

近紫外激发具有颜色可调的 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 荧光粉

李永进 黄杨彬 刘群 邱建备 尹兆益 宋志国

Color-tunableness of $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation

Li Yong-Jin Huang Yang-Bin Liu Qun Qiu Jian-Bei Yin Zhao-Yi Song Zhi-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 177803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.177803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

半导体量子点在白光LED器件上的应用研究

Application of semiconductor quantum dots to white-light-emitting diodes

物理学报.2015, 64(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137801>

Eu^{3+} 掺杂 CaMoO_4 微米荧光粉发光性质的研究

Luminescence properties of Eu^{3+} doped CaMoO_4 micron phosphors

物理学报.2015, 64(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107803>

生长条件对Ga掺杂ZnO薄膜微观结构及光致发光性能的影响

Effects of growth conditions on the microstructures and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films

物理学报.2015, 64(8): 087803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087803>

新型电子俘获型材料 $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}\text{La}^{3+}$ 长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}\text{La}^{3+}$ phosphors

物理学报.2015, 64(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017802>

Tm^{3+} 掺杂锗碲酸盐玻璃的近 $2\mu\text{m}$ 光谱性质

Spectroscopic properties of $\sim 2\mu\text{m}$ emissions of Tm^{3+} -doped germanate-tellurite glasses

物理学报.2014, 63(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247801>

近紫外激发具有颜色可调的 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 荧光粉*

李永进¹⁾ 黄杨彬¹⁾ 刘群²⁾ 邱建备²⁾ 尹兆益²⁾ 宋志国^{2)†}

1)(云南工商学院, 昆明 651700)

2)(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2015年3月23日收到; 2015年5月13日收到修改稿)

本文采用固相法在 500 °C 合成了 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 荧光粉, 并通过 XRD, SEM, 吸收, 激发和发射光谱研究了其结构、形貌和发光特性. XRD 和 SEM 结果表明在 500 °C 下即可成功合成纯四方相片层结构的 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 荧光粉. 吸收光谱表明掺杂 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子使 BiOCl 形成杂质能级; 激发光谱显示该荧光粉具有来自于基质 BiOCl 价带 (VB) 到导带 (CB) 跃迁的优异宽带近紫外激发特性. 在 380 nm 近紫外光激发下, 同时获得了 Er^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子的特征发射峰, 其中发光中心位于 410 nm (${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 525 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 554 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 673 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) 的发射峰来自于 Er^{3+} 离子的跃迁, 而 581 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 594 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 622 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 653 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), 699 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) 的发射峰则来自于 Eu^{3+} 离子的跃迁. 值得注意的是, 与传统 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的材料不同, 该荧光粉还具有独特高效的紫光 (Er^{3+}) 和长波红光 (Eu^{3+}) 发射特性, 分析表明这与 BiOCl 的结构有关; 并且通过改变掺杂浓度, 实现了发光颜色由黄绿光 \rightarrow 黄光 \rightarrow 橙红光的调节. 研究结果表明 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 荧光粉有望成为一种潜在的近紫外激发白光 LED 荧光粉.

关键词: $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl , 近紫外激发, 颜色可调

PACS: 78.55.-m, 78.20.-e, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.64.177803

1 引言

白光 LED 由于其高效、节能、环保、长寿命、体积小等优点, 已成为新一代固态照明光源 [1]. 然而, 目前商业化的白光 LED (蓝光 LED 芯片 + 黄光 YAG:Ce³⁺ 荧光粉组合) 虽然效率高, 但依然存在光色稳定性差和显色指数低等问题 [2]. 相对其他方法而言, 近紫外 LED 芯片与可被近紫外激发的红、绿、蓝三基色荧光粉结合的近紫外白光 LED 由于兼具显色性和发光效率的特点 [3], 已成为当前解决上述问题的一种重要思路和研究热点.

在众多的稀土离子中, Er^{3+} 和 Eu^{3+} 分别是形成上转换和下转换发光最为重要的光活性离子.

