

# 新型黄绿色荧光粉 $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的制备与 光致发光性质研究

张伟杰<sup>1</sup> 冯文林<sup>1,2</sup> 程雪羚<sup>1</sup> 熊博文<sup>1</sup> 吕立康<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 重庆理工大学光电信息学院, 重庆 400054  
<sup>2</sup> 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要** 采用高温固相法成功合成了新型  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  黄绿色荧光材料, 并对其晶体结构、形貌和发光性质进行了研究。X 射线衍射 (XRD) 测试结果表明在 1300 °C 制备的样品具有白钨矿类结构晶体, 样品的形貌在扫描电镜 (SEM) 显示下呈不规则外形。荧光样品激发光谱由强的电荷迁移跃迁 (CT) 带和  $\text{Pr}^{3+}$  离子的特征激发峰组成, 主激发峰位于 447 nm ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ), 472 nm ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ ) 和 485 nm ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ ); 其发射谱峰分别位于 527 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_{4,5}$ )、542 nm 和 551 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 596 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), 614 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) 和 642 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), 最强发射峰位于 642 nm 处。获得  $\text{Pr}^{3+}$  的最佳掺杂摩尔分数为 0.2%~0.3%。研究表明:  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  是一种有望应用于蓝光发光二极管 (LED) 有效激发的黄绿色荧光粉材料。

**关键词** 材料; 高温固相法; 光致发光;  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0916001

## Preparation and Photoluminescent Properties of a Novel Yellow-Green $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ Phosphor

Zhang Weijie<sup>1</sup> Feng Wenlin<sup>1,2</sup> Cheng Xueling<sup>1</sup> Xiong Bowen<sup>1</sup> Lü Likang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Optoelectronic Information, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China  
<sup>2</sup> International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China)

**Abstract** A novel yellow-green  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  phosphor is successfully prepared via high-temperature solid-phase method, and its structure, morphology and luminescence properties are studied. The X-ray diffraction (XRD) patterns results show that the samples obtained after sintered at 1300 °C have the scheelite structure. The morphology of the sample has irregular shapes which can be observed by scanning electronic microscopy (SEM). The excitation spectrum of phosphor sample consists of strong charge transfer (CT) band and characteristic excitation peaks of  $\text{Pr}^{3+}$ . The main excitation peaks are at 447 nm ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ), 472 nm ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ ) and 485 nm ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$ ), respectively. The emission spectrum peaks locate at 527 nm ( $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_{4,5}$ ), 542 nm and 551 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ), 596 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ), 614 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ) and 642 nm ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ), respectively. The strongest peak appears at 642 nm. The optimum doping mole fraction of  $\text{Pr}^{3+}$  is 0.2%~0.3%. The results show that  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  is a promising yellow-green phosphor which can be effectively excited by blue light emitting diode (LED).

**Key words** materials; high-temperature solid-phase method; photoluminescence;  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$

**OCIS codes** 160.2540; 160.4760; 300.2530

## 1 引 言

白光发光二极管 (LED) 被喻为第 4 代照明光

源, 其具有节能、无污染、无热辐射、发光效率高等优点, 是固体照明的重要光源, 应用前景相当广泛<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2014-03-27; 收到修改稿日期: 2014-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(11104366)、教育部重点科技项目(212139)、重庆市科委自然科学基金(CSTC2011jjA50015)

作者简介: 张伟杰(1993—), 男, 本科生, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: zhangweijiechina@qq.com

导师简介: 冯文林(1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: wenlinfeng@126.com

(通信联系人)

三基色荧光粉作为制造白光 LED 的重要材料,对它的研究显得尤为重要,而且荧光粉的发光性能将会直接影响白光 LED 产品的发光性能,因此研制高效的新型荧光粉受到高度重视<sup>[2-5]</sup>。考虑到钼酸盐的晶体结构为类白钨矿结构,其四面体的 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 基团具有非常稳定的物理和化学性质, $\text{BaMoO}_4$  作为发光材料在电光应用(包括固态激光和光纤)中应用广泛,因此钼酸盐系列荧光粉的研究引起了许多科研工作者的兴趣<sup>[6-8]</sup>。但对钼酸钡掺杂三价镨的黄绿色荧光粉的研究工作未见报道。

