sup>[7]</sup>。近紫外体系的白光 LED 有成本较低、颜色的控制较蓝光 LED 容易得多、色彩均匀度极佳、显色性好等优点,是当前的发展趋势。所以,研究新型的能够被近紫外光激发的蓝、黄色荧光粉具有重要的理论和现实意义。

$\text{Dy}^{3+}$  的发射光谱中通常出现两个主要谱带,它们分别是对应于  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{15/2}$  的蓝色谱带和对应于超灵敏跃迁  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$  的黄色谱带。 $\text{Dy}^{3+}$  的发光与其周围配位环境密切相关,可通过基质结构和掺杂来调控其发光颜色,是一种重要的黄光或单一基质白光材料的激活离子。但在绝大多数的基质化合物中  $\text{Dy}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$  跃迁黄光发射都要比  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{15/2}$  跃迁的蓝光发射强<sup>[8]</sup>。此外,有关  $\text{Dy}^{3+}$  离子紫外激发的发光已经进行了详细的研究<sup>[9-11]</sup>,并且现在已有  $\text{Dy}^{3+}$  激活的荧光粉如  $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{P}_y\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$  用作紫外激发的灯用荧光粉<sup>[12-13]</sup>,但是对于  $\text{Dy}^{3+}$  激活材料应用于 LED 荧光粉的研究和报道还十分有限。

$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  基质近年已有报道<sup>[14]</sup>,该基质合成

方法简单,稳定性好。我们采用高温固相法合成了  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  荧光粉材料,并讨论了不同  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度对其发射光谱的影响,研究了样品的衰减时间和浓度猝灭机理。结果表明, $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  能被近紫外光激发显黄色,该黄色荧光粉也是一种具有潜在应用价值的发光材料,可以成为近紫外 LED 用黄色荧光粉。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用高温固相法制备了一系列  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  荧光粉材料,实验所用材料为分析纯的  $\text{BaCO}_3$  (A. R.)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  (A. R.) 和高纯的  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.99%)。首先按照目标化合物的化学计量比准确称取相应原材料,然后将称取的原料于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀,并将均匀的混合物装入氧化铝坩埚中,于 1400 °C、空气气氛中反应 5 h,冷却至室温。最后取出并研细,即得最后样品。

### 2.2 样品检测

所有合成的样品均用 X 射线粉末衍射法测定其物相纯度,然后与 JCPDS 标准卡片的标准数据对比,所用仪器为 Bruker D8 Focus 型衍射仪,辐射源为  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ),扫描范围  $2\theta$  从 10° 到 70°,扫描速度为 10(°)/min,工作电压为 40 kV,电流为 40 mA。样品的光致激发(PLE)和发射光谱(PL)在 Hitachi F-7000 荧光光谱仪上测定,采用 150 W 氙灯为光源。荧光寿命在 Lecroy Wave Runner 6100 Digital Oscilloscope 光谱仪( $\text{YAG}:\text{Nd}$  作为激发源,频率为 1 GHz,脉冲宽度为 4 ns,Continuum Sunlite OPO)及 SPEX 1934D 型磷光光谱仪(以 7 W 脉冲氙灯作为激发光源,脉冲宽度 3  $\mu\text{s}$ )上测定,然后通过 Origin 软件拟合以确定其荧光寿命数值。样品的变温光谱在 Edinburgh Instruments 公司生产的 FLS920-combined Time Resolved and Steady State Fluorescence Spectrometer 上测定。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品的 XRD 分析

图 1 是样品  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  不同掺杂浓度的 X 射线粉末衍射数据 (XRD) 和  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  的标准粉末衍射卡片 JCPDS No. 38-1377。如图所示, 通过与标准卡片对比, 所有样品的 XRD 衍射峰的位置与标准衍射卡片数据一致, 并未发现原料和其他杂质的衍射峰, 说明合成的样品为单相, 掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  离子进入基质晶格但并没有产生杂质相。  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  属于三方晶系菱面体结构, 空间群  $R3m$  (166), 晶格常数为  $a = 0.6077 \text{ nm}$ ,  $c = 0.25014 \text{ nm}$ ,  $Z = 3$ <sup>[15]</sup>。  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  的晶体结构如图 2 所示。在  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  晶体结构中, 存在 4 种  $\text{Y}^{3+}$  离子格位 (命名为 Y1 ~ Y4), 3 种  $\text{Ba}^{2+}$  离子格位 (命名为 Ba1 ~ Ba3), Y1、Y2、Y3 和 Y4 分别与周围的 6 个氧原子配位形成  $\text{YO}_6$  八面体。 Ba1、Ba2 和 Ba3 相应的配位数为 6, 6, 3。 4 种  $\text{Y}^{3+}$  格位的 Y—O 间

