

Mg₅SnB₂O₁₀:Eu³⁺, Bi³⁺——一种用于发光二极管的红色荧光粉的制备及其发光性能的研究*

王倩 慈志鹏[†] 王育华[‡] 朱革 温艳 刘碧桃 阙美丹

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2012 年 4 月 7 日收到; 2012 年 6 月 4 日收到修改稿)

采用高温固相法成功合成了单一相的 Eu³⁺, Bi³⁺ 共掺的 Mg₅SnB₂O₁₀ 红色荧光粉, 并通过 X 射线衍射、漫反射光谱、光致发光光谱等手段对该体系的结构及其发光特性进行了测试和研究. 激发光谱表明, 该荧光粉在 393 nm 呈现 Eu³⁺ 的 ⁷F₀—⁵L₆ 特征激发, 可以与用于发光二极管的近紫外芯片很好地匹配. 在 393 nm 激发下, 其发射光谱在 591, 612, 701 nm 处呈现 Eu³⁺ 的 ⁵D₀—⁷F₁, ⁵D₀—⁷F₂, ⁵D₀—⁷F₄ 的特征发射. 并且当固定 Eu³⁺ 的浓度时, 随着 Bi³⁺ 含量的增加, 发现 Bi³⁺, Eu³⁺ 在这一体系中存在能量传递现象, 系列样品发光强度大幅度提高. 通过研究系列样品在不同 Bi³⁺, Eu³⁺ 掺杂浓度下的发光性能, 得出最佳样品为 Mg_{4.89}Eu_{0.1}Bi_{0.01}SnB₂O₁₀, 其积分强度达到了商用 Y₂O₂S:Eu³⁺ 的 1.1 倍.

关键词: 红色荧光粉, LED, Mg₅SnB₂O₁₀

PACS: 78.55.-m, 78.40.-q, 78.45.+h

1 引言

环保议题日益突出, 发展低碳经济与节能技术已成为全球共识, 发光二极管 (LED) 作为绿色节能照明技术, 发展前景广阔. 白光 LED, 即发射白光的发光二极管, 是一种高效、节能、环保的新型固态照明技术, 被誉为 21 世纪新一代光源, 必然取代高能耗的白炽灯和易污染环境的汞灯^[1-3]. LED 获得白光的典型方法主要有两种: 1) 用蓝色 LED 芯片激发黄色发射的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉, 其具有很高的发光效率和化学稳定性, 然而由于缺少红光使得这种方法获得的白光显色性不好 ($R_a < 80$)^[4,5]; 2) 利用近紫外 LED 芯片 (380—410 nm) 发出的近紫外光激发红绿蓝三基色荧光粉, 利用这种方法获得的白光可以克服第一种方法的不足. 目前所用的商用粉有 Y₂O₂S:Eu³⁺ (红粉), ZnS:Cu⁺, Al³⁺ (绿粉) 和 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (蓝粉)^[6-9]. 然而在三基

色粉中, Y₂O₂S:Eu³⁺ 红粉的化学性能很不稳定, 对水分很敏感且污染环境, 发光强度远低于蓝、绿粉, 而氮化物红粉 CaAlSiN₃:Eu²⁺ 的热稳定性高且发光效率高, 但是制备困难, 成本很高^[10]. 所以开发新型 LED 用红色荧光粉成了当务之急.

硼酸盐因具有非常稳定的物理化学性质、原料廉价、相对较低的合成温度等优点^[11] 被广泛研究, 成为近几年发光材料领域研究的热点. 例如, (Y, Gd)BO₃:Eu³⁺^[12], Ba₂Ca(BO₃)₂:Eu²⁺, Mn²⁺^[13], Ba₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺^[14], Na₃La₂(BO₃)₃:Ln (Ln = Eu, Tb)^[15], Sr₂Mg(BO₃)₂:Dy³⁺^[16], Sr₂B₅O₉Cl:Eu²⁺^[17]. 因此, 硼酸盐是一类优秀的荧光粉基质材料. 1985 年 Konijnendijk 和 Blasse^[18] 首次报道了一种新型的无机硼酸盐 Mg₅SnB₂O₁₀. Mg₅SnB₂O₁₀ 为硼镁铁矿结构, 属于正交晶系. 在该结构中, B 原子被“之”字形墙所围绕, 并且与三个 O 原子相互连接, Mg 和 Sn 原子均被 6 个 O 原子包围, 所形成的正八面体沿着 *a* 轴

* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 50925206) 资助的课题.