以  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$  为原料,通过高温固相法合成了新型  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  黄绿色荧光粉,并采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光光谱(PL)等测试手段表征所制备材料的结构、形貌及光学性能,研究了不同掺杂摩尔分数对这种荧光粉发光特性的影响。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用高温固相法,按一定化学计量比称取  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$  原料。在玛瑙研钵里充分研磨两小时,将反应物混合均匀。放入高温炉  $400\text{ }^\circ\text{C}$  预煅烧 2 h,待其冷却后,取出研磨 1 h;再在  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h,自然冷却后取出,充分研磨 2 h,真空干燥,即得到  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  黄绿色发光样品。

### 2.2 测试表征

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对合成发光粉体的物相进行测试分析,工作电压和电流分别为  $40\text{ kV}$  和  $30\text{ mA}$ ,扫描速度为  $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,步长  $0.02^\circ$ ,扫描范围  $10^\circ\sim 80^\circ$ ;用 JSM-6380LA 型扫描电子显微镜观察发光粉体的微观形貌。采用 RF-5301PC 岛津荧光光谱仪测量样品的激发光谱和发射光谱,激发源为  $150\text{ W}$  氙灯,测量范围:  $220\sim 700\text{ nm}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的 XRD 检测

图 1 为  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  的 XRD 测试图谱和标准图谱<sup>[9]</sup>(JCPDS No. 29-0193)。将测试图谱与标准图谱比较,发现其主衍射峰与标准图谱基本一致,说明实验成功合成了白钨矿类结构的  $\text{BaMoO}_4$  晶体,其空间群为  $I4_1/a$ ,为 4 角对称  $C_{4h}^6$ 。从 XRD 图谱可以看出没有出现其他的杂质峰,表明掺杂离子的加入没有改变晶体的整体结构。考虑到掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  离子

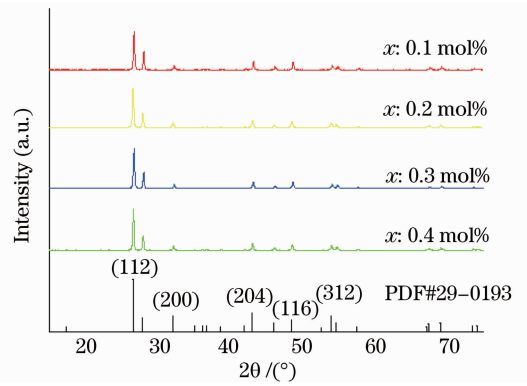


图 1  $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Pr}^{3+}$  的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Pr}^{3+}$

半径( $0.1013\text{ nm}$ )小于基质晶体中  $\text{Ba}^{2+}$  离子半径( $0.134\text{ nm}$ ),但大于  $\text{Mo}^{6+}$  离子半径( $0.062\text{ nm}$ )<sup>[10]</sup>,所以, $\text{Pr}^{3+}$  离子在基质晶体中替代的是  $\text{Ba}^{2+}$  离子的晶位,这也与实验设计的情况相吻合。而平均晶粒大小  $D$  可由谢乐(Scherrer)公式获得<sup>[11-12]</sup>:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta, \quad (1)$$

式中  $k$  为形成因子,一般取值为  $0.89$ , $\lambda$  为 X 射线波长,为  $0.15406\text{ nm}$ , $\beta$  为衍射峰的半峰全宽, $\theta$  为衍射角。基于最大衍射峰(112)的半峰全宽,可获得不同摩尔分数  $x\text{Pr}^{3+}$  ( $x=0.1\%$ , $0.2\%$ , $0.3\%$ , $0.4\%$ ) 的  $\text{BaMoO}_4$  荧光粉的平均晶粒大小分别为:  $15.1$ ,  $15.2$ ,  $14.6$  和  $23.9\text{ nm}$ 。

### 3.2 产物的形貌

图 2 为高温固相法制备的  $\text{Ba}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{MoO}_4$  晶体放大 1000 倍的形貌照片。从图中可以看出晶体呈不规则形状,粉体大小为  $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。与谢乐公式得到的平均晶粒尺寸相比,SEM 图中粉粒直径变大,这是因为在烧结过程中,大量的小晶粒再结晶汇