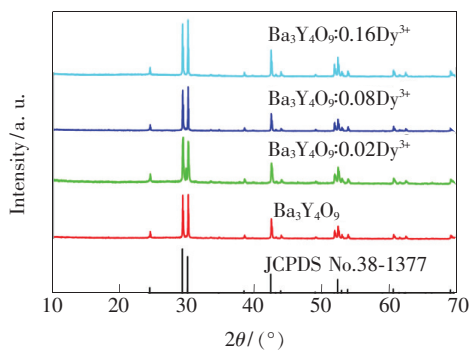


图 1 不同掺杂离子浓度的  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  样品的 XRD 图

Fig. 1 Representative XRD patterns of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$

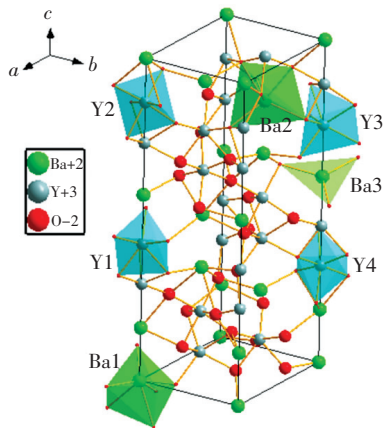


图 2  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  的晶体结构示意图

Fig. 2 3-dimension crystal structure of  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$  compound

键长不同, 且同一  $\text{Y}^{3+}$  格位的 Y—O 的键长也不完全相同。在该晶体结构中只观察到 3 种类型的 O 原子, 且 O 原子与 Ba 原子和 Y 原子连接形成网状结构<sup>[14]</sup>。根据  $\text{Dy}^{3+}$  的离子半径和化学价态 ( $r = 0.0912 \text{ nm}$ , CN 为 6), 推测  $\text{Dy}^{3+}$  离子最有可能占据  $\text{Y}^{3+}$  ( $r = 0.090 \text{ nm}$ ) 的格位, 而  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r = 0.135 \text{ nm}$ , CN 为 6) 对于  $\text{Dy}^{3+}$  离子来说半径太大并且化学价态也不匹配。

#### 3.2 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的发光特性

图 3(a) 和 (b) 给出了  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  样品的激发和发射光谱。监测波长 580 nm 得到的激发光谱由一系列激发峰组成, 这些激发峰峰值各位于 328, 355, 368, 386, 427, 456, 471 nm, 属于  $\text{Dy}^{3+}$  的  $f \rightarrow f$  跃迁, 分别对应  ${}^6\text{H}_{15/2}$  到  ${}^4\text{P}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{M}_{21/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  的跃迁<sup>[16]</sup>。这表明样品能够被近紫外光到蓝光有效激发, 主峰位于 355 nm 处左右, 与近紫外芯片相匹配。样品发射光谱主要有两个主发射峰 490 nm 和 580 nm, 分别对应蓝光 ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ) 和黄光 ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) 发射, 其中黄光的强度明显高于蓝光。图 4

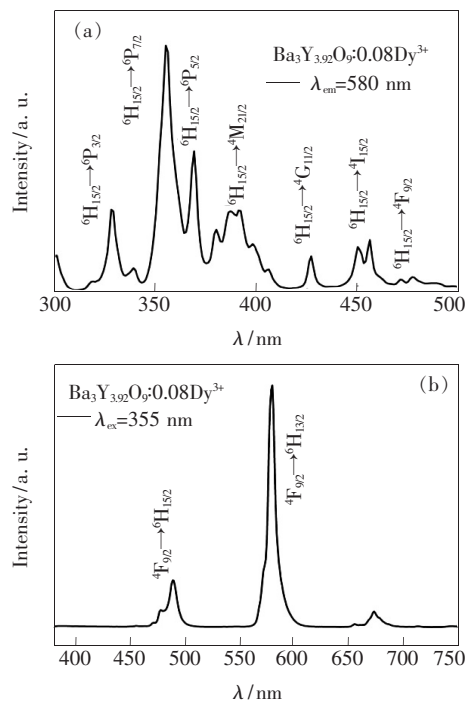


图 3 (a)  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08 \text{ Dy}^{3+}$  样品在 580 nm 波长监测下的激发光谱; (b)  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08 \text{ Dy}^{3+}$  在 355 nm 波长激发下的发射光谱。

Fig. 3 (a) PLE spectra of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  sample monitored at 580 nm. (b) PL spectra of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  sample under 355 nm excitation.

