

# 黄色荧光粉 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及发光性能

李金岚 崔瑞瑞 邓朝勇

贵州大学电子信息学院 贵州省电子功能复合材料特色重点实验室, 贵州 贵阳 550025

**摘要** 采用高温固相反应法制备了  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂铋层结构铁电氧化物  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (CBTO) 荧光粉。分别对样品进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析、扫描电镜 (SEM) 测试和荧光光谱 (PL) 的测定。研究表明: 荧光粉 CBTO: $\text{Dy}^{3+}$  的最强激发峰为 450 nm, 与商用蓝光 LED 的发射光波长相匹配, 发射带峰值位于 574 nm, 对应于  $\text{Dy}^{3+}$  的电偶极跃迁  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 。分析了  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数对样品发光强度的影响, 其最佳摩尔分数为 7%, 根据 Dexter 理论分析其浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。分别研究了电荷补偿剂  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  对 CBTO: $\text{Dy}^{3+}$  发射光谱的影响, 结果显示不同的电荷补偿剂均能不同程度地提高样品的发光强度。

**关键词** 材料; 铋层结构铁电体; 高温固相; 白光 LED; 光致发光; 浓度猝灭; 电荷补偿剂

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.071605

## Synthesis and Photoluminescence Properties of Yellow-Emitting Phosphors $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9:\text{Dy}^{3+}$

Li Jinlan Cui Ruirui Deng Chaoyong

Key Laboratory of Functional Composite Materials of Guizhou Province, College of Electronic Information, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

**Abstract**  $\text{Dy}^{3+}$  doped phosphors  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (CBTO) based bismuth layered-structure oxides is synthesized by high temperature solid-state reaction. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence (PL) properties of the phosphors are investigated, respectively. The study reveals that the strongest excitation peak of CBTO: $\text{Dy}^{3+}$  locates at 450 nm, which covers the emission wavelength of the commercial blue LED chips, and that the emission peak at 574 nm corresponds to the electric dipole transition  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  of  $\text{Dy}^{3+}$ . The luminescent intensity of samples with different concentrations of  $\text{Dy}^{3+}$  ions is analyzed, and the optimum doped- $\text{Dy}^{3+}$  mole fraction is 7%. According to Dexter's theory, the mechanism of concentration quenching in CBTO: $\text{Dy}^{3+}$  should be attributed to the mechanism of multipole-multipole interaction. The influence of charge compensators ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) on the emission spectra of CBTO: $\text{Dy}^{3+}$  is studied respectively, and the results display that luminescent intensity of the samples is improved.

**Key words** materials; bismuth layered-structure ferroelectrics; high temperature solid-state; white LED; photoluminescence; concentration quenching; charge compensators

**OCIS codes** 160.2260; 160.4670; 160.4760; 160.5690

## 1 引言

白光 LED 作为第四代照明光源, 具有发光效率高、寿命长、节能、绿色环保、安全、响应速度快等优点, 拥有广阔的照明市场前景, 受到了国内外的高度重视。荧光粉转换法实现白光是目前应用最广泛的方法, 一种方案是用蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  混合而成。此方案获得的白光存在显色指数低 (缺乏红色成分)、颜色匹配差 (存在背景光) 的问题<sup>[1]</sup>。另一种方案是近紫外光 LED 和红/绿/蓝三基色荧光粉的组合,

收稿日期: 2014-01-06; 收到修改稿日期: 2014-03-06; 网络出版日期: 2014-06-18

基金项目: 贵州省科技计划支持项目 (2012-3005、2010-4005、2009-2015、2010-2134、2011-2016)、贵阳市科技计划项目 (2012101-2-4)

作者简介: 李金岚 (1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事新型光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: 331362082@qq.com

导师简介: 邓朝勇 (1977—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事新型光电子材料与器件等方面的研究。

E-mail: cydeng@gzu.edu.cn (通信联系人)