Eu^{3+} 激活的荧光粉在紫外光激发下能发射单色性很好、量子效率高的红色荧光 [4,5]; 然而 Eu^{3+} 离子的电子跃迁属于 4f—4f 禁戒跃迁, 这会限制它们的激发及发光效率 [6]. 在一些材料中电荷迁移激发可以提高 Eu^{3+} 激发效率, 但在大多数 Eu^{3+} 掺杂荧光粉中, 由于晶体环境的电负性高使其电荷迁移带主要集中在短波长的紫外波段 [7], 这在一定程度上限制其 Eu^{3+} 激活荧光粉在白光 LED 中的应用. 对 Er^{3+} 离子掺杂发光材料, 通常在 980 和 808 nm 近红外光激发下可以得到高效可见上转换发光和近红外荧光 [8,9], 但在紫外激发下大多只获得较弱的绿光和红光发射. 因此相对上转换发光而言, Er^{3+} 紫外激发下的可见荧光及其在 LED 方面的潜在应

* 国家自然科学基金 (批准号: 61465006, 61265007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: songzg@kmust.edu.cn

用鲜有研究. BiOCl作为一种新型宽带隙的半导体材料,其带隙根据制备方法不同可以在2.92 eV到3.5 eV之间变化^[10-12].由于具有独特的电子结构与晶体结构、良好的光学性能、催化性能等,BiOCl目前被广泛应用到催化剂、铁电材料和颜料等领域^[13].BiOCl晶体结构属于PbFCl型四方晶系结构,其空间群为 $P4/nmm$ (No. 129),对称性为 D_{4h} ,其中 Bi^{3+} 离子占据 C_{4v} 格位^[13].因此当掺杂稀土离子时,稀土离子取代基质中 Bi^{3+} 离子,不会改变BiOCl晶格,仍具有 C_{4v} 点对称;而这种低的晶体格位往往有利于掺杂稀土离子发光^[12].另外,由于具有独特的二维片层结构,在晶体内部会形成强极化作用电场.因此当稀土离子取代 Bi^{3+} 占据其位点时,其周围环境具有很强的非对称性和强极化性.这种独特的晶体场能影响稀土离子跃迁选择定则,从而作用于稀土离子的发光^[12,14].自2013年以来,BiOCl作为一种新型的稀土掺杂基质材料而受到了关注.在前期研究中,我们发现稀土离子 Er^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂BiOCl具有优异的发光性能^[15-17];更为重要的是,BiOCl: Eu^{3+} 具有独特而高效的宽带近紫外激发性能^[12,14,18],有望作为近紫外激发的白光LED红色荧光粉.因此,我们希望通过 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺BiOCl,进一步探索基质结构对其发光性能的影响,以拓展BiOCl在发光领域的应用.

本文采用固相法合成了 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺BiOCl荧光粉,研究了其发光性能.在380 nm近紫外光激发下,获得了 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的特征发射,并且观察到了很强的 Er^{3+} 离子紫光特征发射和 Eu^{3+} 离子长波红光发射.分析表明这与BiOCl结构的极化电场有关.同时,通过改变掺杂浓度,实现了发光颜色由黄绿光→黄光→橙红光的调节,表明 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺BiOCl荧光粉在白光LED中具有潜在的应用价值.

2 实验

2.1 样品制备

采用固相法制备 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺BiOCl荧光粉.按化学计量比称量相应化学试剂 Bi_2O_3 (4 N), Er_2O_3 (4 N), Eu_2O_3 (4 N), NH_4Cl (AR)于玛瑙研钵中,其中 NH_4Cl 过量20 mol% (以下的%都表示mol%),目的在于弥补烧结过程中Cl源的挥发损

失.充分研磨混合后,转移至氧化铝坩埚中,然后放置在电阻炉中500 °C温度下烧结3 h,随后自然冷却至室温,研磨,即得到所需样品.

