

文章编号:1007-2934(2020)02-0025-04

蓝光激发 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Li}^+/\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉的制备及发光性能研究

梁莹, 彭跃红*, 杨尔均, 王琦闻, 李文禹, 聂建全
(楚雄师范学院 物理与电子科学学院, 云南 楚雄 675000)

摘 要: 为了弥补传统商业白光 LED 由于缺少红光成分而导致显色性不足的缺点, 开发蓝光激发下的新型红色荧光粉仍然具有重要意义。本文采用高温固相法在 1 150 °C 合成了一种蓝光激发的 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ 红色荧光粉。XRD 测试结果表明, 合成的样品为纯相。在 482 nm 蓝光波长激发下, 样品呈橙红光发射, 发射光谱由峰值为 565 nm、602 nm、647 nm 和 709 nm 4 个峰组成, 分别对应于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 能级跃迁。同时, 通过共掺 Li^+ 进行电荷补偿, 有效提高了 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 样品的发光强度。结果表明, 蓝光激发的 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ 红色荧光粉在白光 LED 器件方面具有良好的应用前景。

关键词: 红色荧光粉; Sm^{3+} ; $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$

中图分类号: O 4-34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.14139/j.cnki.cn22-1228.2020.02.007



近年来, 白光发光二极管 (W-LED) 因具有发光效率高、体积小、使用寿命长、可靠性高、环保等优点而引起了研究者的极大关注^[1,3]。目前传统商业白光 LED 主要采用蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{+3}$ 结合的方式来实现白光输出, 但是这种体系的白光 LED 缺少有效的红光成分, 导致其存在显色指数低、色温高等缺点^[4,5]。因此开发红色荧光粉来弥补这种传统商业白光 LED 显色指数不足的缺点具有重要意义。

Sm^{3+} 离子作为发光材料激活剂中比较重要的一种稀土离子, 是目前研究较多的稀土激活离子之一。 Sm^{3+} 的 4f-4f 电子跃迁吸收处于近紫外区和蓝光区, 可与蓝光 LED 芯片相匹配。此外, Sm^{3+} 受周围晶体场的影响较小, 能够将吸收的能量转化为纯度较高的红色发光^[6]。至今, 关于 Sm^{3+} 掺杂的蓝光激发红色荧光粉已有大量的报道, 例如, 张等制备了 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉, 在 467 nm 的蓝光激发下, 该荧光粉的最强发射峰位于 563 nm, Sm^{3+} 的最佳掺杂浓度为 3 mol%^[7]; 刘等报道了一种橙色荧光粉 $\text{Na}_2\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$, 该荧光粉的最强发射峰位于 603 nm^[8]; 杨等利用传统的高温固相法合成了一

种 $\text{SrBPO}_5:\text{Sm}^{3+}$ 橘红色荧光粉, 该荧光粉的最强发射峰位于 598 nm^[9]。

另外一方面, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 是一种典型的含铋层状结构压电材料, 它是由类钙钛矿层 (CaNb_2O_7)²⁻ 和 (Bi_2O_2)²⁺ 层有规律交替排列而成。近年来, 由于其优异的无疲劳铁电性能, 低介电常数和相对较高的居里温度 (T_c , ~940K), 它在高温压电传感和非易失性铁电随机存取存储器的潜在应用中受到了极大的关注^[10-13]。此外, $\text{CaCa}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 有望成为发光基质的潜在候选者, 因为它具有一系列独特的优点, 例如, 具有较大的带隙, 适中的声子能量, 优异的化学和热稳定性以及优良的半导体特性。

在先前的工作中, Zou 等已经证明了 Er^{3+} 掺杂的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 荧光粉具有强烈的绿色上转换发射^[14]。然而, 据我们所知, 有关 Sm^{3+} 掺杂 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 荧光粉的发光性能以及在白光 LED 方面的应用还未有相关报道。本文采用高温固相法合成 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 样品, 系统地研究合成样品的相结构、发光性能以及 Sm^{3+} 掺杂浓度和电荷补偿剂对样品发光性能的影响^[15]。研究结果对开发新型的红色荧光粉具有重要意义。

收稿日期: 2020-01-10

基金项目: 云南省教育厅科研基金 (2018JS452); 2020 年度楚雄师范学院大学生创新创业训练计划项目

* 通讯联系人

1 实验

1.1 样品制备

样品 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 1\%, 3\%, 5\%, 7\%, 10\%$, 摩尔百分比) 采用传统高温固相法合成。根据化学计量比分别称量高纯 Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 Nb_2O_5 和 Sm_2O_3 原料。将原料在玛瑙研钵中充分研磨混合后转移至氧化铝坩埚中, 放置在马弗炉中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下预烧 2 h, 然后在空气氛下 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h。冷却至室温, 将烧结好的样品再次研磨, 即可得到 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 荧光粉。通过增加 LiCO_3 原料, 采用相同的步骤, 合成 $\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ 共掺 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 荧光粉。

