

文章编号: 1004-4353(2019)01-0036-04

Li₆(La₂Ca)Nb₂O₁₂ 基质中掺杂 Dy³⁺ 离子的 发光性质研究

李红娜, 田莲花*

(延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用高温固相法制备了 Li₆(La₂Ca)Nb₂O₁₂:Dy³⁺ 荧光粉样品, 通过 X 射线衍射分析了样品的晶体结构, 并利用光谱技术研究了样品的光致荧光光谱. 光谱分析结果表明, Li₆(La₂Ca)Nb₂O₁₂:Dy³⁺ 的激发光谱由两部分组成: 一是位于 200~290 nm 的一个宽带, 峰值位于 269 nm, 属于 Nb—O、Dy—O 的电荷迁移带的叠加; 二是位于 310~500 nm 之间的系列尖锐的吸收峰, 这些激发峰属于 Dy³⁺ 的 $f \rightarrow f$ 跃迁. 样品可被近紫外或蓝光 LED 有效激发. 在 269 nm 激发下, 样品在 580 nm 处有很强的黄光发射, 色坐标为 (0.470 3, 0.492 7). 随着 Dy³⁺ 掺杂浓度的增加, 样品的发光强度增强, 当 Dy³⁺ 浓度为 10 mol% 时出现浓度猝灭.

关键词: 黄色荧光粉; Dy³⁺; 发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

Luminescence properties of Dy³⁺ ion doped Li₆(La₂Ca)Nb₂O₁₂ phosphor

LI Hongna, TIAN Lianhua*

(College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: A novel phosphor Li₆(La₂Ca)Nb₂O₁₂:Dy³⁺ was successfully prepared by high temperature solid phase method. The XRD patterns and photoluminescence spectra of the samples were studied by X-ray diffractometer and fluorescence spectrophotometer. Spectral analysis results show that the excitation spectrum of Li₆(La₂Ca)Nb₂O₁₂:Dy³⁺ exhibits two parts: one is a broad absorbtion band at 200-290 nm centered at 269 nm, which is assigned the charge transfer band (CTB) of Nb—O and Dy—O; the second is a series of sharp absorption peaks between 310 nm and 500 nm. These excitation peaks belong to the $f \rightarrow f$ transition of Dy³⁺ ion, which could be excited with the nUV or blue LEDs. Under the excitation of 269 nm, the color coordinates of the emission spectrum are (0.470 3, 0.492 7), which is located in the yellow region at 580 nm. The luminescence intensities of the samples increased with the increase of content of Dy³⁺ till $x=10$ mol%. When the concentration of Dy³⁺ is over 10 mol%, the luminescence intensities decreased due to the concentration quenching mechanism.

Keywords: yellow phosphor; Dy³⁺; luminescence

0 引言

白光 LED 由于具有环保、节能、高效、体积

小、寿命长等诸多优点, 被广泛应用在照明和显示领域^[1-2]. 目前, 商业白光 LED 大多是通过将黄光荧光粉 YAG:Ce³⁺ 与商用蓝光 LED 芯片组合来

收稿日期: 2018-12-26

* 通信作者: 田莲花(1972—), 女, 博士, 教授, 研究方向为发光学.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51362028); 吉林省科技发展计划项目(20130101035JC); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20180893KJ)

实现^[3]. 这种商业白光 LED 虽可满足信号灯和指示灯等一般照明要求,但由于 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 光谱中的红光成分不足,由其合成的白光具有低显色指数和高色温,即是一种冷白光.

双钙钛矿化合物因价格低廉且具有热稳定性及化学稳定性,常被用于光催化、太阳能电池领域,以及发光材料的基质中^[4-6]. 在铌酸盐中,铌(Nb)易于形成 NbO_4^{3-} 四面体和 NbO_6^{7-} 八面体,当 NbO_4^{3-} 四面体和 NbO_6^{7-} 八面体以不同方式连结时,可以形成铌铁矿、钙钛矿、钨锰铁矿、烧绿石以及类钙钛矿结构的层状铌酸盐等多种化合物^[7]. 另外,由于 NbO_6^{7-} 和 NbO_4^{3-} 在紫外区具有较宽较强的电荷转移吸收带,其能量可以通过无辐射机制有效地转移到激活剂,因此 NbO_6^{7-} 和 NbO_4^{3-} 是制备发光材料的良好基质^[8]. 目前,有关 Dy^{3+} 离子与紫外激发的发光性质的研究较多^[9-13],如 Dy^{3+} 在灯用荧光粉 $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{PyO}_4$ 中的激活作用^[12-13]. 研究表明,当 Dy^{3+} 处于晶格的非对称中心位置时,其受到紫外光激发会发生 $f \rightarrow f$ 跃迁,同时发射出黄光($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$)和蓝光($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$). 另外,在大多数的基质化合物中, Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁的黄光发射强于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁的蓝光发射^[14]. 目前,以双钙钛矿氧化物 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 为基质, Dy^{3+} 为激活材料的 LED 荧光粉的应用未见相关文献报道,为此本文选用 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 为基质,掺入 Dy^{3+} 离子为激活材料制备荧光粉,并研究其发光性质.