其红色荧光粉主要是硫化物体系、钨/钼酸盐体系和硅氮化物体系。前者(硫化物体系)稳定性较差、易潮解,后两者(钨/钼酸盐体系和硅氮化物体系)虽具有良好的热稳定性和化学稳定性,但烧结温度高、合成工艺复杂、效率较低、生产成本较高<sup>[2]</sup>。因此,研制新型、简单、高性能、低成本、可以用于蓝色LED芯片或近紫外LED芯片的荧光粉具有重要的学术意义和实际应用前景。

铋层结构铁电材料具有高居里温度、低漏电流、低工作电压、快转换速度、低老化率等特点,因此可以应用在新型非挥发铁电存储器、薄膜储存设备、无铅压电谐振器、高温传感器中<sup>[3-4]</sup>。铋层结构铁电材料的结构通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ ,由铋氧化层夹杂着 $n$ 层类钙钛矿层组成<sup>[5]</sup>。A和B分别表示配位数为12和6的阳离子,A通常为低价的大半径离子(如 $\text{K}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{La}^{3+}$ 等),B一般为高价的小半径离子(如 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Ta}^{5+}$ 等)。近年来,稀土掺杂铋层结构铁电材料,例如 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ <sup>[6]</sup>、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ <sup>[7]</sup>和 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ <sup>[8]</sup>等被广泛地研究。根据报道,稀土元素掺杂的铋层结构铁电材料具有很好的光学性能且还能保持其铁电性能,在未来的新型光电设备中存在潜在的应用。然而关于稀土元素掺杂 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (CBTO)的光学性能研究的报道相对较少。

本文采用高温固相反应法制备了一系列 $\text{Dy}^{3+}$ 掺杂CBTO荧光粉。研究了其光致发光性能,CBTO: $\text{Dy}^{3+}$ 可被近紫外光和蓝光有效激发,并进一步详细探讨了 $\text{Dy}^{3+}$ 摩尔分数以及电荷补偿剂的引入对其发光性能的影响。

## 2 实 验

所有样品均采用高温固相反应法制备,所用原料为从国药集团化学试剂有限公司购买的 $\text{CaCO}_3$ (纯度大于等于99.99%)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (纯度大于等于99.999%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (纯度大于等于99.99%)、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ (纯度大于等于99.9%)、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (纯度为99.99%)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (A.R.)和 $\text{K}_2\text{CO}_3$ (A.R.)试剂。实验设计化学成分为 $\text{CBTO}:x\text{Dy}^{3+}$ ( $x=0.01, 0.04, 0.07, 0.1$ 和 $0.15$ )和 $\text{CBTO}:0.07\text{Dy}^{3+}, 0.07\text{M}^+$ (M为Li, Na, K),按照化学式计量比精确称量上述原料,在玛瑙研钵中混合均匀并充分研磨后装入刚玉坩埚,置于高温箱式炉中进行烧结(烧结温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ,烧结时间为 $4\text{ h}$ ),自然冷却至室温得到最终的样品。

采用日本理学Max-RA型X射线衍射仪对样品进行晶体结构分析。辐射源为Cu靶 $\text{K}_\alpha$ 辐射,扫描步长为 $0.02^\circ$ ,扫描范围为 $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 。采用日立公司高分辨型扫描电子显微镜观察样品的晶粒形貌。采用Horiba公司生产的FluoroMax-4型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱,激发光源为脉冲氙灯。所有的测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构及形貌

图1给出了作为代表的 $\text{CBTO}:0.07\text{Dy}^{3+}$ 粉体的X射线衍射(XRD)图谱。图中可看出,样品的衍射峰数据与 $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (JCPDS:72-2365)标准卡片数据一致。CBTO属于斜方晶系, $A2_1am$ 空间群,晶格常数为 $a=0.54625\text{ nm}$ , $b=0.54286\text{ nm}$ 和 $c=2.49450\text{ nm}$ 。结果表明了 $\text{Dy}^{3+}$ 的掺杂并没有改变CBTO的晶体结构。据文献报道 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 中Bi原子很难被稀土离子取代, $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ 层中的A位原子却可以被多种稀土离子取