2.2 样品性能表征

采用日本理学Rigaku Model D/max-2200型X射线衍射仪测定样品的物相(辐射源为Cu靶 $K\alpha$ 射线($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$));样品的形貌采用美国FEI公司的QUANTA-200型扫描电子显微镜(SEM);吸收光谱采用日本Hitachi公司生产的U-4100型紫外-可见-近红外分光光度计测定;激发和发射光谱采用日本Hitachi公司生产的F-7000荧光分光光度计进行测试;运用Zolix Color Convert软件计算样品的色坐标.所有数据均在室温下测量.

3 结果与讨论

图1为样品BiOCl: 1% Er^{3+} , 1% Eu^{3+} 的XRD图谱.从图中可以看到,样品所有衍射峰均对应于BiOCl的标准卡片(JCPDS No. 06—0249),说明合成的样品为BiOCl四方相.没有其他衍射峰的出现,表明 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的掺杂对BiOCl晶体结构并未产生明显的影响,也意味着 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺BiOCl荧光粉在中高温条件下被成功合成.根据BiOCl晶体结构,我们知道BiOCl每个晶胞里面有2个 Bi^{3+} 离子,2个 O^{2-} 离子和2个 Cl^- 离子. Bi^{3+} 只占据一种格位,具有 C_{4v} 格位对称性,一个 Bi^{3+} 离子被4个 Cl^- 离子和5个 O^{2-} 离子所包围,其中一个 O^{2-} 离子在一个四次旋转对称轴上^[18,19].

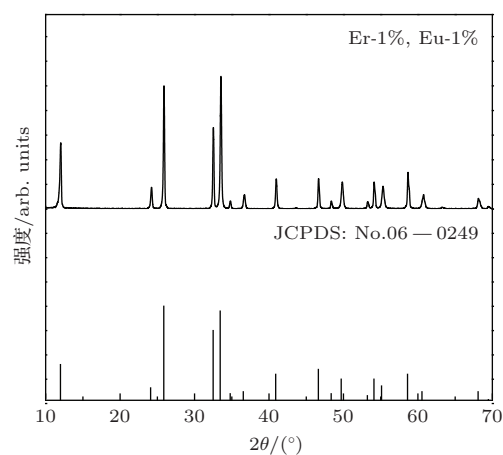


图1 BiOCl: 1% Er^{3+} , 1% Eu^{3+} 的XRD图
Fig. 1. XRD pattern of BiOCl: 1% Er^{3+} , 1% Eu^{3+} phosphor.

掺杂的稀土离子将取代其中的 Bi^{3+} 离子位置, 没有改变 BiOCl 晶格, 仍具有 C_{4v} 点对称. 图2为同一样品的扫描电镜(SEM)照片. 从图中可以看出合成的荧光粉呈 BiOCl 晶体典型的片状结构, 尺寸从几十纳米到几微米.

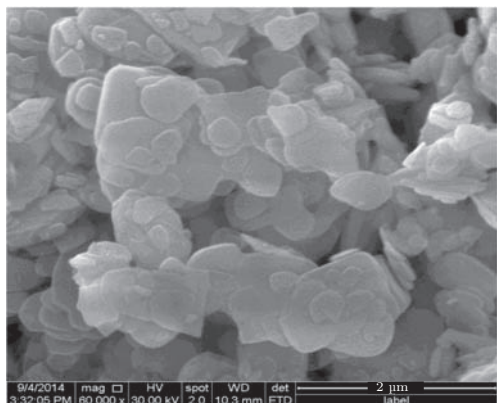


图2 $\text{BiOCl}: 1\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$ 的SEM图
Fig. 2. SEM patterns of $\text{BiOCl}: 1\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$ phosphor.