1.2 样品表征。

采用德国 Bruker 公司生产的 D8advance 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品物相 (辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$)); 采用日本 Hitachi 公司生产的 SU8020 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌。采用英国 Edinburg 公司生产的 FLS980 荧光分光光度计测试荧光光谱。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相分析

为了检测 Sm^{3+} 单掺以及 $\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ 共掺 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 样品的晶体结构和相纯度, 进行了 XRD 分析。如图 1 所示, 所有的衍射峰都能很好地对应正交晶系结构 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (JCPDS: No. 49-0608), 空间群为 $\text{A}21\text{am}$ 。

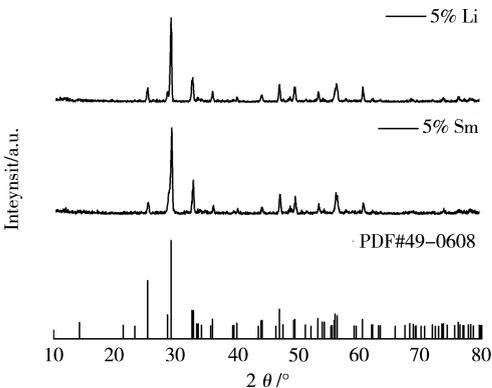


图 1 Sm^{3+} 单掺以及 $\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ 共掺 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 样品的 XRD 图谱

XRD 图谱显示没有形成 Sm 氧化物、Li 氧化

物或相关化合物的第二相。表明 Sm^{3+} 单掺以及 $\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ 共掺的纯相 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 荧光粉被成功合成, 并且 Sm^{3+} 、 Li^+ 被成功掺入到 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 晶格中形成固溶体。

通过 SEM 对样品的形貌进行了表征, 如图 2 所示, 通过高温固相法制备的 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 样品为形状不规则颗粒, 大部分颗粒尺寸在 $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ 范围内。由于样品在高温下烧结, 颗粒团聚比较严重。

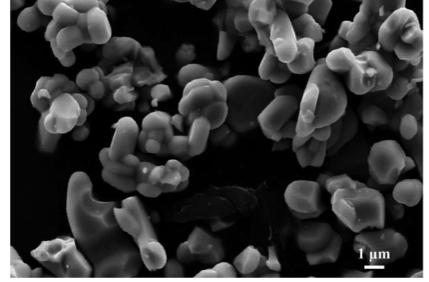


图 2 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 样品的 SEM 照片

2.2 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的激发与发射光谱

$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱如图 3 所示。从图 3 所示, 激发光谱由一系列锐线峰和宽峰组成。一系列线状激发峰为来自 Sm^{3+} 的 $4\text{f--}4\text{f}$ 电子能级之间的跃迁, 位于 380 nm 、 408 nm 、 482 nm 和 547 nm 的锐线峰分别对应于 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ 能级跃迁; 而位于 350 nm 的宽激发峰源于 $\text{Sm}^{3+}\text{-O}^{2-}$ 的电荷迁移。其中, 最强的激发峰位于 482 nm , 与现阶段商业白光 LED 所用的蓝光 LED 芯片相符。

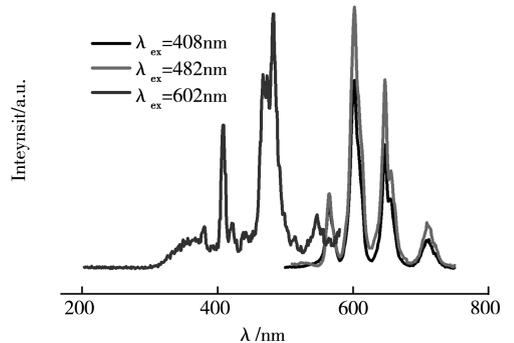


图 3 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 的激发和发射光谱

在 408 nm 和 482 nm 不同波长激发下, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 样品呈橙红光发射。样品的发射光谱由峰值为 565 nm 、 602 nm 、 647 nm 和 709 nm 4 个峰组成, 分别对应于 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 和 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 能级跃迁。相比 408 nm 激发, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 样品 482 nm 激

发下,发射强度更大,但发光峰位保持不变。

2.3 Sm^{3+} 掺杂浓度对样品发光性能的影响

$\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的发光强度与发光中心 Sm^{3+} 的数目密切相关。为了研究 Sm^{3+} 掺杂浓度对样品发光性能的影响,我们合成了不同 Sm^{3+} 浓度(1%, 3%, 5%, 7%, 10%) 掺杂的 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 样品。

从图 4 中可以看出,在一定范围内,该荧光粉的发光强度随 Sm^{3+} 浓度的增加而增加;当掺杂浓度达到 5mol% 时,样品发光强度达到最大;之后随着 Sm^{3+} 掺杂浓度继续增加,样品的发光强度反而减弱。这是由于掺杂的 Sm^{3+} 浓度较低时,产生的发光中心数量少, Sm^{3+} 本身吸收的能量少,辐射出的能量少,因而发光弱。