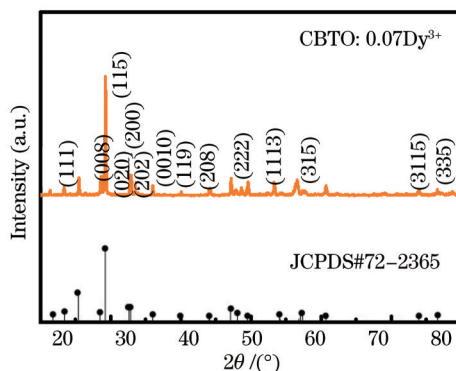


图1  $\text{CBTO}:0.07\text{Dy}^{3+}$ 的XRD衍射图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{CBTO}:0.07\text{Dy}^{3+}$

代<sup>[9]</sup>,  $\text{Dy}^{3+}$  ( $r=0.108$  nm) 比  $\text{Ta}^{5+}$  (0.064 nm) 的离子半径大很多而与 A 位  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r=0.134$  nm) 的离子半径相近, 因此  $\text{Dy}^{3+}$  占据的是  $\text{Ca}^{2+}$  离子位。图 2 为  $\text{CBTO}:0.07\text{Dy}^{3+}$  粉体的形貌。扫描电子显微镜 (SEM) 图可以看出椭圆形的颗粒是不规则的, 是由晶体的各向异性引起的, 平均粒径为  $2\sim 5$   $\mu\text{m}$ 。

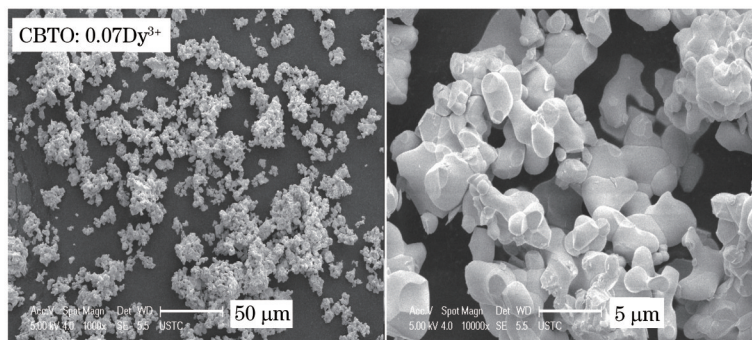


图 2  $\text{CBTO}:0.07\text{Dy}^{3+}$  的 SEM 图

Fig.2 SEM images of  $\text{CBTO}:0.07\text{Dy}^{3+}$

### 3.2 $\text{CBTO}:\text{Dy}^{3+}$ 的发光性能

图 3(a) 为  $\text{CBTO}:x\text{Dy}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.04, 0.07$  和  $0.15$ ) 的激发光谱。  $\text{Dy}^{3+}$  离子具有复杂的 4f 电子构型, 在这些能级之间可得到不同的跃迁导致锐线光谱激发峰。从图中可以看出, 在监测波长为  $574$  nm 时在近紫外和可见光区有丰富的锐线激发谱线, 其中较强的激发峰有  $352, 365, 388, 426, 450, 473$  nm, 分别对应于基态  ${}^6\text{H}_{15/2}$  到激发态  ${}^4\text{P}_{7/2}, {}^4\text{P}_{3/2}, {}^4\text{F}_{7/2}, {}^4\text{G}_{21/2}, {}^4\text{H}_{15/2}, {}^4\text{F}_{9/2}$  的跃迁<sup>[10]</sup>, 其中最强的激发峰为  $450$  nm。

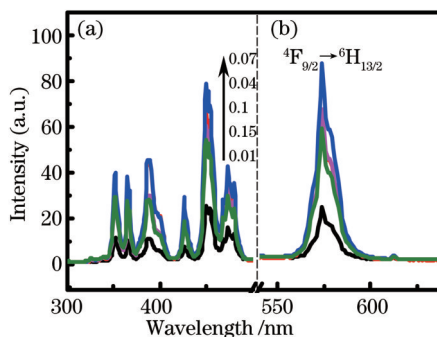


图 3  $\text{CBTO}:x\text{Dy}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.04, 0.07, 0.1$  和  $0.15$ ) 的 (a) 激发和 (b) 射光谱图