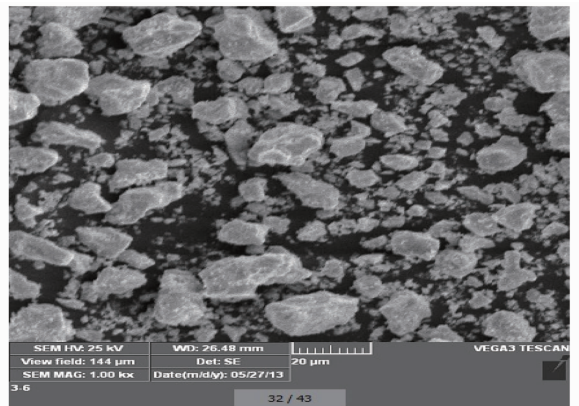


图 2  $\text{Ba}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{MoO}_4$  扫描电镜图片  
Fig. 2 Scanning electronic microscopy (SEM) image of  $\text{Ba}_{0.998}\text{Pr}_{0.002}\text{WO}_4$

聚而成,但所得粉体大小在一般商用 LED 荧光粉粒大小范围内<sup>[11]</sup>。

### 3.3 荧光光谱分析

#### 3.3.1 $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的激发光谱分析

图 3 左边为  $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Pr}^{3+}$  (摩尔分数  $x=0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%$ ) 样品的激发光谱,监测波长  $\lambda_{\text{em}}=645\text{ nm}$ 。从图中可以看出:在  $220\sim 300\text{ nm}$  间有一强的电荷迁移(CT)带,其主要由  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$  和  $\text{Pr}^{3+}-\text{O}^{2-}$  离子基团的电荷迁移形成<sup>[11]</sup>。

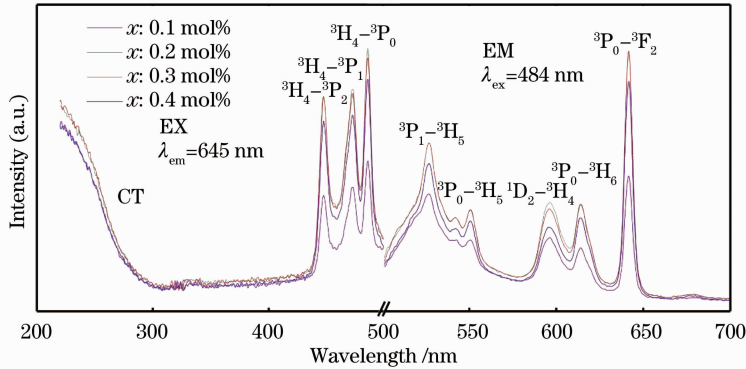


图 3  $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Pr}^{3+}$  的激发与发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of  $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Pr}^{3+}$

#### 3.3.2 $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 的发射光谱分析

图 3 右边为  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  在  $\lambda_{\text{ex}}=484\text{ nm}$  激发下的发射光谱。在  $500\sim 700\text{ nm}$  范围内有多个峰值。其中掺杂摩尔分数  $0.2\%\text{ Pr}^{3+}$  和  $0.3\%\text{ Pr}^{3+}$  的发光强度明显优于其他两组。根据发射光谱图,可以看出,在  $642\text{ nm}$  附近有一个很强的窄带发射峰,它对应  $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{F}_2$  跃迁,而这强的红光发射可以用来改善白光 LED 的显色指数。此外,处于  $614\text{ nm}$  的位置存在一个较弱的红色发射峰,它对应  $^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_6$  跃迁,这个跃迁是因为  $\text{Pr}^{3+}$  位置反演对称性缺陷所引起。其他波峰分别位于  $527\text{ nm}, 542\text{ nm}$  和  $551\text{ nm}, 596\text{ nm}$  分别对应于  $^3\text{P}_1\rightarrow^3\text{H}_5, ^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_5, ^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{H}_4$  的跃迁<sup>[13-14]</sup>。 $\text{Pr}^{3+}$  离子在  $642\text{ nm}$  处的发射光谱半峰全宽很窄,它与  $447, 472$  和  $485\text{ nm}$  处强的吸收峰相对应,表明了材料中能量能有效传递。发射光谱结果表明  $\text{Pr}^{3+}$  的最佳掺杂摩尔分数为  $0.2\%\sim 0.3\%$ ,超过  $0.3\%$  后会出现发光的浓度猝灭。