1 实验

1.1 材料与合成

采用高温固相法制备 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$. 以高纯度的 Li_2CO_3 、 CaCO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 和 Dy_2O_3 为原料,按化学计量比准确称取并充分研磨后放入刚玉坩埚中,在空气气氛下和 $1\,000\,^\circ\text{C}$ 下加热 2 h 后,将样品冷却至室温并再次研磨粉碎,所得样品用于表征.

1.2 样品表征

采用 AD/max 2200VPC 型转靶 X 射线衍射

仪分析物相,阳极金属为 Cu 靶,X 射线的波长为 $1.540\,56\,\text{\AA}$. 采用日立 F-7000 荧光光谱仪测量激发光谱和发射光谱,以 450 W 的 Xe 灯作为激发光源. 结构图采用 Klaus Brandenburg 设计的 Diamond 软件制作. 所有测量均在室温下进行.

2 结果与讨论

$\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 的晶体结构如图 1 所示. $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 属立方体结构,空间群为 $Ia-3d$,晶格常数为 $a=12.721\,8\,\text{\AA}$, $V=2\,058.95\,\text{\AA}^3$, $Z=8$,富含八面体位点(NbO_6)^[15]. NbO_6 八面体由共边共顶相连接,形成二维 NbO_6 层,两层间通过短的 Nb—O 键相连接,每个 Nb^{5+} 被 6 个 O^{2-} 包围; Li^+ 单独存在于基团周围,而 Ca^{2+} 和 La^{3+} 的格位被 4 个 NbO_6 八面体包围,配位数为 8^[16]. 当 Dy^{3+} 掺入 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 时,由于 Dy^{3+} 的半径(1.027)和 La^{3+} 的半径(1.160)相似,且两者都是三价离子,因此 Dy^{3+} 可以取代 La^{3+} 的格位. 由 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 的标准衍射图谱(ICSD No.161386)和 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:x\text{Dy}^{3+}$ ($x=5,10,15,20\,\text{mol}\%$)的 XRD 图谱(图 2)可以看到,掺入低浓度 Dy^{3+} 的 $\text{Li}_6(\text{La}_{2-x}\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:x\text{Dy}^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱与 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 的标准无机晶体结构数据库(ICSD)的卡片(No. 161386)相一致,这表明 Dy^{3+} 已经取代了 La^{3+} 离子的格位,且对基质晶格没有影响.

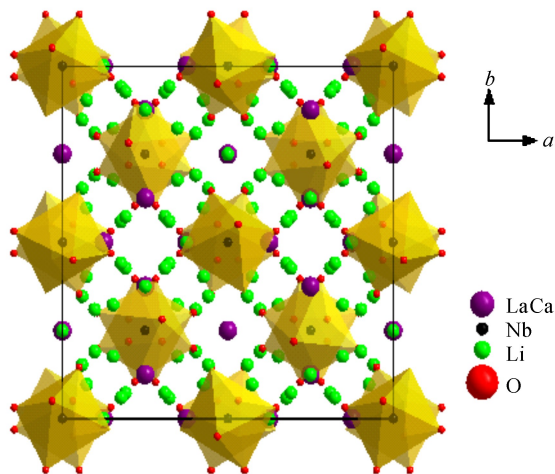


图 1 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 的晶体结构

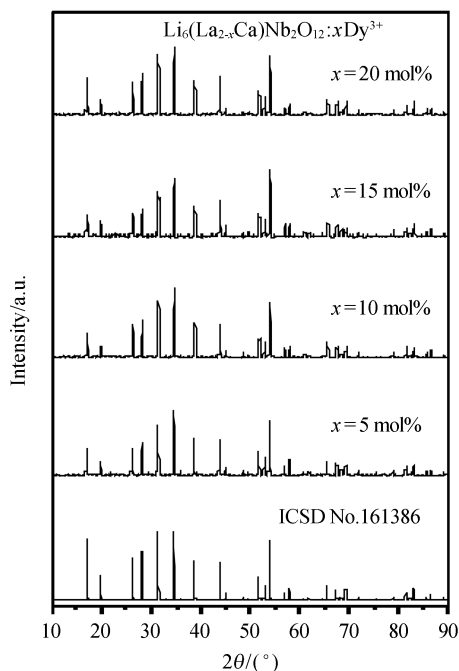


图 2 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 5, 10, 15, 20$ mol%) 和 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (ICSD No.161386) 的 XRD 图谱

