

Li⁺ 和 Er³⁺ 掺杂对 Ba₂SiO₄:Eu²⁺ 发光性能的影响*罗林龄¹⁾ 唐科²⁾ 朱达川^{1)†} 韩涛¹⁾³⁾ 赵聪¹⁾

1) (四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

2) (成都理工大学地球物理学院, 成都 610059)

3) (重庆文理学院材料交叉学科研究中心, 重庆 402168)

(2013年3月7日收到; 2013年4月24日收到修改稿)

采用化学沉淀法一次煅烧工艺制备了 Ba_{1.99-x/2-2y}SiO₄:Eu_{0.01}²⁺, Li_{x+y}⁺, Er_y³⁺ 绿色荧光粉, 用 X 射线衍射仪和荧光分光光度计对样品的晶体结构、发光性能进行表征. 结果表明: 少量 Eu²⁺, Li⁺ 和 Er³⁺ 的共掺杂没有改变晶体结构; 其激发光谱分布在 270—440 nm 波长范围, 谱峰位于 288 nm, 360 nm 处, 可以被 InGaN 管芯产生的 360—410 nm 辐射有效激发; 在 360 nm 近紫外光激发下, 测得其发射光谱峰值在 500 nm 处, 是 Eu²⁺ 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 跃迁的典型发射; 荧光粉发光强度随着 Li⁺ 掺杂量的增大先增强, 后减弱, 当 x = 0.1 时, 发光强度最大; 随着 Li⁺, Er³⁺ 共掺杂量的增加 (y = 0.012), 出现位于 530 nm 和 488 nm 的发射峰, 对应于 Er³⁺ 的 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{7/2} → ⁴I_{15/2} 特征发射, 同时分析了 Eu²⁺ → Er³⁺ 的能量传递过程.

关键词: 化学沉淀法, Ba₂SiO₄:Eu²⁺, Li⁺, Er³⁺, 能量传递, 发光性能

PACS: 78.60.Lc, 78.55.-m, 32.50.+d

DOI: 10.7498/aps.62.157802

1 引言

1993 年, 日本在蓝光 InGaN 芯片上获得技术突破^[1], 于 1996 年实现了白光 LED. 白光 LED 以寿命长、节能、环保、体积小、反应速度快等显著优点迅速发展, 被誉为第四代绿色照明光源^[2]. 目前实现白光 LED 的主要方法是蓝光 InGaN 芯片激发 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG) 荧光粉产生黄光, 与芯片蓝光混合成白光. 由于 YAG 荧光粉发射光谱缺少红光成分, 存在稳定性差、光衰严重、显色指数低、色温高等缺陷^[3], 严重地影响了荧光粉的光效和寿命. 因此, 人们开始研究近紫外 LED 芯片激发三基色荧光粉实现白光, 该方法将多种荧光粉涂覆在近紫外 LED 芯片上, 芯片激发荧光粉发射红、绿、蓝三色光, 叠加得到白光^[4]. 近紫外激发的三基色白光 LED 由于具有显色性好、色坐标受各种因素影响小、颜色稳定等优点, 且近紫外芯片具有更高的稳定性和更强的光输出, 所制成的灯具也具

有更高的发射强度^[5], 成为白光 LED 照明的发展方向, 因而对近紫外激发三基色荧光粉的基质与掺杂体系的深入研究具有重要意义.

目前, 用于近紫外 LED 芯片激发的荧光粉主要是硅酸盐荧光粉, 其发光效率高, 具有良好的热稳定性和化学稳定性^[6]. 其中, Ba₂SiO₄:Eu²⁺ 荧光粉在近紫外光激发下发绿光, 绿色荧光粉的发光效率对三基色荧光的总光通量影响很大^[7], 因此需要对其进行更深入的研究. 对 Ba₂SiO₄:Eu²⁺ 绿色荧光粉的研究主要是通过合成工艺的改进^[8]、不同离子的掺杂^[9]、碱土金属比例的调节^[10]等方法来提高发光性能.