#### 3.3.3 $\text{Ba}_{0.998}\text{MoO}_4:\text{Pr}_{0.002}$ 的色度分析

发光色度是表征发光材料特性的一个基本参数。图 4 为样品在蓝光( $\lambda_{\text{em}}=484\text{ nm}$ )激发下的色度图。结果表明,掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  的  $\text{BaMoO}_4$  的色坐标为  $(x=0.42, y=0.55)$ ,与主波长在  $565\text{ nm}$  左右的黄绿色坐标  $(x=0.40, y=0.54)$  接近,具有较高纯度

从图中可以看出样品的激发范围很宽,可以从  $430\sim 500\text{ nm}$  有效激发,这与白光 LED 的蓝光芯片的发射范围相匹配。光谱中有三个主要激发峰,分别位于  $447, 472$  和  $485\text{ nm}$  处,属于窄带蓝光激发,分别对应属于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{P}_2, ^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{P}_1, ^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{P}_0$  的能级跃迁<sup>[13-14]</sup>。其中,在  $485\text{ nm}$  处,  $x=0.2\%$  的激发峰最强。样品的激发图谱表明,样品吸收  $430\sim 500\text{ nm}$  范围的蓝光能够有效激发  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  荧光材料。

的黄绿光。因此,该黄绿色荧光粉可作为新一代蓝光激发的潜在应用材料,能有效改善 LED 的显色性及使用性能。

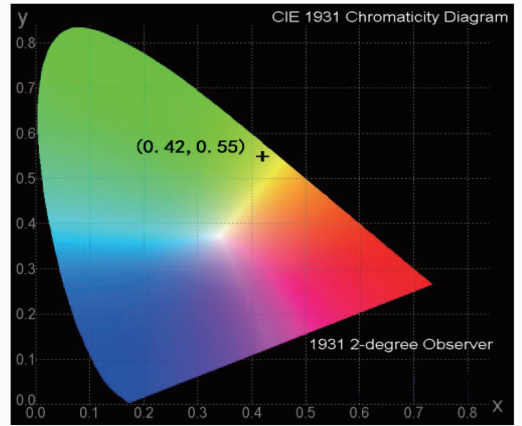


图 4  $\text{Ba}_{0.998}\text{MoO}_4:0.002\text{Pr}^{3+}$  的色坐标图

Fig. 4 Chromaticity coordinates of  $\text{Ba}_{0.998}\text{MoO}_4:0.002\text{Pr}^{3+}$

## 4 结 论

利用高温固相法成功制备了  $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Pr}^{3+}$  (摩尔分数  $x=0.1\%, 0.2\%, 0.3\%, 0.4\%$ ) 新型黄绿色荧光粉。样品 XRD 检测表明,经过  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后的  $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  属于单斜四角晶系,掺杂  $\text{Pr}^{3+}$  替代  $\text{Ba}^{2+}$  的位置。通过 SEM 的检测分析看出,粉体呈不规则形

状,粉体大小为  $2\sim 20\ \mu\text{m}$ 。荧光光谱研究表明,在监测波长  $\lambda_{\text{em}}=484\ \text{nm}$  激发下, $\text{BaMoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  样品中  $\text{Pr}^{3+}$  的最佳掺杂摩尔分数为  $0.2\%\sim 0.3\%$ 。其发射光谱中呈现了六个发射峰,分别位于  $527\ \text{nm}$ ,  $542\ \text{nm}$ ,  $551\ \text{nm}$ ,  $596\ \text{nm}$ ,  $614\ \text{nm}$ ,  $642\ \text{nm}$ , 各对应于  $\text{Pr}^{3+}$  的  ${}^3\text{P}_1\rightarrow{}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{P}_0\rightarrow{}^3\text{H}_5$ ,  ${}^1\text{D}_2\rightarrow{}^3\text{H}_4$ ,  ${}^3\text{P}_0\rightarrow{}^3\text{H}_6$ ,  ${}^3\text{P}_0\rightarrow{}^3\text{F}_2$  的 f-f 跃迁。最优样品  $\text{Ba}_{0.998}\text{MoO}_4:0.002\text{Pr}^{3+}$  的色坐标为  $(x=0.42, y=0.55)$ , 发出较高强度的黄绿光。