图 3 是 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1, 5, 10, 20, 25$ mol%) 荧光粉样品的激发 (PLE) 和发射 (PL) 光谱。由图 3 可知: 在 580 nm 波长监测下, $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱由两部分组成: 一是位于 200~290 nm 的一个宽带, 峰值位于 269 nm, 属于 Nb—O、Dy—O 的电荷迁移带的叠加; 二是位于 310~500 nm 之间的系列尖锐的吸收峰, 这些激发峰的峰值分别位于 326、351、366、384、425、453 nm 和 472 nm, 属于 Dy^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 跃迁, 分别对应 $^6\text{H}_{15/2}$ 到 $^4\text{P}_{3/2}$ 、 $^6\text{P}_{7/2}$ 、 $^6\text{P}_{5/2}$ 、 $^4\text{M}_{21/2}$ 、 $^4\text{G}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 的跃迁, 这表明样品可被近紫外或蓝光 LED 有效地激发。样品的发射光谱主要有 493 nm 和 580 nm 两个主发射峰, 分别对应绿光 ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) 和黄光 ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) 发射, 其中黄光的强度高于绿光。

由图 3 还可知, 在 350~400 nm 之间有较宽的发射带, 属于基团 NbO_6^{7-} 的发射。当 Dy^{3+} 掺杂浓度增加时, 基团 NbO_6^{7-} 的发射强度随之减弱, 而 Dy^{3+} 离子的发射峰则随之增强, 这说明基团 NbO_6^{7-} 到 Dy^{3+} 离子有能量传递, 并且 Dy^{3+} 离子的发光强度随着 Dy^{3+} 离子浓度的变化而变化。当

$x = 10$ mol% 时, 发光强度达到最大值。随后, 随着 Dy^{3+} 离子浓度的增加, 发光强度开始下降, 并出现浓度猝灭现象。

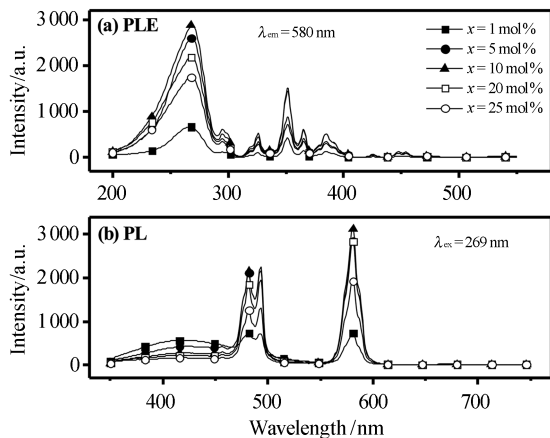


图 3 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:x\text{Dy}^{3+}$ ($x = 1, 5, 10, 20, 25$ mol%) 的激发 (PLE) 和发射 (PL) 光谱

在 269 nm 激发下, $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:10$ mol% Dy^{3+} 的 CIE 色坐标图如图 4 所示。由图 4 可知, $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:10$ mol% Dy^{3+} 的 CIE 色坐标为 (0.470 3, 0.492 7), 为黄色荧光粉。

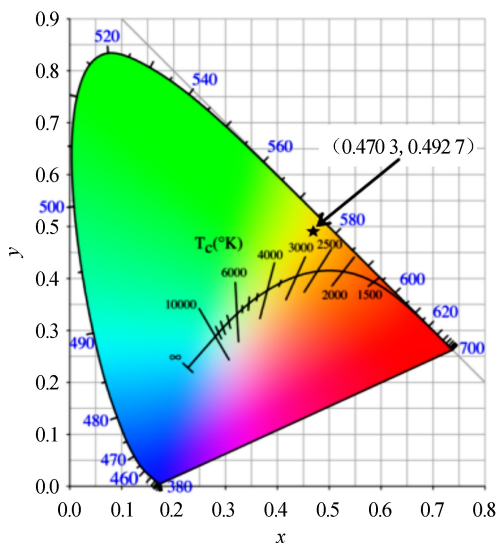


图 4 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:10$ mol% Dy^{3+} 的 CIE 色坐标图