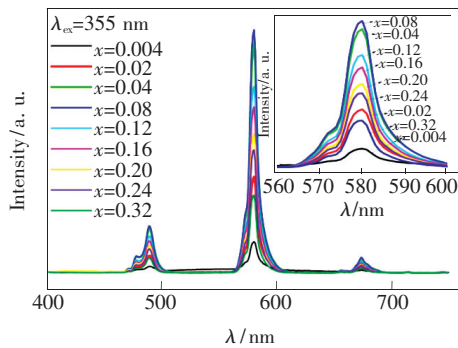


图 4 不同  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数样品的发射光谱, 插图为 550 ~ 600 nm 范围内的发射光谱放大图。

Fig. 4 PL spectra of samples with different of  $\text{Dy}^{3+}$  mole fraction ( $x$ ). The inset shows the emission spectra zoom from 550 nm to 600 nm.

是样品发射光谱随  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数的变化, 图中右上角插图为 550 ~ 600 nm 范围内发射光谱的放大图, 从图中可以看出, 随着  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 各个发光峰的强度也随之增大, 但峰的位置和它们之间的强度比基本保持不变。苏锵等<sup>[10]</sup>研究表明,  $\text{Dy}^{3+}$  离子的发光强度以及光谱形状与其所处配位环境的对称性、电荷-半径比以及价键性质等结构因素有关。  $\text{Dy}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  属于电偶极跃迁的超灵敏跃迁 ( $\Delta J = 2$ ), 对配位环境极其敏感, 而  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  为磁偶极跃迁 ( $\Delta J = 3$ ), 对配位环境不敏感, 在特定基质中  $\text{Dy}^{3+}$  发光的黄蓝比取决于其所处配位环境的对称性, 当  $\text{Dy}^{3+}$  占据具有较低对称性的格位时黄光发射较强, 黄蓝比较大。当  $\text{Dy}^{3+}$  取代具有不相同电荷的离子时, 不等价取代产生的缺陷会影响其周围配位环境, 材料发光的黄蓝比会随浓度的变化而变化。而当  $\text{Dy}^{3+}$  取代具有相同电荷的离子时, 黄蓝比不受  $\text{Dy}^{3+}$  浓度的影响。本研究中  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  样品展现大的黄蓝比, 且基本不随  $\text{Dy}^{3+}$  浓度的变化而改变, 这表明  $\text{Dy}^{3+}$  占据了低对称性的  $\text{Y}^{3+}$  格位。

### 3.3 $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$ 的浓度猝灭机理

图 5 是样品发光积分强度与  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数  $x$  的关系。随着  $\text{Dy}^{3+}$  浓度的增大, 样品的发光强度逐渐增大, 当  $\text{Dy}^{3+}$  的掺杂摩尔分数  $x = 0.08$  时, 样品的发光强度达到最大值。此后, 当  $x > 0.08$  时, 发光逐渐减弱, 这是由于  $\text{Dy}^{3+}$  离子间的浓度猝灭造成的。根据 Dexter 能量传递理论, 浓度猝灭主要是在高浓度时激活剂离子之间的非辐射能

量迁移导致的, 而非辐射能量迁移主要有交换相互作用和电多极相互作用两种方式<sup>[17]</sup>。根据 Van Uiter 的报道, 单位浓度激活离子的发光强度满足下式<sup>[17]</sup>:

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

其中,  $I$  代表发光强度;  $x$  为  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数; 对于特定基质, 在相同条件下,  $k$  和  $\beta$  为常数;  $q = 6, 8, 10$  分别表示电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用,  $q = 3$  表示能量在相邻或次相邻的激活剂离子间迁移。通过简化公式(1), 可以得到  $\lg[I/x(\text{Dy}^{3+})]$  与  $\lg[x(\text{Dy}^{3+})]$  为线性关系, 斜率为  $-q/3$ 。我们以  $\lg[I/x(\text{Dy}^{3+})]$  为纵坐标,  $\lg[x(\text{Dy}^{3+})]$  为横坐标作图并进行直线拟合, 如图 6 所示。直线的斜率为  $-1.8332$ , 故  $q$  的值为  $5.4996$ , 约等于  $6$ , 因此在  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  中浓度猝灭的机理为电偶极-电偶极相互作用。