[†] E-mail: cizhp@lzu.edu.cn

[‡] E-mail: wyh@lzu.edu.cn

相互连接, 并且形成“之”字形墙, 具有稳定的化学结构. 2010 年 Kawano 和 Yamane^[19] 详细报道了 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的结构及 Ti^{4+} 掺杂的 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的发光性能. 目前以 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 为基质、稀土离子掺杂的发光材料尚未见报道.

Eu^{3+} 具有良好的发光性能, 且 Eu^{3+} 的特征激发在 393 nm, 能够与近紫外芯片 (380—410 nm) 很好地匹配, 因此经常被用作激活剂, 例如: $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. Bi^{3+} 在近紫外区有强烈的吸收并能与 Eu^{3+} 能级匹配, 因此在 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 基质中进行 Bi^{3+} , Eu^{3+} 掺杂, 以期二者能发生有效的能量传递, 在近紫外激发下获得良好的发光性质.

为了开发 LED 用红色荧光粉和基础研究, 本文采用传统的高温固相反应制备了 Eu^{3+} , Bi^{3+} 共掺的 $\text{Mg}_{(5-x-y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.13$, $0 \leq y \leq 0.04$) 系列样品, 并研究了其光致发光性能.

2 实验

所有样品均采用高温固相两步烧结法进行制备. 以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%), SnO_2 (99.8%), H_3BO_3 (99.5%), Eu_2O_3 (99.99%) 和 Bi_2O_3 (99.0%) 为初始原料, 按照 $\text{Mg}_{(5-x-y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的化学计量比准确称重, 放入玛瑙研钵中, 加入少量无水乙醇研磨 1—2 h, 直至粉末混合均匀, 最后将其置于氧化铝坩埚中, 先用智能控温节能炉在 980 °C 预烧 6 h, 随后取出研磨, 再于 1300 °C 煅烧 4 h, 冷却至室温, 研磨后得出最终样品. 按照同样的方法, 制备出掺杂不同浓度 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 的系列样品. 样品的物相采用 X 射线衍射仪 (日本理学公司的 D/max-2400 型) 进行检测, X-ray 发生器采用 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 波长为 1.54184 Å, 工作电流为 60 mA, 工作电压为 40 kV, 扫描速度为 25°/min, 步径为 0.02°; 漫反射光谱采用紫外可见分光光度计 (美国珀金埃尔默公司的 Lambda 950 型) 进行测试, BaSO_4 作为参照物, 测试波长为 240—700 nm; 紫外光谱采用 FLS-920T 测试系统进行测试, 扫描步长为 30 nm/min, 探测时间为 0.2 s, 光源 Xe900 (450 W); 量子效率采用 Fluorolog®-3 荧光分光光度计进行测试, 所有测试均在室温下

进行.

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射物相分析

图 1 为 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 基质, $\text{Mg}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 和 $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 以及通过拟合得到的 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 标准 XRD 图谱^[19]. 测试结果表明, 所得样品的 XRD 图谱与标准衍射图谱符合得很好, 没有任何杂质相出现, 说明 Bi^{3+} , Eu^{3+} 的掺入没有引起基质晶体结构的重大变化. 基质中 (224) 晶面和 $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 中 (159) 晶面的衍射峰强度与计算所得衍射峰强度不同, 归因于晶粒不同的择优取向. 在 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 中, 存在两种阳离子格位, 为六配位的 Mg^{2+} 和 Sn^{4+} , 离子半径分别为 0.72 Å (配位数 (CN) = 6) 和 0.69 Å (CN = 6), 而 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 的离子半径分别为 0.947 Å (CN = 6) 和 1.03 Å (CN = 6)^[20]. 根据配位情况和离子半径的比较, 预测 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 更倾向于占据 Mg^{2+} 的格位. Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 取代 Mg^{2+} 的格位时, 由于价态的不同, 需要加入 Li^+ 或者 Na^+ 来进行电荷补偿^[21]. 在 $\text{Mg}_{(5-x-y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.13$, $0 \leq y \leq 0.04$) 的制备中, 没有加入任何电荷补偿所需的离子, 但制备出的 $\text{Mg}_{(5-x-y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.13$, $0 \leq y \leq 0.04$) 系列样品仍为单相. 这是由于电荷的平衡可以通过 Mg^{2+} 空位来实现: $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + V''_{\text{Mg}}$, $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Bi}^{3+} + V''_{\text{Mg}}$.

