

Dy³⁺ 掺杂 Sr_{1-x}Ca_xMoO₄ 的制备及发光性能研究

关 丽¹, 李 旭^{1,2*}, 田晓东^{1,2}, 金利涛¹, 杨艳民¹, 李盼来¹, 杨志平^{1,2}

1. 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002
2. 河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002

摘 要 采用高温固相法制备了 Dy³⁺ 掺杂的 Sr_{1-x}Ca_xMoO₄ 荧光粉。利用 XRD、SEM、激发发射光谱以及色参数等研究了所制备荧光粉的结构和发光性能以及 x 值对荧光粉性能的影响。XRD 图像表明当 $x=1$ 和 $x=0$ 时样品为 CaMoO₄ 和 SrMoO₄ 单一相。SEM 图像表明在 750 °C 下煅烧 3 h 制备的样品粒径为 0.2~1.0 μm, 适合固态发光器件的要求。监测 576 nm 得到的样品的激发光谱由 250~340 nm 之间的一个宽带和 340~460 nm 之间的一系列尖峰组成。改变 Sr/Ca 的值, 电荷迁移带激发峰位置发生变化, 而窄带跃迁的激发峰强度发生变化。用 350 nm 波长激发样品得到的发射谱由峰值位于 480 和 576 nm 的两个窄带组成, 它们是由 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} 跃迁引起的。黄色发射峰和蓝色发射峰的强度比 Y/B 随着 Sr/Ca 比值的变化而变化。

关键词 LED; Sr_{1-x}Ca_xMoO₄ : Dy³⁺ 荧光粉; 固相法; 激发光谱; 发射光谱

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0621-04

引 言

1997 年, 第一支由 GaN-LED 和钇铝石榴石组合而成的白光 LED 固态照明器件问世, 这使得荧光粉转换(PC)LED 成为固态发光的一项重要技术^[1]。随着半导体技术的不断发展, LEDs 的发射带由蓝光移动到 350~400 nm 的紫外(UV)部分, 由于人眼对 InGaN 管芯发射的 350~410 nm 波段光不敏感, 所以这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定。UV 激发三基色荧光粉和 UV 激发单一基质荧光粉的白光 LED 组合模式引起了人们的广泛关注, 能够被 UV 光激发的三基色荧光粉以及单一基质荧光粉成为研究的热点^[2]。

Dy³⁺ 离子是近年来研究较多的一种稀土离子, 一般情况下, Dy³⁺ 在可见光范围内的特征发射为 486 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}) 的蓝光发射和 575 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}) 的蓝光发射^[3-5]。改变过程参数可以得到不同的蓝光和蓝光强度比(Y/B), 当 Y/B 适当时可发出暖白光, 故 Dy³⁺ 掺杂的发光材料有可能作为双基色荧光粉而得到实际应用。

钼酸盐是一种重要的光学材料, 它被广泛的应用于量子电子器件的激光基质材料、医学器件的闪烁材料以及 X 射线增感屏的荧光粉等材料^[6]。CaMoO₄, SrMoO₄ 属于典型的白

钨矿结构化合物, 它中心的 Mo 离子与四个位于四面体顶点的 O²⁻ 离子配位, 形成了稳定的结构。所以钼酸盐可以作为白光 LED 用荧光粉的一种候选材料。

本文利用高温固相法合成了 Dy³⁺ 激活的 Sr_{1-x}Ca_xMoO₄ 荧光粉, 并研究了 Dy³⁺ 掺杂浓度以及 Sr/Ca 对发光强度以及色坐标等光学参数的影响。

1 实 验

利用高温固相法合成了一系列 Sr_{1-x}Ca_xMoO₄ : Dy³⁺ 荧光粉体。按化学计量比称取一定量的 CaCO₃ (分析纯), SrCO₃ (分析纯), H₂MoO₄ (分析纯) 和 Dy₂O₃ (纯度 99.99%) 混合物。混合研磨均匀, 在 750 °C 下焙烧 3 h, 自然冷却后取出样品。在室温下将粉体用 1~2 mol% 的稀硝酸溶液抽滤, 并用去离子水洗涤后置于干燥箱中烘干即可得到白色固体粉末。