目前为止, 还未见 Ba₂SiO₄:Eu²⁺ 中掺杂 Li⁺, Er³⁺ 的报道. 以往的研究中, 大多采用高温固相法合成样品, 由于稀土离子半径较大、氧化物熔点高, 使之难以均匀掺杂到基质内, 通常只在晶界析出^[11], 且合成温度较高, 对设备要求高, 同时颗粒粒径分布不均, 需要进行研磨处理, 降低发光效率, 采用温和的合成方法, 降低合成温度成为研究的另

* 重庆市科技攻关计划 (批准号: 2009AB4171) 和重庆市教育委员会科学技术研究基金 (批准号: KJ111201) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zdc89@163.com

一热点. 化学沉淀法能使原料细化、均匀混合, 且具有工艺简单、煅烧温度低、时间短、颗粒分散性好、粒度均匀、发光性能好等优点, 因此本文采用化学沉淀法, 结合一次煅烧工艺制备了一系列 $\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}^+, \text{Er}_y^{3+}$ 荧光粉, 在前驱物热分解形成基质的同时完成离子掺杂与还原, 并对其发光特性进行了研究, 分析了 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递过程.

2 实验

按 $\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}^+, \text{Er}_y^{3+}$ 的化学计量比称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯), LiNO_3 (分析纯), NH_4HCO_3 (分析纯), Er_2O_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), SiO_2 (99.99% 纳米级). NH_4HCO_3 为理论用量的两倍.

采用化学沉淀法合成 $\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}^+, \text{Er}_y^{3+}$ 荧光粉. 首先用浓 HNO_3 将 Er_2O_3 , Eu_2O_3 溶解, 配置成一定浓度的标准溶液, 定量移取后加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , 再将纳米级 SiO_2 加入溶液中, 充分搅拌混合均匀. 滴加 NH_4HCO_3 溶液直至溶液呈碱性, 直接烘干, 经研磨后得到前驱体粉末. 将前驱体于 1150°C 弱还原气氛 (95% N_2 , 5% H_2) 中煅烧 3 h, 随炉冷却后, 研磨即得到样品.

物相检测采用日本岛津 XRD-6000 (40 kV, 30 mA, 辐射源为铜靶, 扫描范围 $15^\circ-70^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$), 用 Hitachi F-7000 测量样品激发发射光谱. 所有测量都在室温下进行.

3 结果与讨论

3.1 样品的物相分析

图 1 为系列样品的 XRD 图, 通过与标准卡片 (JCPDS#26-1403) 对比可知, 采用化学沉淀法一次煅烧工艺制备的样品 XRD 数据与标准卡片数据一致, 并未发现原料或其他杂质的衍射峰, 表明在 1150°C 下煅烧 3 h 可生成 Ba_2SiO_4 晶体, Eu^{2+} , Li^+ , Er^{3+} 的共掺杂并没有改变样品的晶体结构. Ba_2SiO_4 晶体属于斜方晶系, $Pnam$ 空间群, 晶格常数 $a = 0.7508 \text{ nm}$, $b = 1.0214 \text{ nm}$, $c = 0.58091 \text{ nm}$. 图 2 为 Ba_2SiO_4 的晶体结构图, Ba_2SiO_4 晶体结构属于典型的岛状硅酸盐, 每一个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 独立存在, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 之间通过两种不同配位的 Ba^{2+} 相连. 沿 c 轴方向上, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 平行于 c 轴成链状排列,

Ba1 位于 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 顶点氧原子与另一个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 底面的三个氧原子之间, 有 10 个 O^{2-} 配位 [12], Ba1 , Si^{4+} 和 $\text{Ba1}'$ 沿 c 轴成链状, Ba2 则位于六条 Ba1 , Si^{4+} , $\text{Ba1}'$ 链的间隙里, 如图 2(a) 所示. Ba2 有 9 个 O^{2-} 配位 [13], Ba2 与 $\text{Ba2}'$ 沿 b 轴成链状, 如图 2(b) 所示. Eu^{2+} (0.109 nm), Er^{3+} (0.1004 nm) 与 Ba^{2+} (0.135 nm) 离子半径相差较小, 可随机置取代 Ba1 , Ba2 位置, Li^+ 半径较小 (0.059 nm), 进入基质晶格后可取代 Ba^{2+} 或进入晶格间隙 [14].