通常在半导体中掺杂杂质离子会使其光学性能发生改变. 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)是分析半导体材料光吸收性能和带隙的一种很有效的手段. 因此我们对未掺杂 BiOCl 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 样品进行了吸收光谱测试(图3). 从图3中可以看到, 位于315 nm的宽带强吸收峰源于 BiOCl 基质价带到导带的跃迁; 而520和652 nm的吸收峰则来自于 Er^{3+} 离子 $4\text{I}_{15/2} \rightarrow 2\text{H}_{11/2}$ 和 $4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{F}_{9/2}$ 的跃迁; Eu^{3+} 离子吸收峰则可能由于掺杂浓度低没有被观察到. 此外, 相对于未掺杂样品, $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子掺杂后增强了近紫外-可见区(330—450 nm)的吸收, 同时使330—430 nm波段的吸收边发生了红移. 这与Shivakumara报道的结果[12]以及我们前期的研究结果一致[18]. 同时由于吸收边的红移, 使得 Er^{3+} 离子在380 nm的吸收峰与吸收边重叠, 致使这个吸收峰不能被观测到. 对于这段吸收边的红移, 我们认为是 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 离子掺杂使 BiOCl 的带隙间形成了杂质能级, 这已被Zhao等[20,21]通过第一性原理计算得到了证实. 他们认为 Eu^{3+} 掺杂 BiOCl 使其费米能级相对上移, 在 BiOCl 的禁带中间出现新的杂质能级, 而这个半充满中间能级来源于Eu的4f态[20]. 这个杂质能级可以接受 BiOCl 价带上的激发电子或者吸收光子使电子跃迁到 BiOCl 的导带上, 使能量较小的光子能激发到杂质能级上俘获电子或者空穴, 从而使样

品的禁带宽度变窄. 而且, 这个杂质能级的形成也导致了基质 BiOCl 向 Eu^{3+} 离子发生能量传递.

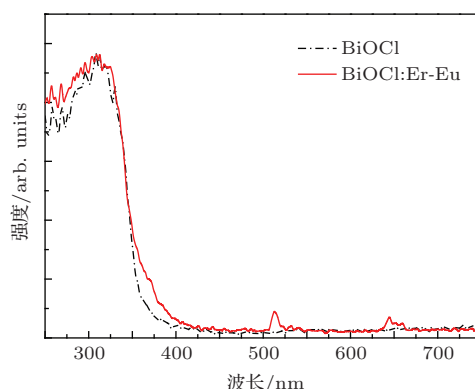


图3 (网刊彩色) BiOCl 和 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 的吸收谱图

Fig. 3. (color online) Absorption spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped BiOCl phosphor.

图4(a)是 $\text{BiOCl}: \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉监控622 nm的激发谱图. 从图中可以看出, 样品的激发峰由强的宽带激发峰和比较弱且窄的激发峰组成. 发光中心位于394 nm和466 nm尖锐的激发峰属于 Eu^{3+} 离子 $4\text{f} \rightarrow 4\text{f}$ 跃迁, 分别来自 Eu^{3+} 离子的 $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{L}_6$ 和 $7\text{F}_0 \rightarrow 5\text{D}_2$ 跃迁. 研究结果表明, $\text{BiOCl}: \text{Eu}^{3+}$ 的宽带激发峰主要来自于 BiOCl 价带(VB)到导带(CB)的跃迁[18], 正是这一特性使得该材料在近紫外白光LED方面表现出巨大的应用潜力. 图4(b)是 $\text{BiOCl}: \text{Er}^{3+}$ 荧光粉监控673 nm的激发谱图,

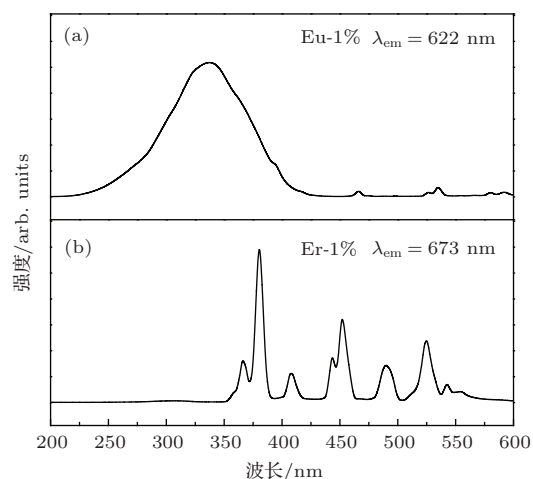


图4 (a) $\text{BiOCl}: 1\% \text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 622 \text{ nm}$)和(b) $\text{BiOCl}: 1\% \text{Er}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 673 \text{ nm}$)图
Fig. 4. Excitation spectrum of (a) $\text{BiOCl}: 1\% \text{Eu}^{3+}$ phosphor recorded at $\lambda_{\text{em}} = 622 \text{ nm}$ and (b) $\text{BiOCl}: 1\% \text{Er}^{3+}$ phosphor recorded at $\lambda_{\text{em}} = 673 \text{ nm}$.