3 结论

通过高温固相法合成了 $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉材料。光谱分析显示, 激发光谱主要由位于 269 nm 左右的宽吸收带及位于 310~500

nm 之间的 Dy^{3+} 的 $f \rightarrow f$ 激发跃迁峰组成,可被近紫外或蓝光 LED 有效地激发. 当激发波长为 269 nm 时,发射光谱在 580 nm 处呈现黄光发射,属于 Dy^{3+} 离子的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁,样品的色坐标为(0.470 3, 0.492 7). 本文研究结果表明, $\text{Li}_6(\text{La}_2\text{Ca})\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉在白光 LED 领域具有潜在的应用价值.

参考文献:

- [1] IM W B, KIM Y I, FELLOWS N N, et al. A yellow-emitting Ce^{3+} phosphor, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_2\text{AlO}_5$, for white light-emitting diodes[J]. Appl Phys Lett, 2008,93(9):1687.
- [2] LI X, GUAN L, SUN M, et al. Luminescent properties of Dy^{3+} doped SrMoO_4 phosphor[J]. J Lumin, 2011,131(5):1022-1025.
- [3] BLASSE G, BRIL A. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [J]. Appl Phys Lett, 1967,11(2):53-55.
- [4] XIA Z G, SUN J F, DU H Y, et al. Luminescence properties of double-perovskite $\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Na}_x\text{MoO}_6$ red-emitting phosphors prepared by the citric acid-assisted solgel method[J]. J Mater Sci, 2010,45:1553-1559.
- [5] YE S, WANG C H, LIU Z S, et al. Photoluminescence and energy transfer of phosphor series $\text{Ba}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CaMo}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_6:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ for white light UVLED applications[J]. Appl Phys B-Lasers Opt, 2008,91:551-557.
- [6] CASTELLANOS M, MARTINEZ M C, WEST A R. New family of phases, Li_2MXO_4 : $\text{X}=\text{Zr},\text{Hf}$; $\text{M}=\text{Mg},\text{Mn},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni},\text{Cu},\text{Zn}$ with $\alpha\text{-LiFeO}_2$ and related structures[J]. Z Krist, 1990,190:161-169.
- [7] BLASSE G. Structure and Bonding 42[M]. Berlin: Springer-Verlag Press, 1980:25.
- [8] XIAO X Z, YAN B. Synthesis and luminescent properties of novel $\text{RENbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Y},\text{Gd}$, Lu ; $\text{Ln}=\text{Eu},\text{Tb}$) [J]. J Non-cryst Solids, 2005, 351(46/48):3634-3639.
- [9] 姜永章,夏海平,张加忠,等. 单晶体 $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及光谱特性[J]. 光子学报, 2015,44(8):0816001.
- [10] SU Q, PEI Z W, CHI L S, et al. The yellow-to-blue intensity (Y/B) of Dy^{3+} emission[J]. J Alloys Compd, 1993,192(1/2):25-27.
- [11] SU Q, LIN J, LI B. A study on the luminescence properties of Eu^{3+} and Dy^{3+} in $\text{M}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mg},\text{Ca}$; $\text{RE}=\text{Y},\text{Gd},\text{La}$) [J]. J Alloys Compd, 1995,225(1/2):120-123.
- [12] SOMMERDIJK J L, BRIL A. Efficiency of Dy^{3+} -activated phosphors[J]. Chem Inform, 1975,6(39):1024-1030.
- [13] HAN G C, WANG Y H, WU C F, et al. A novel Dy^{3+} -doped GdPO_4 white-light phosphors under vacuum ultraviolet excitation for Hg-free lamps application[J]. Chin Phys Soc, 2009,18(10):4532-4535.
- [14] 裴治武,苏锵. $\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ 和 Ce^{3+} 离子在 $\text{M}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{M}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$) 中光谱性质的研究[J]. 发光学报, 1989,10(3):213-218.
- [15] PERCIVAL J, APPERLEY D, SLATER P R. Synthesis and structural characterisation of the Li ion conducting garnet-related systems, $\text{Li}_6\text{AlLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca},\text{Sr}$) [J]. Solid State Ionics, 2008,179:1693-1696.
- [16] VENKATARAMAN T, WERNER W. $\text{Li}_6\text{AlLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$): a new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure[J]. J Am Ceram Soc, 2005,88(2):411-418.