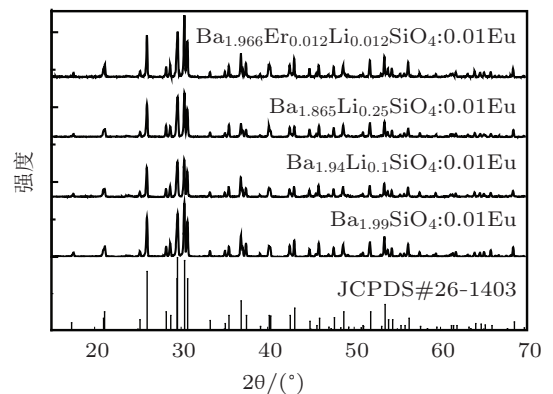


图 1 $\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}^+, \text{Er}_y^{3+}$ 系列样品的 XRD 图

3.2 样品的发光性能

3.2.1 Li^+ 掺杂对 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响

图 3(a) 为 $\text{Ba}_{1.99}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_{1.865}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{0.25}^+$ 的激发光谱和发射光谱. $\text{Ba}_{1.99}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}$ 的激发光谱主要由位于 288 nm, 360 nm 的两个宽峰组成, 属于 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收带, 位于 288 nm 处的激发峰还有基质吸收的贡献 [15]. 其发射光谱是峰值位于 500 nm 的不对称宽峰, 属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 宽带允许跃迁. 在 Ba_2SiO_4 基体中, 有 Ba1 和 Ba2 两种 Ba^{2+} 位置, Eu^{2+} 取代 Ba^{2+} 占据两种不同配位环境, 用高斯拟合对数据进行处理, 结果如图 3(a) 所示, 得到峰值位于 494 nm 和 518 nm 处的两个高斯峰, 两个光谱复合得到不对称光谱. Li^+ 掺杂使样品在 288 nm, 360 nm 处的激发峰强度分别提高了 271% 和 143%. Li^+ 的掺杂主要起三种作用: 首先, Li^+ 进入基质后取代 Ba^{2+} , 两个 Li^+ 才能取代一个 Ba^{2+} 达到电荷平衡, 同时 Li^+ 半径较小, 可进入晶格间隙, 产生缺陷, 缺陷在一定程度上充当敏化剂 [16], 从而提高发光强度; 其次, Li^+ 的化合物熔点低, 可降低煅烧温度, 有利于 Eu^{2+} 扩散和置换过程的进行, 促进 Eu^{2+} 进入 Ba_2SiO_4 基质中形成发光中心 [17], 从而提高发光

强度;此外, Li^+ 的掺杂还能促进基质对能量的吸收^[15], 加强基质与 Eu^{2+} 之间的能量传递, 使发光强度增强. 掺杂 Li^+ 的样品在 288 nm 处激发强度剧增就与 Li^+ 促进基质对光的吸收有关.

在 360 nm 近紫外光的激发下, Li^+ 掺杂量对发光强度的影响如图 3(b) 所示, 发光强度随着 Li^+ 掺杂量的增加先增强后减弱, 当 Li^+ 掺杂量达到 0.1

时, 发光强度最大, 提高了 177%. 这是因为当 Li^+ 掺杂量较小时, 其助熔、促进基质光吸收和加强能量传递的作用随 Li^+ 掺杂量的增加逐渐增大; 但随着 Li^+ 掺杂量的进一步增加, 易造成基体结块, 出现玻璃态, 加大 Eu^{2+} 进入基质的难度, 同时大量的 Li^+ 也使基质缺陷增多, 造成晶格畸变, 或生成了少量的杂相, 降低发光强度^[18].