光谱由一系列 Er^{3+} 离子的特征激发峰组成, 且最强激发峰位于380 nm, 归属于 $4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{G}_{11/2}$ 跃

迁. 从图中我们可以看出, Er^{3+} 离子的特征激发且最强激发峰 (380 nm) 与 Eu^{3+} 离子的宽带激发峰重叠, 这意味着利用近紫外波段 (380 nm) 可以同时实现 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的特征激发, 获得较高的发光效率.

图 5 是 380 nm 激发下的 $\text{BiOCl}: 1\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$ 的发射谱图, 发射光谱由 Er^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子的特征发射峰组成, 其中 410 nm (${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 525 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 545 和 554 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 673 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) 发射峰归属于 Er^{3+} 离子的特征发射峰. 而 581 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 590 和 594 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 614 和 622 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 653 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), 以及 695 和 699 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) 的发射则是 Eu^{3+} 离子的特征发射峰. 从图中可以看到, 正如我们所预期的, 380 nm 能够同时高效地激发 Er^{3+} 和 Eu^{3+} 离子, 有趣的是 Er^{3+} 的发射效率甚至与 Eu^{3+} 离子接近. 这表明 Er^{3+} 在 BiOCl 中的激发和发射效率非常高, 具备了照明显示应用的潜质.

另外一方面, 从图中我们可以看出来来自于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁的发射明显强于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁的发射, 说明在 BiOCl 基质中的 Eu^{3+} 离子占据非对称中心的格位. 此外, 只有 Eu^{3+} 离子处于比较低的对称性格位时, 才能观察到 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 对应的发射峰, 这也进一步证明了 Eu^{3+} 离子处于比较低的对称性格位. 这与 BiOCl 的晶体结构特点相一致. 同时我们注意到, 来自于 Er^{3+} 离子 ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的紫光 (位于 410 nm) 明显强于来自于 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的绿光 (位于 525 nm), 并且随着 Er^{3+} 离子浓度的增加而增强 (图 6). 对于 Er^{3+} 在 BiOCl 中这种强的紫光发射特性, 我们推测这可能与其晶体场内部的强极化环境有关. 在 BiOCl 晶体中, $[\text{Cl}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{Cl}]$ 片层是沿着 c 轴方向通过 Cl^- 离子非键合作用排列, 因此这种很弱的层间范德化力会导致晶体容易在 (001) 面取向生长并形成二维片层结构. 在这种结构中, Bi^{3+} 阳离子和 Cl^- 离子排列层之间会形成很强的极化电场; 而当 Er^{3+} 处于这种强极化二维片层晶体中, 其能级的跃迁发射可能会受其影响. 这可以从 Eu^{3+} 离子异常长波红光发射 (699 nm) 得到证实. 研究表明, 来自于 Eu^{3+} 离子 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁的异常强烈长波红光发射与 Eu^{3+} 离子处于高度极化的化学环境有关 [18,22,23]. 因此对 Er^{3+} 而言, 其紫

光发射跃迁也同样可能受这种结构作用的影响, 在 BiOCl 中表现出强的紫光发射特性. 需要说明的是, 目前 BiOCl 基质结构的极化电场对稀土离子发光性能的影响还不完全清楚, 而对 Er^{3+} 离子 ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃发射特性的影响还有待进一步证实; 相关的理论和实验研究正在逐步开展, 但通过上面的结果分析, 我们认为 BiOCl 这种基质的结构特点有可能为高效 $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺荧光粉的设计提供参考.