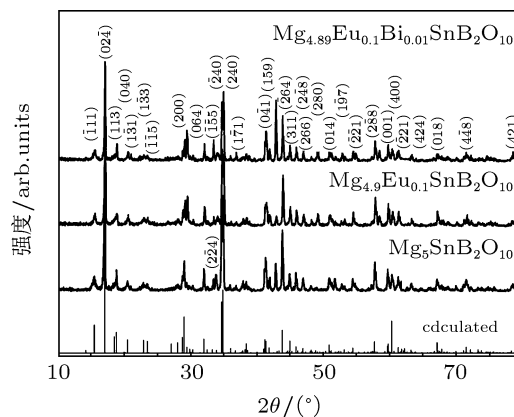


图 1 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 基质, $\text{Mg}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$, $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 和拟合所得标准 XRD 图谱

3.2 发光性能的分析

图 2 为 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$, $\text{Mg}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 和 $\text{Mg}_{4.99}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的漫反射光谱. 从图中可以看出, 样品在可见光区有很强的反射, 与样品的颜色为白色相符合. 对于 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$, 漫反射光谱线在 260—420 nm 处急剧下降, 为基质的带边吸收, 插图为 $[F(R) * E]^2$ 与 E 的关系图, $F(R)$ 由 Kubelka-Munk 函数得到, Kubelka-Munk 函数为 [22]

$$F(R) = (1 - R)^2 / R, \quad (1)$$

其中, R 为反射光谱中的反射比. 从插图可以看出样品的光学带隙为 3.896 eV. 与基质相比, 掺杂 Eu^{3+} 样品的漫反射光谱线在 393, 464 nm 处有明显的吸收, 归属为 Eu^{3+} 的 f—f 跃迁吸收, 单掺 Bi^{3+} 的样品在 260—330 nm 有一个很宽的吸收, 归属为 Bi^{3+} 的 6s6p 激发态的吸收.

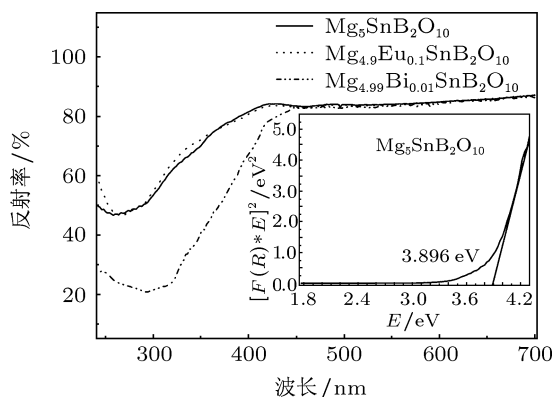


图 2 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$, $\text{Mg}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 和 $\text{Mg}_{4.99}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的漫反射光谱

图 3 为 $\text{Mg}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 样品在 612 nm 监控下的激发光谱. 由图 3 可见, 样品的激发光谱主要由两部分组成, 其中位于 240—350 nm 的宽带激发由 O^{2-} - Eu^{3+} 的电荷迁移带 (CTB) 和 Eu^{3+} 的 f—f 高能级跃迁叠加组成, 位于 318, 361, 376, 381, 393, 414 和 464 nm 处的一系列尖峰, 分别归属为 Eu^{3+} 的 7F_0 — 5H_3 , 7F_0 — 5D_4 , 7F_0 — 5G_7 , 7F_0 — 5L_7 , 7F_0 — 5L_6 , 7F_0 — 5D_3 和 7F_0 — 5D_2 跃迁. 可以看出激发光谱与漫反射光谱基本一致. 一般在 Eu^{3+} 掺杂的荧光粉的激发光谱中, CTB 的强度比 Eu^{3+} 的 f—f 跃迁强度高很多, 然而在 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 基质中, Eu^{3+} 的 7F_0 — 5L_6 强度比 CTB 强很多. 同样的现象在 $\text{Ca}_9\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7$ [23] 中也有报道, 这与基质结构和 Eu^{3+} 占据的格位有关. 图 3 中最强的激发峰

位于 393 nm 处, 与近紫外芯片 (380—410 nm) 很好地匹配.