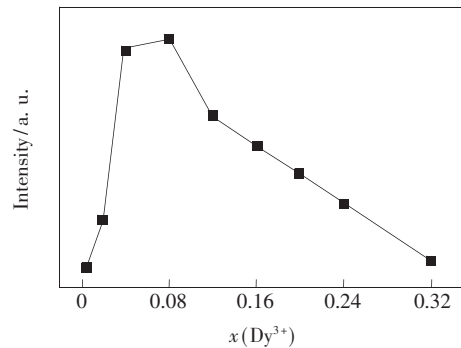


图 5 发光积分强度与  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数  $x$  的关系

Fig. 5 Relationship between integral emission intensity with the mole fraction ( $x$ ) of  $\text{Dy}^{3+}$

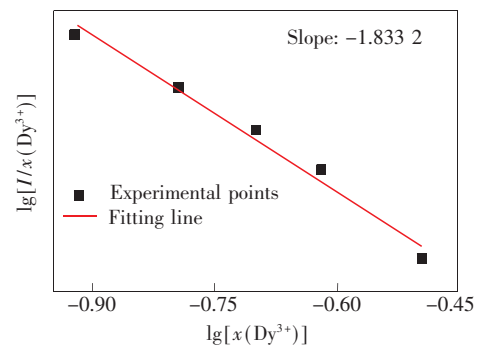


图 6  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  中  $\lg[I/x(\text{Dy}^{3+})]$  与  $\lg[x(\text{Dy}^{3+})]$  的关系

Fig. 6 Correlation between  $\lg[I/x(\text{Dy}^{3+})]$  and  $\lg[x(\text{Dy}^{3+})]$  for the  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  phosphor

### 3.4 Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> 的荧光衰减

在 355 nm 激发条件下,测试了 Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 系列样品的荧光衰减曲线,如图 7 所示,并利用平均寿命公式近似计算了各样品的荧光寿命。通常,激活剂浓度增加会使激活剂离子间的距离变小,进而导致激活剂离子之间能量传递几率增大;而激活剂离子之间的能量传递会影响荧光寿命,因此,样品的荧光寿命会随着激活剂离子浓度的不同而改变<sup>[18-20]</sup>。我们发现,样品的荧光衰减曲线均能由双指数衰减公式来拟合,可以通过以下公式计算得到:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (2)$$

其中, $I(t)$ 是时间  $t$  时的荧光强度, $A_1$  和  $A_2$  是常数, $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别为指数部分的快、慢衰减时间。平均荧光寿命( $\tau^*$ )可以用下式来近似计算:

$$\tau^* = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2), \quad (3)$$

根据上式,监测 580 nm 时, Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 中 Dy<sup>3+</sup> 的平均寿命、经拟合得到的衰减时间( $\tau_1, \tau_2$ )和平均荧光寿命( $\tau^*$ )列于表 1。随着 Dy<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增加,荧光寿命逐渐减小,这证明了 Dy<sup>3+</sup> 离子之间存在能量传递现象。

表 1 监测 580 nm 时的 Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 样品的衰减时间

Tab. 1 Decay time of Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) monitored at 580 nm

样品	$\tau_1$ /ms	$\tau_2$ /ms	$\tau^*$ /ms
BYO:0.04Dy <sup>3+</sup>	0.352	0.099	0.311
BYO:0.08Dy <sup>3+</sup>	0.318	0.084	0.267
BYO:0.12Dy <sup>3+</sup>	0.287	0.075	0.237
BYO:0.16Dy <sup>3+</sup>	0.264	0.068	0.203