Fig.3 (a) Excitation and (b) emission spectra of  $\text{CBTO}:x\text{Dy}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.04, 0.07, 0.1$  and  $0.15$ )

在  $450$  nm 蓝光激发下, 测得样品的发射光谱如图 3(b) 所示。可观察到  $\text{CBTO}:x\text{Dy}^{3+}$  的发射光谱是中心波长为  $574$  nm 的宽带发射, 其对应于  $\text{Dy}^{3+}$  的电偶极跃迁  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ , 同时该跃迁也属于超敏跃迁<sup>[11]</sup>, 它很容易受晶体场影响。当  $\text{Dy}^{3+}$  处于有反演中心和对称性很高的格位时, 其属于电偶极跃迁的黄光发射 ( $\Delta J=2$ ) 是禁戒的, 不发荧光; 只有处于没有反演中心或偏离反演中心的格位, 其跃迁才是允许的。因此  $\text{Dy}^{3+}$  中的发光, 归结为占据没有反演中心的格位。由图可知随着  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂摩尔分数的增大, 发光强度是先增强后减弱。这是由于随  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数的增大, 发光中心的数量在增多, 故发光强度增大, 摩尔分数为 7% 时, 发光强度达到最大; 当摩尔分数继续增大时, 发光强度开始减小, 即出现了浓度猝灭现象。浓度猝灭现象是由于在晶格中  $\text{Dy}^{3+}$  离子之间非辐射能级跃迁几率增加而导致的, 非辐射跃迁一般是由以下三种原因引起的: 交换相互作用、辐射再吸收或电偶极-电偶极相互作用<sup>[12]</sup>。根据 Dexter 理论, 临界距离可表示为

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3},$$

式中  $R_c$  是浓度猝灭的临界距离;  $V$  是单胞体积;  $X_c$  是临界掺杂浓度;  $N$  是单胞中阳离子的数目。对于铋层氧化物基质, 通过代入  $V, N$  和  $X_c$  ( $0.7397$  nm<sup>3</sup>,  $1, 0.07$ ) 的值, 计算得  $\text{CBTO}:\text{Dy}^{3+}$  的临界距离值为  $2.72$  nm。交换相互作用一般发生在短距离上, 为  $0.5\sim 0.8$  nm, 计算结果表明不是交换相互作用, 而辐射再吸收的发生要求进行能量传递的两个发光中心的电子必须存在波函数的交叠, 故非辐射能量跃迁应该归因于电偶极-电偶

极相互作用。随着掺杂摩尔分数的增加,相邻激活离子之间的距离减小,非辐射复合几率增大,因此发光强度减少。

从以上对CBTO: $x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱的分析中可以看出,该系列荧光粉也可很好地被近紫外光有效激发,激发主峰位于388 nm。在388 nm近紫外光激发下,测得样品的发射光谱如图4所示。位于481 nm的发射峰源于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 的跃迁;位于574 nm的发射峰源于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 的跃迁<sup>[13]</sup>。388 nm和450 nm的吸收分别对应近紫外LED和蓝光LED芯片的发射波长,所以该荧光粉适合作为白色LED用的荧光粉。

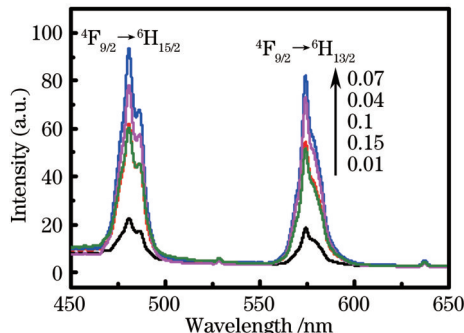


图4 在388 nm激发下CBTO: $x\text{Dy}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.04, 0.07, 0.1$ 和 $0.15$ )的发射光谱图