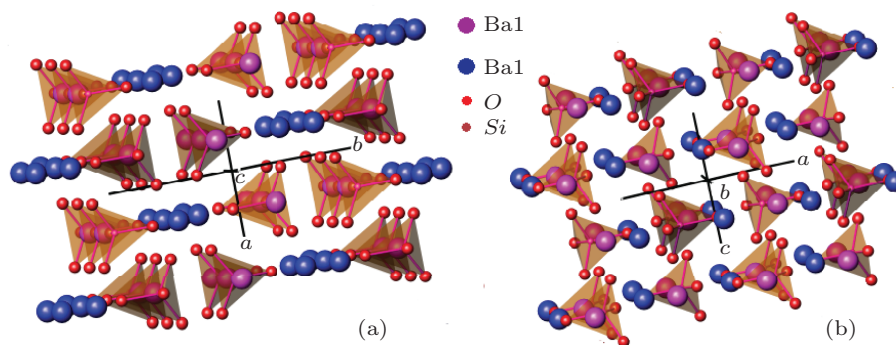


图2 Ba_2SiO_4 的晶体结构

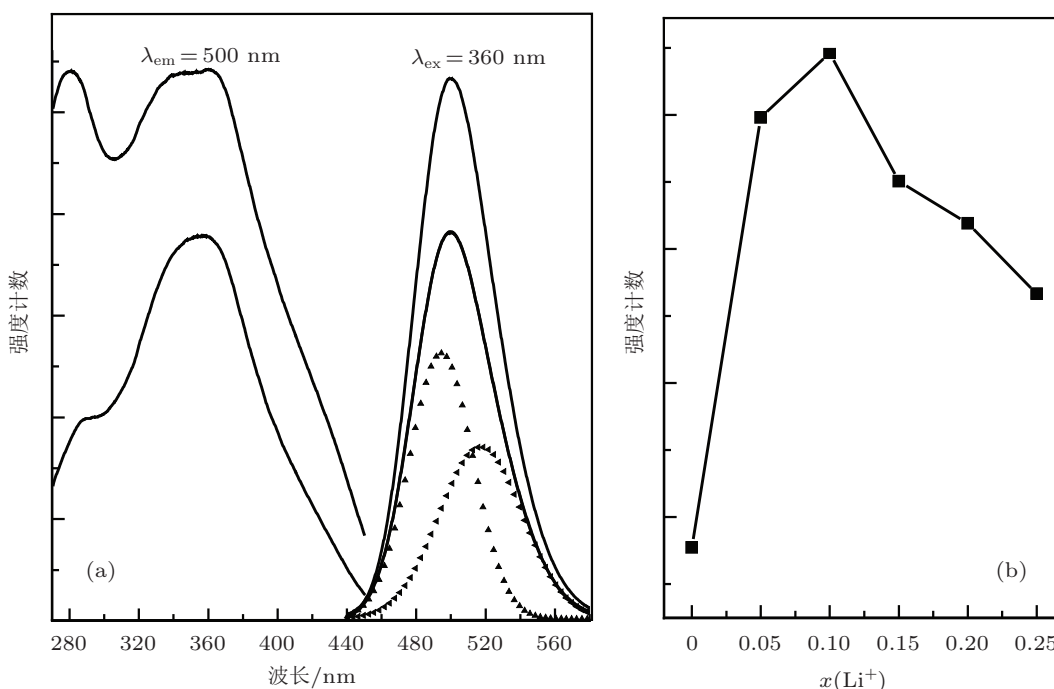


图3 (a) $\text{Ba}_{1.99}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}$ 和 $\text{Ba}_{1.865}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{0.25}^+$ 的激发与发射光谱; (b) 不同 Li^+ 含量对发光强度的影响

3.2.2 Er^{3+} 掺杂对 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响

图 4 为 $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{0.02}^+, \text{Er}_{0.02}^{3+}$ 样品监控波长为 500 nm 的激发光谱和在 352 nm 近紫外光激发下的发射光谱. 监控波长为 500 nm 的激发

光谱有波长位于 385 nm, 370 nm, 352 nm 和 288 nm 的四个激发峰, 分别对应于 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (385 nm) 吸收和 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 吸收带. 样品在 352 nm 近紫外光激发下, 发射光谱出现三个发射峰: Er^{3+} 的特征跃迁发射 $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (488 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (530 nm) 和 Eu^{2+} 的特征跃迁发射

$4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ (500 nm). 如图 5 所示 [19–21], Er^{3+} 有丰富的能级结构, 在红外和可见光区有很好的发射.