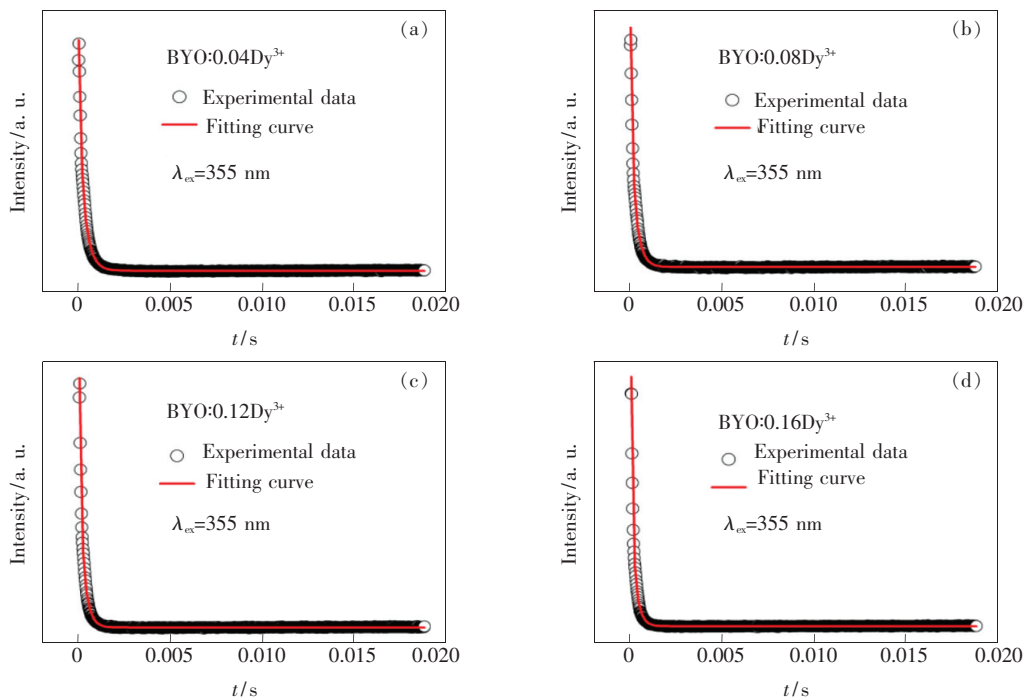


图 7 355 nm 激发下,监测 580 nm 时的 Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) 样品的荧光衰减曲线。

Fig. 7 Decay time of Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> ( $x=0.04, 0.08, 0.12, 0.16$ ) under 355 nm excitation, monitored at 580 nm.

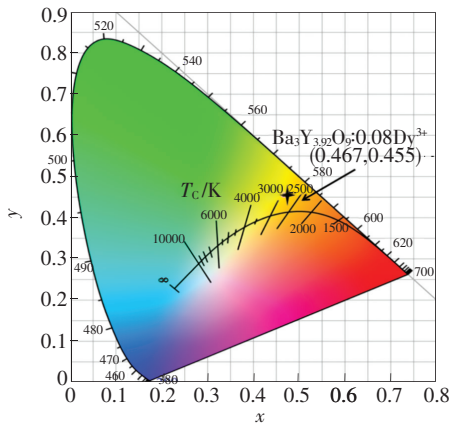
### 3.5 Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:xDy<sup>3+</sup> 的色坐标、色温及色度图

荧光粉的色坐标是白光 LED 应用中的重要参数。利用 CIE 1931 色坐标软件计算不同 Dy<sup>3+</sup> 掺杂浓度的 Ba<sub>3</sub>Y<sub>4-x</sub>O<sub>9</sub>:Dy<sup>3+</sup> 荧光粉的色坐标并对色温进行计算。表 2 给出了  $x=0.004, 0.02, 0.04, 0.08,$

0.12, 0.16, 0.20, 0.24, 0.32 时样品对应的色坐标及色温。发现样品发光的色坐标随着 Dy<sup>3+</sup> 掺杂浓度改变略有不同,但均处于黄光区域,色温在 3 000 K 左右。图 8 是 Ba<sub>3</sub>Y<sub>3.92</sub>O<sub>9</sub>:0.08Dy<sup>3+</sup> 的色度图。

表 2  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$  系列样品的色坐标及色温Tab. 2 Color coordinates and color temperature of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$ 

编号	$x$	色坐标	$T_c/\text{K}$
1	0.004	(0.422, 0.454)	3 582
2	0.02	(0.461, 0.452)	2 920
3	0.04	(0.465, 0.453)	2 869
4	0.08	(0.467, 0.455)	2 855
5	0.12	(0.465, 0.453)	2 869
6	0.16	(0.465, 0.453)	2 869
7	0.20	(0.450, 0.436)	2 969
8	0.24	(0.464, 0.452)	2 876
9	0.32	(0.459, 0.449)	2 928

