

SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料的制备及其发光性能

杨志平 马欣[†] 赵盼盼 宋兆丰

(河北大学物理学院, 保定 071002)

(2009 年 9 月 4 日收到; 2009 年 11 月 11 日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 发光材料. 在 350 nm 紫外光激发下, 测得 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料的发射光谱为一个多峰宽谱, 主峰分别为 480, 573 和 678 nm; 分别和 Dy³⁺ 的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}, ⁴F_{9/2}→⁶H_{11/2} 的跃迁发射相对应; 监测 573 nm 的发射峰, 得到材料的激发光谱为一个多峰宽谱, 主峰分别为 295, 325, 350, 365, 400 nm. 研究了 Dy³⁺ 掺杂浓度对 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料发射光谱的影响, 随着 Dy³⁺ 掺杂浓度的增大, SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料的 I_y/I_b 逐渐增大, 根据 Judd-Ofelt 理论解释了其原因. 随着 Dy³⁺ 掺杂浓度的增大, Dy³⁺ 的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 跃迁产生的 573 nm 发射峰强度先增大, 在 4% 时达到最大值, 之后减小, 其自身的浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用. 不同的电荷补偿剂 Li⁺, Na⁺, K⁺ 的引入均使发光强度得到提高, 尤其以 Li⁺ 最佳, 发光强度提高了大约 33%.

关键词: 荧光粉, SrAl₂B₂O₇, Dy³⁺, 白光 LED

PACC: 3250F, 7855

1. 引 言

1997 年, 日本日亚化学公司用蓝光 GaN 管芯抽运 YAG:Ce³⁺ 黄光荧光粉, 实现了白光 LED 的商品化. 由于这种白光实现模式必须对管芯辐射的部分能量进行光转换, 白光 LED 用荧光材料成为近年来研究的热点. 目前研究的白光 LED 用荧光材料可以分为三大类: 被蓝色 GaN 管芯激发发射黄光的荧光材料, 如 YAG:Ce³⁺[1]; 被紫外-近紫外(370—410 nm) InGaN 管芯激发发射红、绿、蓝的三基色荧光材料, 如 CaMo₄:Eu³⁺[2]; SrMoO₄:Tb³⁺[3]; Ca₃SiO₃:Eu²⁺[4]; BaAl₂Si₂O₈:Eu²⁺[5] 等, 被近紫外光激发发射白光的单一基质的荧光材料, 如 Ca₂SiO₃Cl₂:Eu²⁺, Mn²⁺[6] 等. 上述材料化学稳定性好, 发光亮度高, 但其存在的问题是在其激发光谱范围内都发射一种特定颜色的可见光, 在与各色激发管芯组合形成白光时需调节驱动电压才能获得较好的白光发射, 造成材料的适用范围较窄. 为解决上述问题, 本研究小组以 Dy³⁺ 作为激活剂, 以 SrAl₂B₂O₇ 为基质, 制备了一种通过改变激活剂浓度即可获得蓝色光, 黄色光及白光发射的 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料, 研究结果为白光 LED 的发展提供了参考

和帮助.

2. 实 验

2.1. 样品的制备

所用试剂为 Al₂O₃ (A. R.), SrCO₃ (A. R.), H₃BO₃ (A. R.), 和高纯 Dy₂O₃ (99.99%). 按所设计的化学计量比称取以上材料, 在玛瑙研钵中研磨均匀后置于刚玉坩埚内. 利用高温固相反应, 于 900℃ 下烧结 2.5 h, 得到不同 Dy³⁺ 含量的 SrAl₂B₂O₇:xDy³⁺ 的系列样品.

2.2. 样品的检测

采用美国 XRD6000 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD, 辐射源为 Cu 靶 K α , 40 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描速度为 8°/min, 步长 0.06°, 扫描范围 20°—70°) 测定样品的粉末衍射图. 采用日本岛津 RF540 荧光分光光度计测量材料的激发光谱 (激发源为 150 W 氙灯, 分辨率为 0.1 nm), 扫描范围 200—400 nm. 美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量发射光谱 (分辨率为 0.01 nm), 扫描范围 400—700 nm. 所有测量均在室温下进行.