采用美国 XRD6000 型衍射仪(辐射源为 Cu 靶 K α , 40 kV, 25 mA, $\lambda=0.154\ 06$ nm)测定样品的 X 射线衍射图。用 KY-1000B 扫描电镜测量其表面形貌。采用日立 F-4600 荧光光度计测量材料的激发光谱(氙灯作为激发源), 美国 SPEX-1404 双光栅光谱仪测量发射光谱。PMS-5 增强型紫外-可见

收稿日期: 2010-05-26, 修订日期: 2010-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50902042), 河北大学博士后基金项目和河北省自然科学基金光电材料基地专项项目(08B007)资助

作者简介: 关 丽, 女, 1978 年生, 河北大学物理科学与技术学院副教授 e-mail: lguan@hbu.cn

* 通讯联系人 e-mail: lixnc@sina.com

近红外光谱仪测量发射光谱。所测得的数据都是在室温下完成的。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 图像分析

图 1 给出了不同 Sr/Ca 比的 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4 : 0.05\text{Dy}^{3+}$ 的 XRD 谱图 ($x=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1$)。经与 JCPDS 标准卡片 29-0351 和 08-0482 比对, $x=0$ 和 1 时, 样品分别为单相的 SrMoO_4 和 CaMoO_4 粉体。当 $x=0.2, 0.5, 0.7$ 时, 样品的衍射峰相对位置基本不变, 只是随着 Sr^{2+} 的增加整体向小角度方向移动。它们都是具有四方晶系和 $I4_1/a$ 空间群结构的白钨矿结构。计算得到 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4 : 0.05\text{Dy}^{3+}$ 的晶格常数如图 2 所示, 由于 Sr^{2+} 半径 (0.112 nm) 大于 Ca^{2+} 半径 (0.099 nm), 随着 x 的不断增大, 晶格常数不断减小。 CaMoO_4 的晶格常数为 ($a=b=0.5212, c=1.1428$), SrMoO_4 的晶格常数为 ($a=b=0.5406, c=1.1988$), 与 JCPDS 软件中的数据接近。

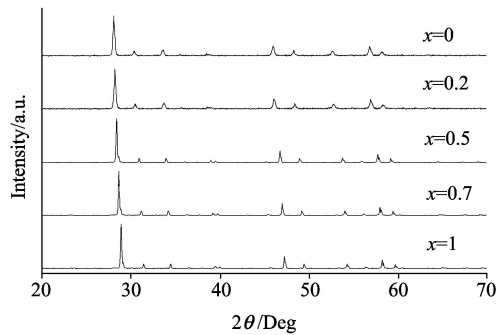


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ phosphors

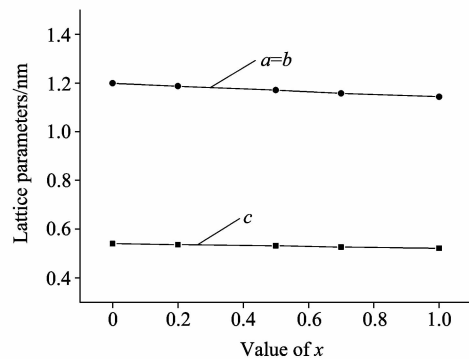


Fig. 2 Lattice parameters of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ phosphors

2.2 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 样品的 SEM 图像

图 3 给出了 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 3h 制备的 $\text{Ca}_{0.96}\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.46}\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_{0.96}\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图像。图像显示, 荧光粉呈不规则形状, 有一定的团聚现象发生。颗粒大小在 $0.2\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 适合固态发光器件用荧光粉的粒度要求。