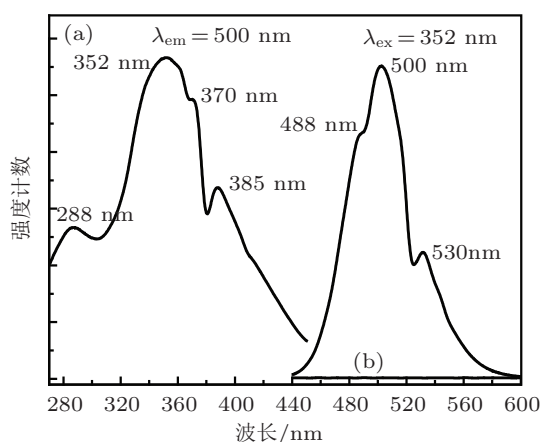


图 4 (a) $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{0.02}^{+}, \text{Er}_{0.02}^{3+}$ 的激发与发射光谱; (b) $\text{Ba}_{1.97}\text{SiO}_4:0.02\text{Er}^{3+}$ 在 352 nm 近紫外光激发下的发射光谱

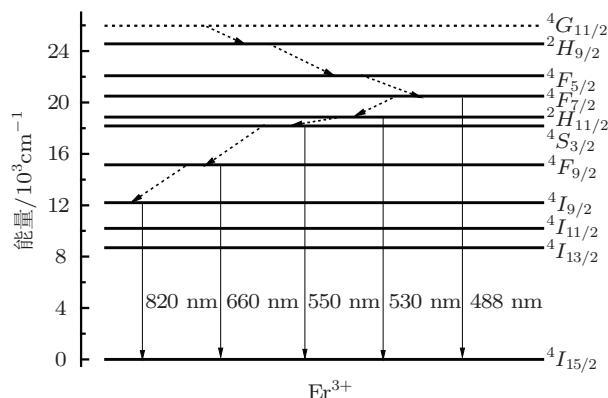


图 5 Er^{3+} 能级图

在一定的晶体场环境下, Er^{3+} 受到 385 nm 近紫外光激发时发生 $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$ 跃迁, Er^{3+} 处于激发态, 经过一系列非辐射弛豫或辐射跃迁过程能够达到 $2H_{9/2}, 4F_{5/2}, 4F_{7/2}, 2H_{11/2}, 4S_{3/2}, 4F_{9/2}, 4I_{9/2}, 4I_{11/2}, 4I_{13/2}, 4I_{15/2}$ 能级. Er^{3+} 的 $4F_{7/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 跃迁处于蓝绿光区, $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 跃迁在绿色光区. Er^{3+} 在 $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [22] 和富含硅的氧化硅薄膜 [23] 里都在 530nm 处有较强的绿光发射. Er^{3+} 的吸收带窄 [22], 352nm 近紫外光激发时, Er^{3+} 不能直接受激发, 因此样品 $\text{Ba}_{1.97}\text{SiO}_4:0.02\text{Er}^{3+}$ 在 352 nm 近紫外光激发下并不发光, 其发射光谱如图 5(b) 所示, 而样品 $\text{Ba}_{1.95}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{0.02}^{+}, \text{Er}_{0.02}^{3+}$ 的发射光谱中却存在 488 nm 和 530 nm Er^{3+} 的特征发射, 说明 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 有能量传递现象.