[†] 通讯联系人. E-mail: xin10001@sohu.com

3. 结果与讨论

3.1. SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 的晶体结构

图 1 是样品 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 的 XRD 图,将所得的衍射峰值数据与 JCPDS 卡片(卡片号 47-0182)对比后发现:晶体结构属于立方晶系,晶格常数($a = b = c = 1.3857 \text{ nm}$), ($\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$). 掺入少量 Dy³⁺ 杂质后晶体结构没有改变,说明所制得的样品为纯相 SrAl₂B₂O₇ 晶体.

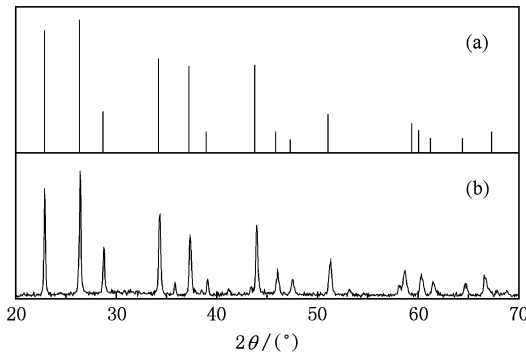


图 1 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 的 XRD 图像 (a) SrAl₂B₂O₇ (JCPDS No. 47-0182); (b) SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺

3.2. SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 的发光性质

图 2 给出了 Dy³⁺ 掺杂摩尔分数为 2% 时的激发谱和发射谱. 发射光谱由三组主要的发射峰组成, 峰值分别位于 480 nm (蓝色), 573 nm (黄色) 和 678 nm (红色), 它们分别对应了 Dy³⁺ 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 跃迁. 监测 573 nm 发射得到的激发谱在 230—420 nm 区间有一系列的谱线, 其中较强的激发峰位于 350, 365 和 400 nm, 并在 295 和 325 nm 处存在较弱的激发峰. 由此可以看出, SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料可以被 350 nm 紫外光有效激发. 由于发射谱中含有 678 nm 的红色发射, 使得这种“蓝 + 黄”模式组合得到的白光显色性更好.

3.3. Dy³⁺ 掺杂浓度对 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料发射光谱的影响

为了研究掺杂离子浓度对 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料发射光谱的影响, 合成了不同 Dy³⁺ 浓度的

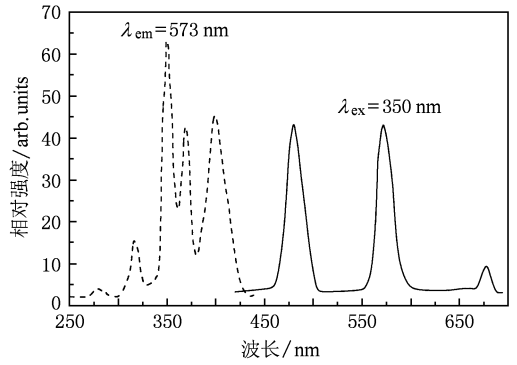


图 2 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 的激发光谱和发射光谱

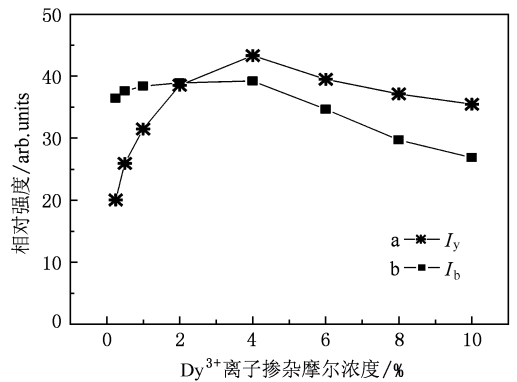


图 3 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 强度和 Dy³⁺ 浓度的关系 (a) I_y 与 Dy³⁺ 浓度的关系; (b) I_b 与 Dy³⁺ 浓度的关系