## 参 考 文 献

- 1 Cui Desheng, Guo Weiling, Cui Bifeng, *et al.*. Preparation and temperature-variation properties of high color rendering index LED [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(1): 0123005.  
崔德胜, 郭伟玲, 崔碧峰, 等. 高显色白光 LED 的制备及其变温特性[J]. *光学学报*, 2012, 32(1): 0123005.
- 2 Zhao Fen, Feng Wenlin, Cheng Xuelling. Study on synthesis and luminescent properties of a novel orange  $\text{SrMoO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{B}^{3+}, \text{Li}^+$  phosphor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(1): 0116002.  
赵 芬, 冯文林, 程雪玲. 新型橙黄色荧光粉  $\text{SrMoO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{B}^{3+}, \text{Li}^+$  的制备及发光性能研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(1): 0116002.
- 3 Deng Jiatao, Feng Wenlin, Zeng Cao, *et al.*. Synthesis and luminescent properties of afterglow materials  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(12): 1315-1318.  
邓家桃, 冯文林, 曾 超, 等. 长余辉发光材料  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$  的制备和发光性能研究[J]. *发光学报*, 2012, 33(12): 1315-1318.
- 4 Song Jun, Lu Qifei, Sun Liang, *et al.*. Thermal stability of a dually emitting- $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor for simultaneous red and blue emission LEDs [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(10): 1016002.  
宋 俊, 陆启飞, 孙 亮, 等. 用于红蓝光 LED 的  $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  荧光材料的热光衰性能[J]. *光学学*

报, 2013, 33(10): 1016002.

- 5 Fan Ting, Lü Jiantao. Preparation and photoluminescence property of  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanorods [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(8): 0816003.  
樊 婷, 吕健滔.  $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米棒的制备与荧光特性[J]. *光学学报*, 2013, 33(8): 0816003.
- 6 W L Feng, Y Jin, Y Wu, *et al.*. Co-precipitation synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{MoO}_4:x\text{Eu}^{3+}$  red phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 134: 614-617.
- 7 D Y Li, Y X Wang, X R Zhang, *et al.*. White upconversion emission in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{SrMoO}_4$  nanocrystals by high excited state energy transfer [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550: 509-513.
- 8 Feng Wenlin, Li Tie, Chen Zhi, *et al.*. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Ga}_2(\text{MoO}_4)_3$  phosphors [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(11): 1143-1146.  
冯文林, 李 铁, 陈 志, 等. 掺铈钼酸钡荧光粉的制备与发光性能分析[J]. *发光学报*, 2011, 32(11): 1143-1146.
- 9 J C Sczancoski, L S Cavalcante, N L Marana, *et al.*. Electronic structure and optical properties of  $\text{BaMoO}_4$  powders [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(2): 614-624.
- 10 R C Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1988-1989. F-187.
- 11 Feng Wenlin, Liu Qingsong, Zhang Weijie, *et al.*. Luminescent properties and crystal-field analysis for novel yellow-green phosphor  $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$  [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(4): 0416004.  
冯文林, 刘青松, 张伟杰, 等. 黄绿色荧光粉  $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$  的发光性质与晶体场分析[J]. *光学学报*, 2014, 34(4): 0416004.
- 12 W L Feng. Preparation and luminescent properties of green  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  and blue  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$  phosphors [J]. *Materials Letters*, 2013, 110: 91-93.
- 13 W T Carnall, G L Goodman, K Rajnak, *et al.*. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$  [J]. *J Chem Phys*, 1989, 90(7): 3443-3457.
- 14 G H Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1968.

栏目编辑: 张浩佳