2.3 Sr/Ca 对 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ 发光性能的影响

图 4 给出了 Sr/Ca 为 1, 0.5 和 0 时样品的激发光谱。由

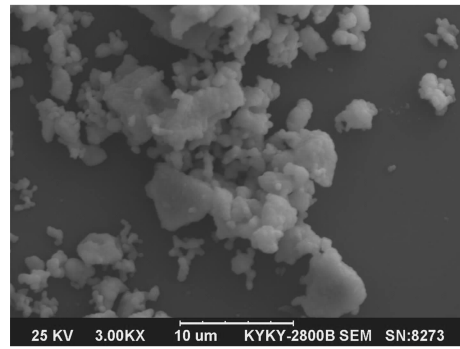


Fig. 3(a) SEM patterns of $\text{Ca}_{0.96}\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ phosphor

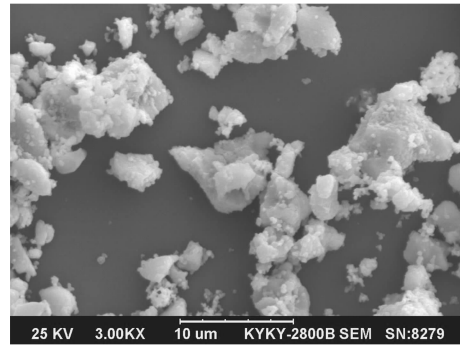


Fig. 3(b) SEM patterns of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.46}\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ phosphor

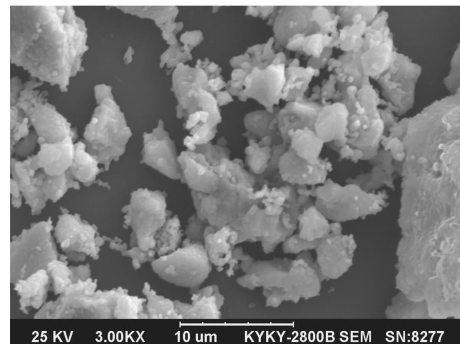


Fig. 3(c) SEM patterns of $\text{Sr}_{0.96}\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ phosphor

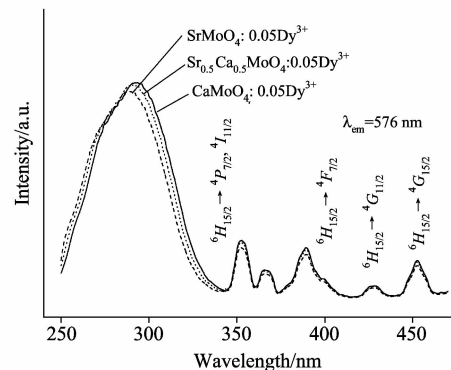


Fig. 4 Excitation spectra of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4 : 0.04\text{Dy}^{3+}$ phosphor

图可以看出, 监测 576 nm 得到的不同 Sr/Ca 比的激发光谱具有相似的结构。样品的激发光谱由位于 250~340 nm 之间的一个宽带和 340~460 nm 之间的一系列窄带激发峰组成。在 340~460 nm 范围内激发峰位于 350 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$), 366 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$), 388 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{21/2}$), 427 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$) 和 452 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4J_{15/2}$), 其中 350 nm 处的激发峰强度最强, 366 和 452 nm 处的激发峰次之。位于 250~340 nm 的宽带是由 $Dy^{3+}-O^{2-}$ 电荷迁移带引起的, 而 340 nm 以后的弱峰是由 Dy^{3+} 的 $f-f$ 跃迁引起的。由图 4 可以看出, 电荷迁移带峰值随着 Sr^{2+} 的增加出现蓝移, 在 $SrMoO_4 : 0.05Dy^{3+}$, $Sr_{0.5}Ca_{0.5}MoO_4 : 0.05Dy^{3+}$ 和 $CaMoO_4 : 0.05Dy^{3+}$ 中的峰值分别为 289, 291 和 293 nm。电荷迁移带的位置与 O^{2-} 和 Dy^{3+} 之间的共价键有很大的关系。 O^{2-} 和 Dy^{3+} 之间的能量增加表明它们之间的共价键能降低。由于 Mo^{6+} 的共价半径 (0.13 nm) 大于 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 的离子半径, 所以 $Dy^{3+}-O^{2-}$ 之间的共价键主要由 $Mo-O$ 键决定。由于 Sr^{2+} 半径大于 Ca^{2+} 半径, Sr^{2+} 电负性小于 Ca^{2+} 电负性, $Sr-O$ 键共价键能小于 $Ca-O$ 键能, 随着 Sr^{2+} 数目增加, $M-O$ 键的共价键能升高, $O \rightarrow M$ 之间的跃迁能量减少, 从而电荷迁移带出现蓝移^[7-9]。由 Dy^{3+} 的 $f-f$ 跃迁引起的窄带激发峰位置几乎不受基质的影响, 强度随着 Sr^{2+} 的增加而减小。结果表明 $Sr_{1-x}Ca_xMoO_4 : 0.04Dy^{3+}$ 荧光粉可被紫外光有效激发。