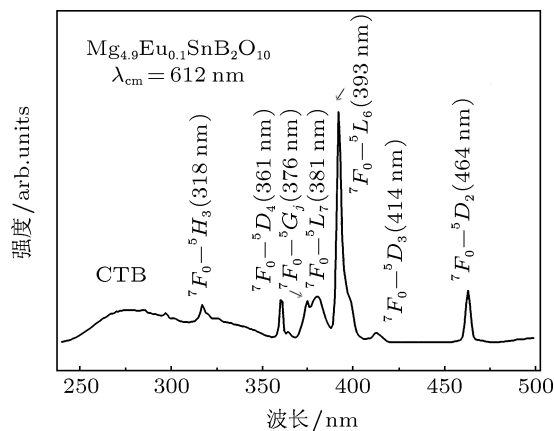


图 3 $\text{Mg}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 样品在 612 nm 监控下的激发光谱

$\text{Mg}_{(5-x)}\text{Eu}_x\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0.01 \leq x \leq 0.13$) 系列样品在 393 nm 激发下的发射光谱如图 4 所示. 由于 Eu^{3+} 的发射主要发生在 4f—4f 能级之间的跃迁, 而 f 电子处于内壳层, 被 $5s^25p^6$ 屏蔽, 所以晶体场对发射波长的影响不大. 从图中可以看出, 发射光谱由一系列位于 579, 591, 612, 652 和 701 nm 的尖峰组成, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $4f^6$ 组态的 5D_0 激发态能级到 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 能级的跃迁. 其中 5D_0 — 7F_0 的跃迁是被选择定则所禁止的, 且对晶体场非常敏感. 只有当 Eu^{3+} 占据低对称性的格位 C_n , C_{nv} 或 C_s 时, 5D_0 — 7F_0 的跃迁才会出现. Eu^{3+} 可以作为结构探针离子, 说明 Mg^{2+} 在 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 中也占据低对称性的格位, 而文献 [19] 报道在 $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 基质中, Mg^{2+} 和 Sn^{4+} 都占据对称格位, 因此需要进一步实验验证. 另外, 从图中可以看出, 位于 612 nm (归属为 Eu^{3+} 的 5D_0 — 7F_2 的电偶极跃迁) 的红光发射比 591 nm (归属为 Eu^{3+} 的 5D_0 — 7F_1 的磁偶极跃迁) 的橙光发射强很多, 进一步说明在基质中 Eu^{3+} 主要占据非对称的格位. 当 $x = 0.10$ 时, 样品的发光强度最高, 当 $x \geq 0.10$ 时因 Eu^{3+} - Eu^{3+} 之间发生非辐射能量传递, 从而发生浓度猝灭并降低发光强度.

图 5(a) 为 $\text{Mg}_{(4.9-y)}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0.005 \leq y \leq 0.04$) 系列样品在 612 nm 监控下的激发光谱. 可以看出: 当 $y < 0.02$ 时, Eu^{3+} 的 7F_0 — 5L_6 和 7F_0 — 5D_2 跃迁强度随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加而增加. 这是因为 Bi^{3+} 的掺入破坏了 Eu^{3+} 周围

环境的对称性, 引入更多的奇次项晶场的成分, 使得 Eu^{3+} 的 $4f^6$ 组态中混入了相反宇称的 $5d$ 组态, 从而使 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁增强. Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 周围环境的微扰主要体现在两方面: 一方面是由于 Bi^{3+} 的离子半径 ($1.03 \text{ \AA}$, $CN = 6$) 比 Mg^{2+} 的离子半径 ($0.72 \text{ \AA}$, $CN = 6$) 大很多; 另一方面由于 Bi^{3+} 取代 Mg^{2+} 的格位, 产生 Mg^{2+} 空位 (即点缺陷), 二者都能引起 Eu^{3+} 周围环境的畸变. 同时从图 5(a) 中可以看出, 除了 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的 CTB 存在以外, 300 nm 附近出现了新的激发峰位, 归属为 Bi^{3+} 的 $6s^2 \rightarrow 6s6p$ 的跃迁, 与图 2 中单掺 Bi^{3+} 样品的漫反射光谱相对应. 随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加, Bi^{3+} 的 $6s^2 \rightarrow 6s6p$ 吸收增强, 且与 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移带相比更靠近长波方向, 所以从图中可以观察到 $250\text{--}350 \text{ nm}$ 的激发宽带的