Fig.4 Emission spectra of CBTO: $x\text{Dy}^{3+}$  ( $x=0.01, 0.04, 0.07, 0.1$  and  $0.15$ ) with the excitation of 388 nm

色坐标是衡量发光材料色品质好坏的一种重要参数。为了验证样品能够合成白光,利用国际照明委员会(CIE)色度坐标计算软件计算样品发射光谱的色坐标,如图5所示。在450 nm蓝光激发下,CBTO:0.07 $\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的色坐标为图5中的 $a(0.4631, 0.5249)$ ;在388 nm紫外光激发下,CBTO:0.07 $\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的色坐标为图5中的 $b(0.3058, 0.3293)$ 。用蓝光LED芯片激发CBTO:0.07 $\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,蓝光和紫光组合得到了白光,对应的坐标为 $c(0.3301, 0.3388)$ 。以上结果表明,CBTO: $\text{Dy}^{3+}$ 是一种适用于白光LED芯片的新型黄色荧光粉。

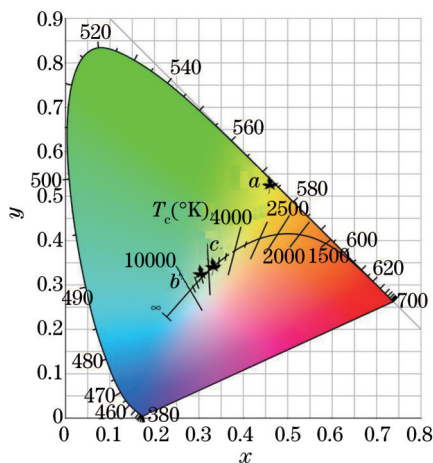


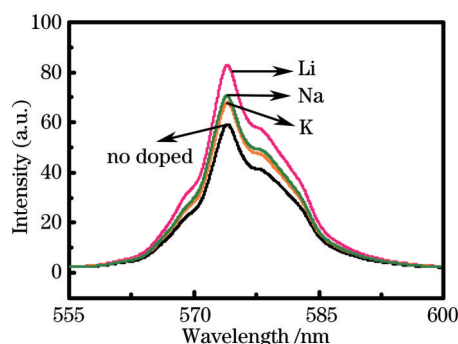
图5 CBTO:0.07 $\text{Dy}^{3+}$ 的CIE色坐标图

Fig.5 CIE chromaticity coordinates diagram of CBTO:0.07 $\text{Dy}^{3+}$

### 3.3 电荷补偿剂对CBTO:0.07 $\text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响

在荧光粉CBTO: $\text{Dy}^{3+}$ 中, $\text{Dy}^{3+}$ 取代基质中 $\text{Ca}^{2+}$ 的晶格位置,会相应地过剩一个正电荷,由于电荷价态不匹配,可能会对材料的发光性能产生影响;然而引入电荷补偿剂 $\text{M}^+$ 取代基质中 $\text{Ca}^{2+}$ 会相应地过剩一个负电荷,从而形成电荷补偿,即 $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Dy}^{3+} + \text{M}^+$ ,使材料从宏观上看呈电中性。在450 nm蓝光激发下,CBTO:0.07 $\text{Dy}^{3+}$ ,0.07 $\text{M}^+$ ( $\text{M}$ 代表Li,Na,K)的发射光谱如图6所示。从图中可以看出,不同的电荷补偿剂均能提高样品的发光强度,而加入 $\text{Li}^+$ 的样品最强,发光强度提高了大约30%。其原因可能是较于 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 的离子半径, $\text{Li}^+$ 半径最小,更容易进入基质晶格,产生晶格畸变,对 $\text{Dy}^{3+}$ 的跃迁发射几率的提高更明显,故对材料发射峰强度的提高最大<sup>[14]</sup>。由此可见,当三价离子取代二价离子时,价态不匹配可能会给材料的发光性能产生影响,可采用引入电荷补偿剂的方法进行弥补。