图 8  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  的色度图Fig. 8 CIE chromaticity diagram of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$ 

### 3.6 $\text{Ba}_3\text{Y}_{4-x}\text{O}_9:x\text{Dy}^{3+}$ 材料的热稳定性

发光的热稳定性是荧光粉的另一个重要参数,因此,我们测试了不同温度下,  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ), 如图 9 所示,插图表示发光积分强度随温度的变化情况。可以看出,当温度从 273 K 上升到 573 K 时,样品的发光强度逐渐下降,这种现象被称为荧光材料的温度猝灭。与初始发光强度相比,  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  在 373 K 和 423 K 时的发光强度仅分别降低了 27.71% 和 41.05%,说明该材料具有良好的热稳定性。材料的激活能 ( $E_a$ ) 可以通过下式近似计算得到:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + c \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}, \quad (4)$$

其中,  $I_T$  和  $I_0$  分别为试验温度和初始温度时样品的

发光强度,  $k$  为玻尔兹曼常数 ( $k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ),  $c$  是常数。由以上公式可知,  $\ln[(I_0/I_T) - 1]$  与  $1/T$  呈线性关系,斜率为  $-(E_a/k)$ 。我们以  $\ln[(I_0/I_T) - 1]$  对  $1/T$  作图,拟合得一条直线,斜率为  $-1961.72$ ,如图 10 所示。因而我们求得该材料的激活能  $E_a$  为 0.169 0 eV。

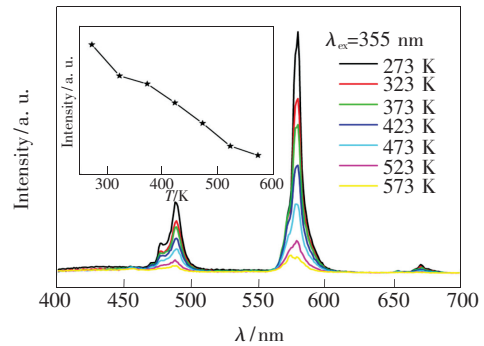


图 9 不同温度下  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  样品的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ), 插图为发光积分强度随温度的变化情况。

Fig. 9 PL spectra of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  phosphors for various temperatures excited by 355 nm. The inset shows the relationship between the emission intensity and temperature.

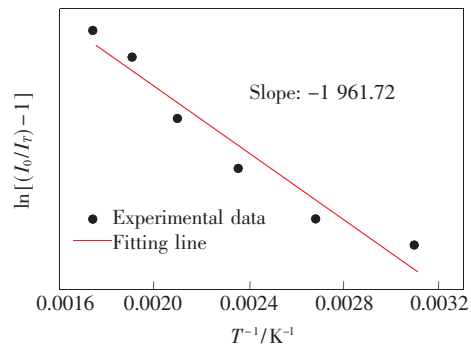


图 10  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  中  $\ln[(I_0/I_T) - 1]$  与  $1/T$  的关系图

Fig. 10 Correlation between  $\ln[(I_0/I_T) - 1]$  and  $1/T$  for the  $\text{Ba}_3\text{Y}_{3.92}\text{O}_9:0.08\text{Dy}^{3+}$  phosphors

## 4 结 论

本文采用高温固相法合成了黄色荧光粉  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ , 并对其发光特性、浓度猝灭机理、衰减寿命和色坐标进行了分析讨论。研究结果表明,  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  能够被 300 ~ 400 nm 的近紫外光有效激发, 发射峰主要位于 490 nm 和 580 nm, 发光来源于占据  $\text{Y}^{3+}$  格位的  $\text{Dy}^{3+}$ 。当  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔