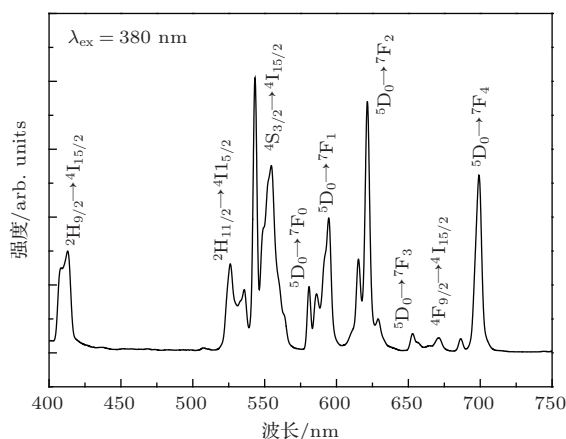


图 5 380 nm 激发下的 $\text{BiOCl}: 1\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$ 的发射谱图

Fig. 5. Emission spectrum of $\text{BiOCl}: 1\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Eu}^{3+}$ phosphor exciting at 380 nm.

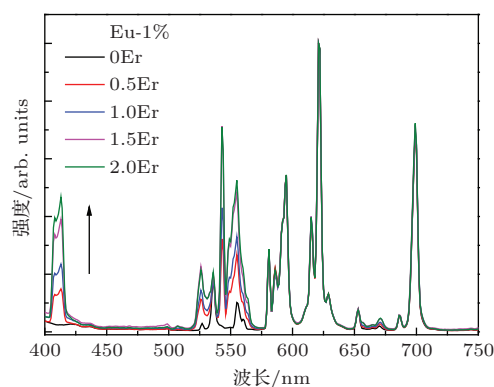


图 6 (网刊彩色) 380 nm 激发下的 $\text{BiOCl}: 1\% \text{Eu}^{3+}$ 在不同 Er^{3+} 浓度下的发射谱图

Fig. 6. (color online) Emission spectrum of $\text{BiOCl}: 1\% \text{Eu}^{3+}$ phosphor with different Er^{3+} concentration exciting at 380 nm.

在稀土离子掺杂半导体的发光体系中, 稀土离子的发光所需要能量来自两种途径. 一是稀土离子自身能级被激发所造成的跃迁发射; 二是半导体基质吸收能量再传递给离子发光, 而后者的激发效率在我们的样品中更高一些. 从激发图中可以看出, 这两种激发机理都存在. 通过发射谱图, 在基

质带隙的激发下得到了高效的红光发射,这也证明了BiOCl基质与Eu³⁺离子间存在有效的能量传递过程.有关Eu³⁺离子在BiOCl中的发光机理在前面的研究中已得到证实^[18],而对于Er³⁺离子则为自身能级被激发所造成的跃迁发射,因此相应的发光机理在这里就不在表述.

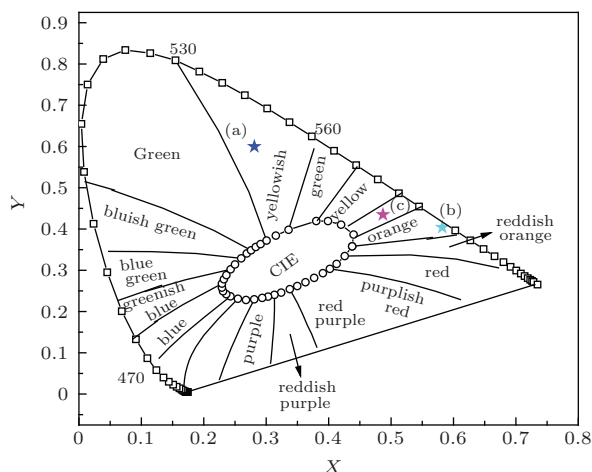


图7 (网刊彩色) Er³⁺/Eu³⁺共掺BiOCl荧光粉在近紫外380 nm激发下的CIE色坐标图 (a) BiOCl: 1%Er; (b) BiOCl: 1%Eu³⁺; (c) BiOCl: 1%Er³⁺, 1%Eu³⁺
Fig. 7. (color online) The CIE chromaticity diagrams of emission spectra excited by 380 nm of (a) BiOCl: 1%Er; (b) BiOCl: 1%Eu³⁺; (c) BiOCl: 1%Er³⁺, 1%Eu³⁺.