图6 CBTO:0.07Dy<sup>3+</sup>,0.07M<sup>+</sup>(M代表Li,Na,K)的发射光谱Fig.6 Emission spectra of CBTO:0.07Dy<sup>3+</sup>, 0.07M<sup>+</sup> (M represents Li, Na, K)

## 4 结 论

采用高温固相反应法合成了黄色荧光粉CBTO:Dy<sup>3+</sup>。XRD图谱表明合成的样品为纯相。CBTO:Dy<sup>3+</sup>的激发光谱为多峰宽谱,监测波长为574 nm时所得的激发光谱主要位于近紫外光和蓝光区域中,可被近紫外光(388 nm)和蓝光(450 nm)有效激发。CBTO:Dy<sup>3+</sup>的黄光发射是源于Dy<sup>3+</sup>的电偶极跃迁<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>,样品的CIE色坐标分别被标注在图中。样品的发射光谱强度随Dy<sup>3+</sup>摩尔分数的增大先增强后减弱,最佳摩尔分数为7%。表明可被蓝光激发而发出黄光,与蓝光LED芯片合成后可得到白光。不同的电荷补偿剂(Li<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>)均能提高CBTO:Dy<sup>3+</sup>样品的发光强度,最大可提高30%。

## 参 考 文 献

- 1 S Nishiura, S Tanabe, K Fujioka, *et al.*. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(5): 688-691.
- 2 Y Q Zhou, J Liu, X Y Yang, *et al.*. A promising deep red phosphor AgLaMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Pr<sup>3+</sup> with blue excitation for white LED application[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(3): 278-280.
- 3 E C Subbarao. A family of ferroelectric bismuth compounds[J]. *Phys Chem Solids*, 1962, 23(6): 665-676.
- 4 C A P de Araujo, J D Cuchiario, L D McMillan, *et al.*. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes[J]. *Nature*, 1995, 374(6523): 627-629.
- 5 B H Park, B S Kang, S D Bu, *et al.*. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories[J]. *Nature*, 1999, 401(6754): 682-684.
- 6 S Jin, I M M Salvado, M E V Costa. Structure, dielectric and ferroelectric anisotropy of Sr<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 2011, 46(3): 432-437.
- 7 H W Zheng, X Y Liu, W C Wang, *et al.*. Structure, photoluminescence and electrical properties of Eu-Nd codoped CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> synthesized by sol-gel method[J]. *J Sol-Gel Sci Techn*, 2011, 58(2): 539-544.
- 8 S N Padamavathi, C S Devi, M Vithal, *et al.*. Effect of simultaneous substitution of Sm and Pr ions on dielectric and ferroelectric properties of strontium bismuth titanate[J]. *Ferroelectrics*, 2013, 445(1): 121-135.
- 9 F Zhang, Y Wang, Y Wen, *et al.*. Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub> under VUV excitation[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(3): 475-479.
- 10 R Zhang, X Wang. Preparation and luminescent characteristics of Sr<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> (RE=Y, La, Gd) phosphors for white LED[J]. *J Alloys Compds*, 2011, 509(4): 1197-1200.
- 11 I Sabikoglu. Synthesis of Eu and Dy doped Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>SiO<sub>8</sub> using solid state reaction and investigation of radio and photoluminescence properties of these materials[J]. *J Alloys Compds*, 2013, 556(15): 135-138.
- 12 Y Liu, Y Ding, Z Peng, *et al.*. Concentration quenching of Eu<sup>2+</sup> in Ba<sub>2</sub>LiB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(3): 5061-5066.
- 13 J Wang, J Wang, P Duan. Luminescent properties of Dy<sup>3+</sup> doped Sr<sub>3</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for white LEDs[J]. *Mater Lett*, 2013, 107(15): 96-98.
- 14 Z Mu, Y Hu, L Chen, *et al.*. Enhanced red emission in Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> by charge compensation[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(10): 287-290.