SrAl₂B₂O₇: x Dy³⁺ ($x = 0.25\%, 0.5\%, 1\%, 2\%, 4\%, 6\%, 8\%, 10\%$) 系列样品, 采用发射为 350 nm 的 InGaN 管芯激发, 分别测定了 SrAl₂B₂O₇: x Dy³⁺ 的蓝色发射峰强度 I_b 及黄色发射峰强度 I_y . 结果表明, I_b 和 I_y 均随 Dy³⁺ 浓度而改变, 但呈现了明显不同的变化规律, 如图 3 所示. 通过计算得到了黄色发射峰强度与蓝色发射峰强度的比值 I_y/I_b 与 Dy³⁺ 掺杂浓度的变化关系, 结果如表 1.

表 1 SrAl₂B₂O₇:Dy³⁺ 材料的 I_y/I_b 值与 Dy³⁺ 浓度变化的关系

$x_{Dy}/\%$	0.25	0.5	1	2	4	6	8	10
I_y/I_b	0.55	0.69	0.82	0.99	1.10	1.16	1.26	1.35

由表 1 中数据可以看出, 随着 Dy³⁺ 离子掺杂浓度的增加, I_y/I_b 逐渐增大. 一般情况下 Dy³⁺ 离子在可见光范围内的特征发射为 480 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 的蓝色发射和 573 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) 的黄色发射, 其中 480 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 的蓝色发射为磁偶极

跃迁,受配位环境的影响非常小,其跃迁的选择规律为 $\Delta l = 0, \Delta s = 0, \Delta L = 0, \Delta J = \pm 1$, 是宇称选择规则允许的. 所以当改变 Dy^{3+} 离子掺杂浓度时,材料的蓝色发射峰的强度改变很小. 573 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) 的黄色发射为电偶极跃迁,其跃迁的选择规律中 $\Delta J = 2$, 是超灵敏跃迁,由 Judd-Ofelt 理论^[7,8]可知,稀土离子 4f—4f 跃迁强度 $I_{i \rightarrow j}$ 与强度参数之间的关系如下:

$$I_{i \rightarrow j} \propto \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} [U^{(\lambda)}]_{i \rightarrow j}^2,$$

式中的强度参数 Ω_{λ} 只与稀土离子和基质有关,约化矩阵元 $[U^{(\lambda)}]_{i \rightarrow j}$ 与能级 $|i\rangle |j\rangle$ 有关. 其中强度参数 Ω_2 受基质影响最大,对于 Dy^{3+} 离子,黄色发射对应的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 跃迁的 $[U^{(2)}]^2$ 数值最大. 所以, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 跃迁产生的发射峰的强度受 Dy^{3+} 离子所处的结晶学环境的影响比较大. 当 Dy^{3+} 离子浓度比较大时,其晶体结构会产生一些变化,而晶格常数也将随之发生变化. 如上所述, Dy^{3+} 的黄色发射峰强度随之发生很大变化,从而造成 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料的 I_y/I_b 随 Dy^{3+} 离子浓度的变化而变化, I_y/I_b 逐渐增大, $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料中的浅黄色调将愈加显著. 由此可以看出,通过改变 Dy^{3+} 浓度,可以使 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料显示出不同颜色的发光. 由此,在相同驱动电压下,利用 350 nm InGaN 管芯分别激发 Dy^{3+} 离子浓度为 0.5%、1%、2%、4% 时的样品,测量其色坐标,结果如表 2. 由表 2 可以看出,改变 Dy^{3+} 离子浓度时, $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料表现出了黄-白-蓝可调的发光颜色. 该研究结果为白光 LED 的发展提供了帮助.