另一方面,由于Er³⁺和Eu³⁺在BiOCl中的激发效率接近,其发光颜色有望通过掺杂浓度实现有效的调节.因此我们进一步研究计算了上述荧光粉在近紫外光激发下的CIE色坐标.根据样品的发射光谱计算所得BiOCl: 1%Er, BiOCl: 1%Eu³⁺和BiOCl: 1%Er³⁺, 1%Eu³⁺相应的色坐标分别为(0.281, 0.600), (0.582, 0.404)和(0.487, 0.435),发光颜色由黄绿光→黄光→橙红光的变化,如图7所示.上述结果表明,Er³⁺/Eu³⁺共掺BiOCl荧光粉激发效率高,并且可以通过改变稀土离子的掺杂浓度来实现对发光颜色的调节,这有望成一种新型的白光LED的候选材料.

4 结 论

我们采用固相法在500 °C下成功制备出了Er³⁺/Eu³⁺共掺BiOCl荧光粉.在380 nm近紫外光激发下样品可以同时获得Er³⁺和Eu³⁺离子特征发射,而且Er³⁺与Eu³⁺的发射效率接近;另外,

荧光粉还表现出异常强烈的Er³⁺的紫光发射和Eu³⁺的长波红光发射,这可能与BiOCl体场内部的强极化环境有关.通过Er³⁺/Eu³⁺掺杂浓度的调节,可以实现荧光粉发光颜色从黄绿道橙红的调节.研究结果表明,Er³⁺/Eu³⁺共掺BiOCl荧光粉在白光LED中具有潜在的应用价值.

对云南省新材料制备与加工重点实验室和昆明理工大学光电功能材料创新团队给予测试方面的帮助表示感谢.

参考文献

- [1] Wang Y H, Zhu G, Xin S Y, Wang Q, Li Y Y, Wu Q S, Wang C, Wang X C, Ding X, Geng W Y 2015 *J. Rare Earths* **33** 1
- [2] Bandi V R, Grandhe B K, Woo H, Jang K, Shin D, Yi S, Jeong J 2012 *J. Alloys Compd.* **538** 85
- [3] Sun X Y, Zhang J H, Zhang X, Lu S Z, Wang X J 2007 *J. Lumin.* **122** 955
- [4] Liu H L, Hao Y Y, Xu B S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 108504 (in Chinese) [刘红利, 郝玉英, 许并社 2013 物理学报 **62** 108504]
- [5] Cui H, Zhu P F, Zhu H Y, Li H D, Cui Q L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057801
- [6] Ye S, Xiao F, Pan Y X, Ma Y Y, Zhang Q Y 2010 *Materials Science and Engineering R: Reports* **71** 1
- [7] Dai Q L, Foley M E, Breshike C J, Lita A, Strouse G F 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15475
- [8] Liang Z Q, Zhao S L, Cui Y, Tian L J, Zhang J J, Xu Z 2015 *Chin. Phys. B* **24** 037801
- [9] Ma C S, Jiao Q, Li L J, Zhou D C, Yang Z W, Song Z G, Qiu J B 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057802
- [10] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, Zhang L Z 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 747
- [11] Ye L Q, Deng K J, Xu F, Tian L H, Peng T Y, Zan L 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 82
- [12] Dash A, Sarkar S, Adusumalli V N, Mahalingam V 2014 *Langmuir* **30** 1401
- [13] Li G Q, Zhang X C, Ding G Y, Fan C M, Liang Z H, Han P D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 127301 (in Chinese) [李国旗, 张小超, 丁光月, 樊彩梅, 梁镇海, 韩培德 2013 物理学报 **62** 127301]
- [14] Saraf R, Shivakumara C, Behera S, Dhananjaya N, Nagabhushana H 2015 *RSC Adv.* **5** 9241
- [15] Li Y J, Song Z G, Li C, Wan R H, Qiu J B, Yang Z W, Yin Z Y, Yang Y, Wang X, Wang Q 2013 *Ceram. Int.* **39** 8911
- [16] Li Y J, Song Z G, Li C, Wan R H, Qiu J B, Yang Z W, Yin Z Y, Yang Y, Zhou D C, Wang Q 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 231104
- [17] Kuang Q L, Li Y J, Qiu J B, Yin Z Y, Yang Z W, Song Z G, Wan R H, Liu Q, Zhou Y T 2015 *Spectroscopy and*