图 5 给出了 350 nm 紫外光激发下得到的 $SrMoO_4 : Dy^{3+}$ 和 $CaMoO_4 : Dy^{3+}$ 的发射光谱。发射光谱中观察到 Dy^{3+} 的 $4f-4f$ 跃迁特征发射峰, 峰值波长分别为 480 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, 蓝光) 和 576 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, 黄光), 其中主峰为 576 nm。 $SrMoO_4 : Dy^{3+}$ 和 $CaMoO_4 : Dy^{3+}$ 的两组发射强度比分别为 1:5 和 1:3。由插图可以看出, 随着 x 的不断增大, 位于 480 nm 处的发射峰强度基本不变, 而位于 576 nm 处的发射峰强度随 Sr 的减少而逐渐增强, 因为 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 跃迁属于超敏跃迁, 受周围晶体环境影响较大, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ 跃迁受周围环境影响较小。 Dy^{3+} 在 $Sr_{1-x}Ca_xMoO_4 : Dy^{3+}$ 中的猝灭浓度为 0.05 mol^{-1} , 远高于 Dy^{3+} 在其他基质中的猝灭浓度^[10,11]。在钼酸盐化合物中, 钼酸根 (MoO_4)²⁻ 占有很大的空间, 导致 $Ca^{2+}-Ca^{2+}$, $Sr^{2+}-Sr^{2+}$ 之间的距离增大, 这些离子之间的相互作用减弱, 当 Sr^{2+} 或 Ca^{2+} 被 Dy^{3+} 等替代时, Dy^{3+} 之间的距离增大, 所以猝灭浓度增

大^[12-14]。

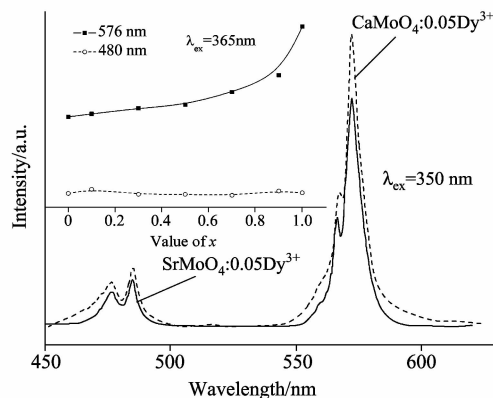


Fig. 5 Emission spectra of $Sr_{1-x}Ca_xMoO_4$ phosphor

2.4 Sr/Ca 对 $Sr_{1-x}Ca_xMoO_4 : Dy^{3+}$ 色参数的影响

表 1 给出了不同 Sr/Ca 比值时的 CIE 色坐标及相关色温。由表中可以看出, 随着 Ca^{2+} 增加样品的色坐标值向黄色区域移动, 说明黄色发射峰增加速度较快, Y/B 的值逐渐增大, 色温逐渐降低。调节不同的 Sr/Ca 的值, 可以得到不同色温的荧光粉。

Table 1 Color parameters of $Sr_{1-x}Ca_xMoO_4$ phosphors

Sr/Ca	x	y	相关色温/K	显色指数/Ra
0	0.318 3	0.395 9	3 982	32.6
0.2	0.319 3	0.397 2	3 944	30.7
0.4	0.330 2	0.403 2	3 790	24.3
0.6	0.337 6	0.419 9	3 666	22.3
0.8	0.341 4	0.421 5	3 548	21.0
1.0	0.352 1	0.441 3	3 356	18.6