表 2 InGaN 管芯激发的 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料的色坐标

$x_{\text{Dy}}/\%$	0.5	1	2	4
色坐标 X	0.2256	0.2769	0.3118	0.3204
(CIE) Y	0.1956	0.3013	0.3379	0.3435

3.4. Dy^{3+} 掺杂浓度对 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

采用 350 nm 的 InGaN 管芯激发, Dy^{3+} 的摩尔分数在 0.25%—10% 范围内改变,研究 Dy^{3+} 浓度对 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 跃迁产生的 573 nm 发射峰的影响,结果如图 3(a) 所示. 由图 3(a) 可见,随 Dy^{3+} 浓度的

增大,发射光谱强度先增大,在 Dy^{3+} 掺杂摩尔分数为 4% 时,发射峰强度最大,而后随 Dy^{3+} 浓度的增大,发射峰强度减小,即在 Dy^{3+} 掺杂的摩尔分数大于 4% 时出现了浓度猝灭效应. 由 Dexter^[9] 的理论,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,即在试样弱吸收光激发下,若激活剂离子摩尔分数 x 足够大,则发光强度 I 与摩尔分数 x 的关系由公式 $I/x \propto (\beta x^{\theta/3})^{-1}$ 或 $\lg(I/x) = c - (\theta/3) \lg x$ 决定. 式中, β 为常数, $\theta = 6, 8, 10$ 时,分别代表电偶极-电偶极 (d-d)、电偶极-电四极 (d-p) 和电四极-电四极 (p-p) 相互作用. 用 350 nm 吸收光作激发源,测定 Dy^{3+} 的 573 nm 的发射强度,作 $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 的关系曲线,如图 4 所示. 由关系曲线可以求得 $\theta \approx 6$, 说明 Dy^{3+} 的 573 nm 发射的自身浓度猝灭机理是电偶极-电偶极 (d-d) 相互作用.

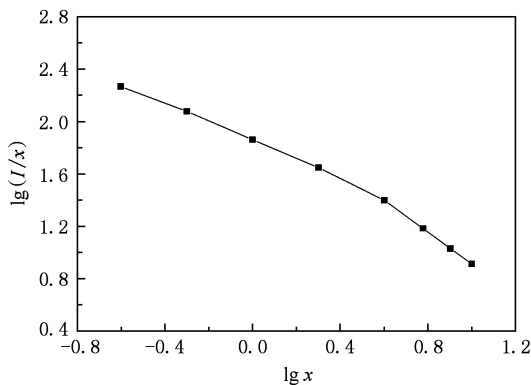


图 4 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 中 Dy^{3+} 的 $\lg(I/x)$ - $\lg x$ 的关系曲线

3.5. 电荷补偿剂对 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

在样品 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 中, Dy^{3+} 离子取代基质中的 Sr^{2+} 离子,电荷价态明显不匹配. 基于此在样品的制备过程中,用 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 引入 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 作为电荷补偿剂来进行电荷补偿. 图 5 为加入不同补偿剂 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 时 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 样品的发射光谱. 可以看出不同的电荷补偿剂 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 都可以提高 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 样品的发光强度,尤以加入 Li^+ 离子样品的亮度最高. Li^+ 离子作为电荷补偿剂可以大幅度提高稀土荧光材料的发光强度,类似的报道很多,如文

献[10,11]. 加入 Li^+ 离子后发光强度提高了大约 40% [10]. 其原因可能是由于 Li^+ 离子半径较小(0.059 nm), 容易进入基质晶格产生晶格畸变, 从而提高了 Dy^{3+} 离子的跃迁发射概率.