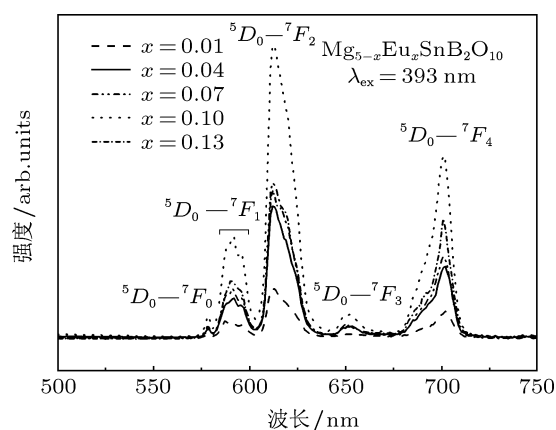


图 4 $\text{Mg}_{(5-x)}\text{Eu}_x\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0.01 \leq x \leq 0.13$) 系列样品在 393 nm 激发下的发射光谱

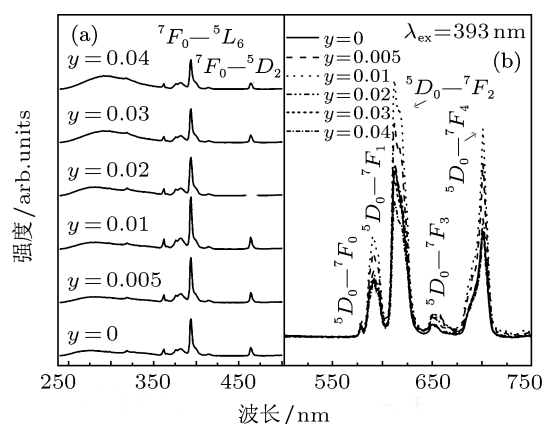


图 5 (a) $\text{Mg}_{(4.9-y)}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0.005 \leq y \leq 0.04$) 系列样品在 612 nm 监控下的激发光谱; (b) $\text{Mg}_{(4.9-y)}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0.005 \leq y \leq 0.04$) 系列样品在 393 nm 激发下的发射光谱

强度逐渐增加且发生红移. 由此可见 Bi^{3+} 的掺入会对 Eu^{3+} 起到一定的敏化作用. 图 5(b) 为 $\text{Mg}_{(4.9-y)}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ ($0 \leq y \leq 0.04$) 系列样品在 393 nm 激发下的发射光谱. 可以看出, 随着 Bi^{3+} 的共掺, Eu^{3+} 的发射逐渐增强, 当 Bi^{3+} 的掺杂浓度为 0.01 时, 发光强度最高, 与 $\text{Mg}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 相比, 发光强度提高了 40% 以上, 进一步说明 Bi^{3+} 的掺入极大地敏化了 Eu^{3+} 的发光, 当 y 大于 0.01 时发生了浓度猝灭.

对最佳样品 $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 在 393 nm 激发下与商用粉 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 在 394 nm 最佳激发下的积分强度进行了比较, 发现其积分强度可达到 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的 110% . 最佳样品 $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的色坐标为 $x = 0.631$, $y = 0.345$, 具有良好的色纯度. 并利用积分球法对最佳样品和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 进行了量子效率 (ϕ_f) 的测试. 在实验中将样品放入积分球中, 而积分球放入 Fluorolog[®]-3 荧光分光光度计中, 分别测试了装样品时和未装样品时 $388\text{--}398 \text{ nm}$ (激发波长上下浮动 5 nm) 激发光谱的积分强度 L_b 和 L_a , 并测试了发射光谱的积分强度 E_b , 量子效率用以下公式计算得到:

$$\phi_f = \frac{E_b}{L_a - L_b}. \quad (2)$$

实验测得最佳样品的量子效率为 65% , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的量子效率为 80% . 因此, $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 作为红光材料有潜力应用在 UV-LED.

4 结论

本文采用传统高温固相法成功制备了 $\text{Mg}_{(5-x-y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 系列样品, 并详细研究其光致发光性能. 样品呈现典型红色发射, 在 393 nm 激发下, 发射峰为 $579, 591, 612, 652$ 和 701 nm 的尖峰, 其中最强发射峰位于 612 nm 处, 归因于占据非对称格位 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁. 随着 Bi^{3+} 的共掺, $\text{Mg}_{(4.9-y)}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_y\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 系列样品的激发光谱中, Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 跃迁增强, 且 $250\text{--}350 \text{ nm}$ 的激发宽带的强度逐渐增加且发生红移, 同时从发射光谱中看出, Eu^{3+} 的发射强度逐渐增加, 说明 Bi^{3+} 对 Eu^{3+} 的发光起到了有效

的敏化作用. 最佳样品 $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 的色坐标为 ($x = 0.631$, $y = 0.345$), 表现良好的色纯度, 与商用红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 相比, 其积分强度为 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 的 110%. 因此,

$\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ 作为一种物理化学性能稳定的红色荧光粉, 在 UV-LED 上有潜在的应用前景.