分数  $x = 0.08$  时,发光强度最高,荧光寿命在  $0.25\text{ ms}$  左右。 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$  荧光粉的发光位于黄光区域,并且有较好的热稳定性,是潜在的白光 LED 用荧光粉材料。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] IM W B, KIM Y I, FELLOWS N N, *et al.*. A yellow-emitting  $\text{Ce}^{3+}$  phosphor,  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{AlO}_5$ , for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(9):1687.
- [ 2 ] LI X, GUAN L, SUN M, *et al.*. Luminescent properties of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{SrMoO}_4$  phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(5):1022-1025.
- [ 3 ] BLASSE G, BRIL A. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1967, 11(2):53-55.
- [ 4 ] HU Y, ZHUANG W. A novel red phosphor for white light emitting diodes [J]. *J. Alloys Compd.*, 2005, 390(1-2):226-229.
- [ 5 ] LOWERY C H, MUELLER G, MUELLER R. Red-deficiency-compensating phosphor LED: US, 6351069B1 [P]. 2002-02-26.
- [ 6 ] CHO J H, JEOUNG M S, JEONG D S. Light emitting device having fluorescent multilayer: US, 20040217692 A1 [P]. 2004-11-04.
- [ 7 ] CANTIN D, GALLANT P, BABIN F. Method for detecting objects with visible light: US, 8319949 [P]. 2012-11-27.
- [ 8 ] 裴治武, 苏锵.  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  离子在  $M_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 中光谱性质的研究 [J]. *发光学报*, 1989, 10(3):213-218.  
PEI Z W, SU Q, Investigation on the luminescence properties of  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  in  $M_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1989, 10(3):213-218. (in Chinese).
- [ 9 ] 姜永章, 夏海平, 张加忠, 等. 单晶体  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$  的制备及光谱特性 [J]. *光子学报*, 2015, 44(8):0816001.  
JIANG Y Z, XIA H P, ZHANG J Z, *et al.*. Growth and optical spectra of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\alpha\text{-NaYF}_4$  single crystal [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2015, 44(8):0816001. (in Chinese)
- [ 10 ] SU Q, PEI Z W, CHI L S, *et al.*. The yellow-to-blue intensity (Y/B) of  $\text{Dy}^{3+}$  emission [J]. *J. Alloys Compd.*, 1993, 192(1-2):25-27.
- [ 11 ] SU Q, LIN J, LI B. A study on the luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  in  $M_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}; \text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ) [J]. *J. Alloys Compd.*, 1995, 225(1-2):120-123.
- [ 12 ] SOMMERDIJK J L, BRIL A. ChemInform Abstract: Efficiency of  $\text{Dy}^{3+}$ -activated phosphors [J]. *Chem. Inform.*, 1975, 6(39):1024-1030.
- [ 13 ] HAN G C, WANG Y H, WU C F, *et al.*. A novel  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{GdPO}_4$  white-light phosphors under vacuum ultraviolet excitation for Hg-free lamps application [J]. *Debate Feminista*, 1992, 5:399-403.
- [ 14 ] LI K, LIAN H, SHANG M, *et al.*. A novel greenish yellow-orange red  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphor with efficient energy transfer for UV-LEDs [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(47):20542-20550.
- [ 15 ] MÜLLER-BUSCHBAUM H, SCHRANDT O. Zur kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y/Yb}$ ) [J]. *J. Alloys Compd.*, 1993, 191(1):151-154.
- [ 16 ] 赫泓, 梁宏斌, 王淑彬, 等.  $\text{Dy}^{3+}$  激活的几种硼酸盐在 VUV-VIS 范围的光谱性质 [J]. *核技术*, 2002, 25(10):783-787.  
HE H, LIANG H B, WANG S B, *et al.*. Spectra of  $\text{Dy}^{3+}$  activated several borate in VUV-VIS range [J]. *Nuc. Tech.*, 2002, 25(10):783-787. (in Chinese).
- [ 17 ] DEXTER D, SCHULMAN J. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(5):1063-1067.
- [ 18 ] UITERT V. Characterization of Energy transfer interactions between rare earth ions [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114(10):1048-1053.

- [19] SOHN K, CHOI Y Y, PARK H D. Photoluminescence behavior of  $Tb^{3+}$ -activated  $YBO_3$  phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(5):1988-1992.
- [20] HUANG C H, KUO T W, CHEN T M. Novel red-emitting phosphor  $Ca_9Y(PO_4)_7: Ce^{3+}, Mn^{2+}$  with energy transfer for fluorescent lamp application [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2010, 2(5):1395.



李佳钰(1992-),女,辽宁海城人,硕士研究生,2015年于沈阳师范大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: lijiaayu@ciac.ac.cn



李成宇(1973-),男,安徽淮北人,博士,研究员,2002年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: cyli@ciac.ac.cn



刘丽艳(1977-),女,辽宁本溪人,博士,副教授,2006年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: liyanliu@synu.edu.cn