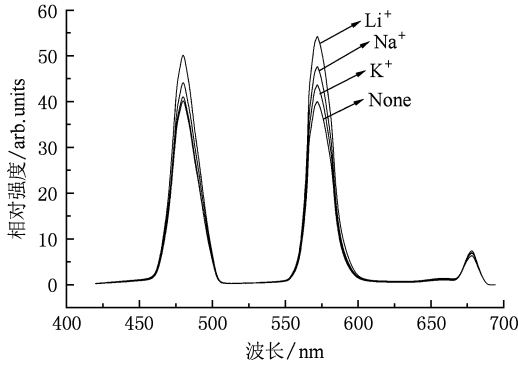


图5 电荷补偿剂对 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料发光强度的影响

4. 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 发光材料. 在 350 nm 紫外光激发下, 测得 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料的发射光谱为一个多峰宽谱, 主峰分别为 480, 573 和 678 nm; 分别对应与 Dy^{3+} 的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 的跃迁发射; 监测 573 nm 的发射峰, 所得材料的激发光谱为一个多峰宽谱, 主峰分别为 295, 325, 350, 365 和 400 nm, 研究了 Dy^{3+} 掺杂浓度对 $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 材料发射光谱的影响. 结果显示, 随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增大, I_y/I_b 逐渐增大; 且 Dy^{3+} 的 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 跃迁产生 573 nm 发射峰强度先增大后减小, 在 4% 时发生浓度猝灭. 其浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用. 不同电荷补偿剂 Li^+ , Na^+ , K^+ 的引入均能提高发光强度, 尤其以 Li^+ 最佳, 发光强度提高了大约 33%.

- [1] Yao G Q, Duan J F, Ren M, Yu H D, Lin J H 2001 *Chin. J. Lumin.* **22** (Suppl) 21
- [2] Hu Y S, Zhuang W D, Ye H Q, Wang D H, Zhang S S, Huang X W 2005 *J. Alloys. Compd.* **390** 226
- [3] Li X, Yang Z P, Guan L, Guo Q L 2009 *Mater. Lett.* **63** 1096
- [4] Yang Z P, Liu Y F 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]
- [5] Ma M X, Tu M S, Zhu D C 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 6512 (in Chinese) [马明星、涂铭旌、朱达川 2009 物理学报 **58** 6512]
- [6] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L

2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰、王利伟、余泉茂、熊志军、徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]

- [7] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511
- [8] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [9] Dexter D L, Schulman J H 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063
- [10] Sun L D, Qian C, Liao C S 2001 *J. Solid State Commun.* **119** 393
- [11] Yu X B, Yang L Z, Yang S P 2005 *Journal of the Chinese Rare Earth Society* **23** 533 (in Chinese) [余锡宾、杨良准、杨仕平 2005 稀土学报 **23** 533]

Preparation and luminescence characteristics of $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor

Yang Zhi-Ping Ma Xin[†] Zhao Pan-Pan Song Zhao-Feng

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 4 September 2009; revised manuscript received 11 November 2009)

Abstract

The $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor is synthesized through a general high temperature solid-state reaction, and its luminescence properties are investigated. The emission spectrum of $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ shows the bands at 480nm, 573nm and 678nm under the 365nm excitation, corresponding to the ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ and ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ typical transitions of Dy^{3+} respectively. The excitation spectrum for 573nm emission has excitation bands at 295 nm, 325 nm, 350 nm, 365 nm and 400nm. The influence of doped Dy^{3+} concentration on the emission spectrum and the luminescent intensity of $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ is investigated. The result shows that the intensity ratio of yellow emission (573nm) to blue emission (483 nm), I_y/I_b , increases with the increase of Dy^{3+} concentration, which may be explained by the Judd-Ofelt theory. The luminescent intensity increases first with the increase of Dy^{3+} concentration, then decreases. The concentration self-quenching is attributed to the d-d interaction according to the Dexter theory. The introducing of charge compensation agents of Li^+ , Na^+ and K^+ ions can augment the emission intensity. It is found that Li^+ ions are the best to enhance the emission intensity.

Keywords: phosphor, $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$, Dy^{3+} , LED

PACC: 3250F, 7855

[†] Corresponding author. E-mail: xin10001@sohu.com