-
- [1] Nakamura S, Senoh M, Mukai T 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2390
 - [2] Li Y Q, Delsing A C A, de With G, Hintzen H T 2005 *Chem. Mater.* **17** 3242
 - [3] Jang H S, Jeon D Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 041906
 - [4] Schlotter P, Schmide R, Schneider J 1997 *Appl. Phys. A* **64** 417
 - [5] Yamada M, Naitou T, Izuno K, Tamaki H, Murazaki Y, Kameshima M, Mukai T 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L20
 - [6] Fonger W H, Struck C W 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 6364
 - [7] Krupke W F 1966 *Phys. Rev.* **145** 325
 - [8] Oshio S, Matsuoka T, Tanaka S, Kobayashi H 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 3903
 - [9] Tabei M, Shionoya S, Ohmatsu H 1975 *Jpn. J. Appl. Phys.* **14** 240
 - [10] Uheha K, Hirosaki N, Yamamoto Y, Naito A, Nakajima T, Yamamoto H 2006 *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** H22
 - [11] Berker P 1998 *Adv. Mater.* **10** 979
 - [12] Rabinovitz R L, Johnston K J, Diaz A L 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 13884
 - [13] Song E H, Zhao W R, Zhang W, Ming H C, Yi Y C, Zhou M K 2010 *J. Lumin.* **130** 2495
 - [14] Li P L, Yang Z P, Pang L B, Wang Z J, Guo Q L 2008 *J. Rare. Earth.* **26** 44
 - [15] Li Z H, Zeng J H, Zhang G C, Li Y D 2005 *J. Solid. State. Chem.* **178** 3624
 - [16] Liu L Y, Zhang Y L, Hao J Q, Li C Y, Tang Q, Zhang C X, Su Q 2006 *Mater. Lett.* **60** 639
 - [17] Ding X, Xu Y, Guo C F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6636 (in Chinese) [丁旭, 徐琰, 郭崇峰 2010 物理学报 **59** 6636]
 - [18] Konijnendijk W L, Blasse G 1985 *Mater. Chem. Phys.* **12** 591
 - [19] Kawano T, Yamane H 2010 *Chem. Mater.* **22** 5937
 - [20] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
 - [21] Wang J G, Jing X P, Yan C H, Lin J H 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** G186
 - [22] Kubelka P, Munk F 1931 *Z. Tech. Phys.* **12** 593
 - [23] Wei D L, Huang Y L, Shi L, Qiao X, Seo H J 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** H885

Preparation and luminescence properties of a red phosphor $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ for light emitting diode*

Wang Qian Ci Zhi-Peng[†] Wang Yu-Hua[‡] Zhu Ge Wen Yan
Liu Bi-Tao Que Mei-Dan

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 7 April 2012; revised manuscript received 4 June 2012)

Abstract

A novel $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ red phosphor is synthesized by a solid-state reaction, whose structure and photoluminescence properties are investigated through X-ray diffraction, diffuse reflection spectrum and photoluminescence spectrum. The excitation spectrum centred at 393 nm reveals the ${}^7F_0-{}^5L_6$ characteristic transition of Eu^{3+} , which matches well with the near ultraviolet chip for light emitting diode (LED). In the emission spectrum under 393 nm excitation, peaks at 591, 612 and 701 nm could be attributed to the transitions of ${}^5D_0-{}^7F_1$, ${}^5D_0-{}^7F_2$ and ${}^5D_0-{}^7F_4$ of Eu^{3+} , respectively. With the introduction of Bi, the emission intensity is improved due to the energy transfer from Bi^{3+} to Eu^{3+} . In this paper, the optimal doping concentration of Eu^{3+} and Bi^{3+} is determined to study the photoluminescence properties and the optimal sample $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ is obtained. The integral intensity of the emission spectrum for $\text{Mg}_{4.89}\text{Eu}_{0.1}\text{Bi}_{0.01}\text{SnB}_2\text{O}_{10}$ phosphor excited at 393 nm is about 1.1 times stronger than that of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ excited at 394 nm.

Keywords: red phosphor, LED, $\text{Mg}_5\text{SnB}_2\text{O}_{10}$

PACS: 78.55.-m, 78.40.-q, 78.45.+h

* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 50925206).

[†] E-mail: cizhp@lzu.edu.cn

[‡] E-mail: wyh@lzu.edu.cn