3.2.3 Er^{3+} 掺杂量对 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 发光性能的影响

图 6 为 $\text{Ba}_{1.99-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_y^{+}, \text{Er}_y^{3+}$ ($y = 0$ —

0.02) 在 352 nm 近紫外光激发下的发射光谱, $\text{Li}^{+}, \text{Er}^{3+}$ 等量掺杂以达到电荷平衡. Er^{3+} 掺杂量 $y = 0.004$ 时, 发光强度得到提高, 530 nm 处有不明发射峰, 在 488 nm 处没有 Er^{3+} 的发射; 当 Er^{3+} 掺杂量增加到 $y = 0.012$ 时, 发射强度进一步增大, 在 530 nm 处出现发射峰, 在 488 nm 处发射仍不明显. $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递可用辐射传递来解释: $\text{Ba}_{1.99}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}$ 在 440—600 nm 范围内有较强的发射, Er^{3+} 的 $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}, 4F_{5/2}$ 吸收分别位于 453 nm 和 488 nm 处 [22], Eu^{2+} 的发射光谱与 Er^{3+} 的吸收光谱重叠, 满足辐射跃迁的条件. Er^{3+} 吸收 453 nm 和 488 nm 的光辐射后, 经无辐射弛豫过程, 到达 $2H_{11/2}$ 能级, 发生 $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ 跃迁, 发出 530 nm 绿光, 并与 Eu^{2+} 的 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 跃迁叠加得到图谱. 当 Er^{3+} 掺杂量增加到 $y = 0.016$

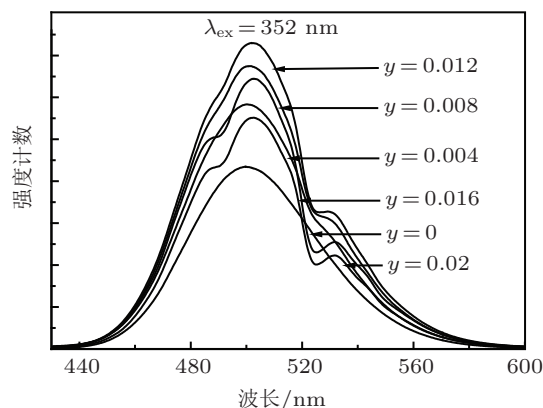


图 6 $\text{Ba}_{1.99-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_y^{+}, \text{Er}_y^{3+}$ 的发射光谱

时, 530 nm 处的发射峰更凸出, 并在 488 nm 处有发射峰, 能量传递机理为辐射跃迁传递和非辐射跃迁传递共同作用. 非辐射跃迁的三种形式中声子辅助传递过程可以在两离子激发态能级不匹配的条件下完成 [24,25], 当 Eu^{2+} 受到 352 nm 近紫外光激发时, 发生 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁, 由于 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能量 ($28.41 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) 与 Er^{3+} 的 $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$ 跃迁能量 ($25.97 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) 相近, 有一定的能级匹配, 使能量传递成为可能 [24]. 当 Eu^{2+} 处于激发态时, 可以通过释放声子的形式降低能量, 然后无辐射传递给 Er^{3+} , Er^{3+} 由激发态 $4G_{11/2}$ 经过一系列无辐射弛豫过程, 发出 488 nm 或 530 nm 的光. Er^{3+} 的 $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$ 跃迁能量和 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁能量不完全匹配, Eu^{2+} 受激发后能量较高, 释放声子以降低能量, 一个声子的能量约为 350 cm^{-1} [26], 两能级差需要释放多个声子, 降低了能量传递的效率; Er^{3+} 能级结构比较复杂, 还有比 $4F_{7/2}$ 和 $2H_{11/2}$ 更低的能级, $4F_{7/2}$ 和 $2H_{11/2}$ 可非辐射弛豫到其他低

能态能级,降低 488 nm 和 530 nm 处的发光强度; Er^{3+} 的 $^4F_{7/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 能级还可能吸收 Eu^{2+} 发射的波长在 488 nm 和 530 nm 附近的光子达到激发态,通过辐射跃迁或非辐射弛豫达到其他低能级,降低 488 nm 和 530 nm 附近发射光谱的强度.随着 Er^{3+} 掺杂量的进一步增大,大量的 Er^{3+} 和 Li^+ 的加入使晶格产生畸变,加大 Eu^{2+} 进入基质的难度,发光强度下降.