- Spectral Analysis* **35** 889 (in Chinese) [邝庆亮, 李永进, 邱建备, 尹兆益, 杨正文, 宋志国, 万荣华, 刘群, 周玉婷 2015 光谱学与光谱分析 **35** 889]
- [18] Li Y J, Zhao Z Y, Song Z G, Wan R H, Qiu J B, Yang Z W, Yin Z Y, Liu X E, Liu Q, Zhou Y T 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 2170
- [19] Peng S J, Li L L, Zhu P N, Wu Y Z, Srinivasan M, Mhaisalkar S G, Ramakrishna S, Yan Q Y 2013 *Chem. Asian J.* **8** 258
- [20] Zhao Z Y, Dai W W 2014 *Inorg. Chem.* **53** 13001
- [21] Yi J, Zhao Z Y 2014 *J. Lumin.* **156** 205
- [22] Ferreira R S, Nobre S S, Granadeiro C M, Nogueira H, Carlos L D, Malta O L 2006 *J. Lumin.* **121** 561
- [23] Ozawa T C, Fukuda K, Akatsuka K, Ebina Y, Sasaki T, Kurashima K, Kosuda K 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17115

Color-tunableness of Er³⁺/Eu³⁺ co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation*

Li Yong-Jin¹⁾ Huang Yang-Bin¹⁾ Liu Qun²⁾ Qiu Jian-Bei²⁾
Yin Zhao-Yi²⁾ Song Zhi-Guo^{2)†}

1) (Yunnan Technology and Business University, Kunming 651700, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 23 March 2015; revised manuscript received 13 May 2015)

Abstract

In this paper, Er³⁺/Eu³⁺ co-doped BiOCl phosphors are synthesized by the conventional solid state method at 500 °C, which are characterized by XRD, SEM, absorption spectra, excitation spectra and emission spectra. XRD analysis indicates that the samples exhibit pure tetragonal phase BiOCl. In SEM pictures, the samples exhibit smooth plate-like particles. The absorption spectra indicate that Er³⁺/Eu³⁺ ion dopants result in an impurity energy level, and the excitation spectra show that the sample has excellent broadband near ultraviolet (NUV)-exciting ability, which is due to the electronic transitions of the BiOCl bandgap. Under at 380 nm excitation, the emission bands located at 410 nm (²H_{9/2} → ⁴I_{15/2}), 525 nm (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}), 554 nm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}), 673 nm (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) of Er³⁺ ions, and 581 nm (⁵D₀ → ⁷F₀), 594 nm (⁵D₀ → ⁷F₁), 622 nm (⁵D₀ → ⁷F₂), 653 nm (⁵D₀ → ⁷F₃), 699 nm (⁵D₀ → ⁷F₄) of Eu³⁺ ions can be observed, respectively. Moreover, contrary to most of the Er³⁺/Eu³⁺-activated phosphors, the Er³⁺/Eu³⁺ co-doped BiOCl phosphor shows the unique and effective emission of the violet (Er³⁺) and far-red (Eu³⁺), which results from the particular structure of BiOCl crystals. The tunability in color of emitted radiation has been visualized by using chromaticity diagram on changing the doping concentration. Results show that the Er³⁺/Eu³⁺ co-doped BiOCl is a promising phosphor for near UV white LEDs.

Keywords: Er³⁺/Eu³⁺ co-doped BiOCl, near UV excited, color tunability

PACS: 78.55.-m, 78.20.-e, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.64.177803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61465006, 61265007).

† Corresponding author. E-mail: songzg@kmust.edu.cn