3 结 论

采用高温固相法合成了不同 Sr/Ca 的 $Sr_{1-x}Ca_xMoO_4 : 0.04Dy^{3+}$ 荧光粉。样品的激发光谱由一宽带谱和一系列窄带组成, 最强激发峰位于 350 nm 处。样品的发射峰由位于 480 nm 的蓝光发射和 576 nm 处的黄光发射组成。Y/B 随 Sr/Ca 比不断变化, 调节 Sr/Ca 比可以得到不同色温的白光。

References

- [1] ZHANG Xin-min, WU Hao, SU Qiang(张新民, 吴昊, 苏铨). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(7): 1483.
- [2] Song Y H, Jia G, Yang M, et al. Appl. Phys. Lett., 2007, 94: 091002.
- [3] Amurisana B, Yang H, Tao C Y, et al. J. Lumin., 2008, 128: 60.
- [4] Fang Y, Zhuang W D, Hu Y S, et al. J. Alloy. Compd., 2008, 455: 420.
- [5] Han X M, Lin J, Li I, et al. J. Rare. Earth., 2008, 26(6): 904.
- [6] Hu, Y S, Zhuang W D, Ye H Q, et al. J. Alloy. Compd., 2005, 390(1-2): 226.
- [7] Su Q. Inorg. Mater., 1987, 2: 1.
- [8] Pei Z, Su Q, Li S. J. Lumin., 1991, 50(2): 123.

- [9] Haque M M, Kim D K. Mater. Lett., 2009, 63(9-10): 793.
- [10] PENG Yi-an, CAO Xiao-mei, LEI Chun-hua, et al(彭夷安, 曹小妹, 雷春华, 等). J. Chin. Rare. Earth. Soc. (中国稀土学报), 2004, 22(5): 596.
- [11] Yang C H, Pan Y X, Zhang Q Y. Mater. Sci. Eng. B, 2007, 137(1-3): 195.
- [12] Liu J, Lian H Z, Shi C S. Opt. Mater., 2007, 29(12): 1591.
- [13] Zhao X J, Wang X J, Chen B J, et al. J. Alloy. Compd., 2007, 433: 352.
- [14] Wang J G, Jing X P, Yan C H, et al. J. Lumin., 2006, 121(1): 57.

Fabrication and Luminescent Properties of Dy³⁺ Doped Sr_{1-x}Ca_xMoO₄

GUAN Li¹, LI Xu^{1,2*}, TIAN Xiao-dong^{1,2}, JIN Li-tao¹, YANG Yan-min¹, LI Pan-lai¹, YANG Zhi-ping^{1,2}

1. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China

2. Key Laboratory of Photo-Electricity Information Materials of Hebei Province, Hebei University, Baoding 071002, China

Abstract Dy³⁺ doped Sr_{1-x}Ca_xMoO₄ phosphors were prepared by solid state method in the present paper. The crystal structure, luminescent properties and the effect of x on the luminescent properties were studied by XRD, SEM, excitation, emission and color parameters. The XRD patterns indicated that the samples were single phase of CaMoO₄ and SrMoO₄ when $x=1$ and $x=0$. It can be seen that the crystal size of samples prepared at 750 °C for 3 h were 0.2~1.0 μm, which was matched with solid state luminescent device. The excitation spectra monitored at 576 nm were composed of a broad band at 250~340 nm and a series of narrow band at 340~460 nm. The excitation peaks situation of CT transition and the excitation peaks intensity of narrow bands varied with Sr/Ca. The emission spectra excited by 350 nm were composed of two broad bands at 470 and 576 nm, which were attributed to the transition of ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} and ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}. The emission intensity of yellow and blue emission varied with the value of Sr/Ca.

Keywords LED; Sr_{1-x}Ca_xMoO₄: Dy³⁺ phosphor; Solid state method; Emission spectrum; Excitation spectrum

(Received May 26, 2010; accepted Aug. 28, 2010)

* Corresponding author

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站(www.gpxygpfx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文,读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文,欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容;并陆续刊出自 2004 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

光谱学与光谱分析期刊社