4 结论

采用化学沉淀法一次煅烧工艺制备了

$\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4\cdot\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}, \text{Er}_y^{3+}$ 系列荧光粉,并对其表征.实验结果表明:少量的掺杂元素没有改变基质的晶体结构. Li^+ 的掺杂可增强基质对光的吸收,降低煅烧温度,从而提高发光强度,随着 Li^+ 掺杂量的增加发光强度先增强后减弱, Li^+ 掺杂量为 0.1 时,发光强度达到最大. Li^+ , Er^{3+} 共掺时,荧光粉发光强度随 Li^+ , Er^{3+} 共掺杂量的增加先增强后减弱, Li^+ , Er^{3+} 掺杂量 $y = 0.012$ 时,发光强度最大,并出现 488 nm 和 530 nm 的发射峰,归因于 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的能量传递,其传递机理为辐射跃迁和非辐射声子辅助传递共同作用.

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 8189
- [2] Cao S X, Han T, Tu M J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 127802 (in Chinese) [曹仕秀, 韩涛, 涂铭旌 2011 物理学报 **60** 127802]
- [3] Zhao C, Ma M X, Han T, Cao S X, Zhu D C 2011 *Chin. J. Lumin.* **32** 1099 (in Chinese) [赵聪, 马明星, 韩涛, 曹仕秀, 朱达川 2011 发光学报 **32** 1099]
- [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] Luo H B 2010 *MS Dissertation* (Zhejiang: Zhejiang University) (in Chinese) [罗海滨 2010 硕士学位论文 (浙江: 浙江大学)]
- [6] Ma M X, Zhu D C, Tu M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5826 (in Chinese) [马明星, 朱达川, 涂铭旌 2009 物理学报 **58** 5826]
- [7] Yang Z P, Song Y C, Han Y, Zhao Q, Zhou D Z, Pan F 2012 *J. Chin. Rare Earths Soc.* **30** 47 (in Chinese) [杨志平, 宋延春, 韩月, 赵青, 周东, 潘飞 2012 中国稀土学报 **30** 47]
- [8] Birkel A, DeCino N A, George N C, Hazelton K A, Hong B, Seshadri R 2013 *Solid State Sci.* **19** 51
- [9] Huang Z, Chen Y J, Chen L, Xie Y, Xiao L J, Yang Y 2013 *Ceram. Int.* **39** 2709
- [10] Han J K, Hannah M E, Piquette A, Micone J, Hirata G A, Talbot J B, Mishra K C, McKittrick J 2013 *J. Lumin.* **133** 184
- [11] Song G L, Sun K X 2006 *Spectrosc. Spect. Anal.* **26** 1806 (in Chinese) [宋国利, 孙凯霞 2006 光谱学与光谱分析 **26** 1806]
- [12] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, Park H L 2005 *Solid State Commun.* **133** 187
- [13] Liu H L, Guo S, Hao Y Y, Wang H, Xu B S 2012 *J. Lumin.* **132** 2908
- [14] Yang J L, Wang Z 2010 *J. Chin. Rare Earths soc.* **28** 536 (in Chinese) [杨继兰, 王卓 2010 中国稀土学报 **28** 536]
- [15] Zhang M, Wang J, Zhang Q H, Ding W J, Su Q 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 33
- [16] Zhong D, Hu X Y, Li Z H, Li Y X 2009 *J. Chin. Rare Earths soc.* **27** 36 (in Chinese) [钟丹, 胡小野, 李振华, 李永绣 2009 中国稀土学报 **27** 36]
- [17] Ma M X, Zhu D C, Tu M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6512 (in Chinese) [马明星, 朱达川, 涂铭旌 2009 物理学报 **58** 6512]
- [18] Pu Y, Zhu D C, Han T 2012 *Chin. J. Lumin.* **33** 12 (in Chinese) [蒲勇, 朱达川, 韩涛 2012 发光学报 **33** 12]
- [19] Sugiyama M, Fujimoto Y, Yanagida T, Totsuka D, Kurosawa S, Futami Y, Yokota Y, Chani V, Yoshikawa A 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **664** 127
- [20] Kumar G A, Pokhrel M, Sardar D K 2012 *Mater. Lett.* **68** 395
- [21] Kumar G A, Pokhrel M, Martinez A, Dennis R C, Villegas I L, Sardar D K 2012 *J. Alloys. Compd.* **513** 559
- [22] Raju G S R, Park J Y, Jung H C, Pavitra E, Moon B K, Jeong J H, Yu J S, Kim J H, Choi H 2011 *J. Alloys. Compd.* **509** 7537
- [23] Zhu F, Xiao Z S, Yan L, Zhang F, Zhong K, Cheng G A 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **267** 3100
- [24] Wang D Y, Xie P B, Zhang W P, Lou L R, Xia S D 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 329 (in Chinese) [王殿元, 谢平波, 张慰萍, 楼立人, 夏上达 2001 物理学报 **50** 329]
- [25] Zhang S Y, Bi X Z 1991 *Spectrum Theory of Rare Earth* (Jilin: Jilin science & technology press) p214 (in Chinese) [张思远, 毕宪章 1991 稀土光谱理论 (吉林: 吉林科学技术出版社) 第 214 页]
- [26] Zhang S Y, Bi X Z 1991 *Spectrum Theory of Rare Earth* (Jilin: Jilin science & technology press) p228 (in Chinese) [张思远, 毕宪章 1991 稀土光谱理论 (吉林: 吉林科学技术出版社) 第 228 页]

Effect of Li^+ and Er^{3+} co-doping on the luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^*$

Luo Lin-Ling¹⁾ Tang Ke²⁾ Zhu Da-Chuan^{1)†} Han Tao¹⁾³⁾ Zhao Cong¹⁾

1) (College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (Chengdu University of Technology, College of Geophysics, Chengdu 610059, China)

3) (Research Center for Material Interdisciplinary Science, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402168, China)

(Received 7 March 2013; revised manuscript received 24 April 2013)

Abstract

A series of $\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}^+, \text{Er}_y^{3+}$ green phosphors were synthesized by one-step calcination process with precursor prepared by chemical precipitation. X-ray diffraction (XRD) and fluorescence spectrophotometry were employed to characterize the crystal structure and luminescent properties, respectively. The results show that co-doping of Eu^{2+} , Li^+ or Er^{3+} do not change the crystal structure. The excitation band of green phosphors $\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}^+, \text{Er}_y^{3+}$ extends from 270 to 440 nm, with peaks appearing around 288 and 360 nm, thus the phosphors can be excited effectively by InGaN chip which produces ultraviolet light in the range of 350—410 nm. The emission spectrum excited by 360 nm shows a characteristic wide band with a peak at about 500 nm, which can be attributed to the typical $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition emission of Eu^{2+} . The emission spectrum intensity of $\text{Ba}_{1.99-x/2}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_x^+$ first increases with increasing Li^+ doping concentration, and then decreases. The strongest emission intensity occurs when Li^+ doping concentration is 0.1. Two additional peaks appear in the emission spectrum of $\text{Ba}_{1.99-x/2-2y}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.01}^{2+}, \text{Li}_{x+y}^+, \text{Er}_y^{3+}$ green phosphors around 488 nm and 530 nm separately when the phosphors are co-doped with Li^+ and Er^{3+} from 0 to 0.012, which are attributed to the $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition emission of Er^{3+} , the energy transfer effect from Eu^{2+} to Er^{3+} is also analyzed.

Keywords: chemical precipitation, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, Li^+ , and Er^{3+} , energy transfer, luminescent properties

PACS: 78.60.Lc, 78.55.-m, 32.50.+d

DOI: 10.7498/aps.62.157802

* Project supported by the Science and Technology Key Program of Chongqing, China (Grant No. 2009AB4171), and the Science and Technology Research Foundation of the Education Committee of Chongqing, China (Grant No. KJ111201).

† Corresponding author. E-mail: zdc89@163.com