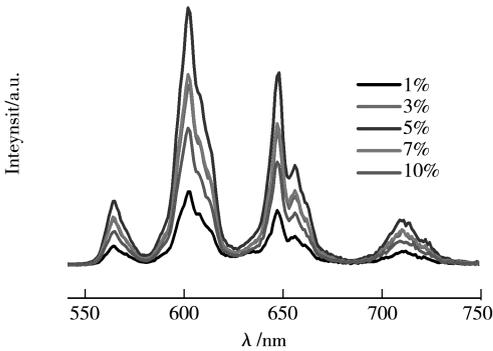


图 4 不同 Sm^{3+} 浓度掺杂 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 荧光粉的发射光谱

随着 Sm^{3+} 浓度的增加,发光中心增强, Sm^{3+} 吸收的能量增加,辐射出的能量也相应增加,导致发光增强。从图中可看出当 Sm^{3+} 浓度为 5mol% 时, $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的发光强度最强。继续增加 Sm^{3+} 掺杂浓度, Sm^{3+} 相匹配的能级之间会发生交叉弛豫,产生浓度猝灭,导致发光强度减弱。

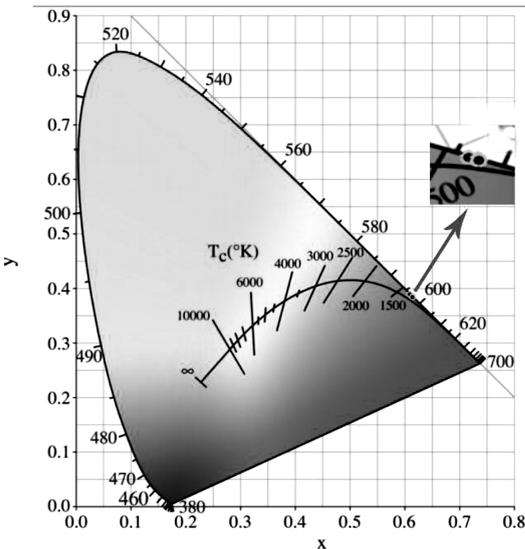


图 5 不同 Sm^{3+} 浓度掺杂 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 样品的 CIE 色度图

为了确定 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 样品的发光颜色,图 5 给出了不同 Sm^{3+} 浓度掺杂 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 样品的色度图。从图 5 中可以看出,在 482 nm 激发下,所有不同 Sm^{3+} 浓度掺杂的 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 样品的发光都位于橙红光区域,通过 CIE1931 软件计算它的标准色度坐标为(0.61,0.38)。

2.4 共掺电荷补偿剂 Li^+ 对样品发光性能的影响

根据先前的报道^[15],在 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 晶体内部, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中的 Bi^{2+} 很难被三价稀土离子取代,因为 Bi 和 O 原子通过强共价键紧密连接,而 $(\text{CaNb}_2\text{O}_7)^{2+}$ 层中的 Ca^{2+} 相对容易被三价稀土离子取代。因此在 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 荧光粉中, Sm^{3+} 取代的是 Ca^{2+} 格位。这会导致 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$ 晶体内部电荷不平衡,不利于 Sm^{3+} 能级的跃迁发射,会引起发光强度下降。为了补偿电荷平衡,增加发光强度,采用共掺 Li^+ 进行电荷补偿。图 6 给出了不同 Li^+ 浓度共掺的 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:5 \text{ mol}\% \text{ Sm}^{3+}$ 样品的发光光谱。如图所示,当共掺 Li^+ 电荷补偿剂后, $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:5 \text{ mol}\% \text{ Sm}^{3+}$ 样品的发光强度明显增强。 Li^+ 最佳掺杂浓度为 5 mol%。

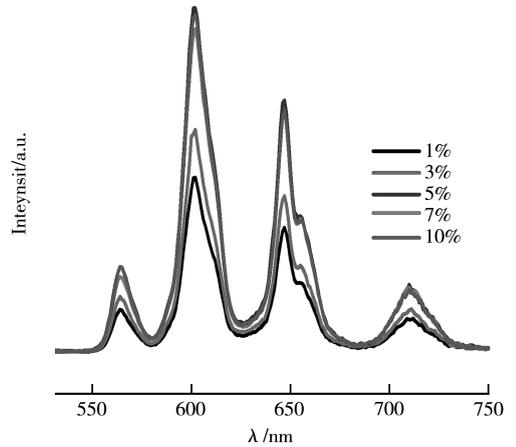


图 6 不同 Li^+ 浓度共掺的 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:5 \text{ mol}\% \text{ Sm}^{3+}$ 样品的发光光谱

3 结论

采用高温固相法合成了 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 橙红色荧光粉。系统研究了 Sm^{3+} 掺杂浓度以及 Li^+ 电荷补偿剂对 $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 发光性能的影响。结果表明:

(1) $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的最佳激发波长是 482 nm,与传统商业的蓝光 LED 芯片发射光谱充分匹配。在 482 nm 激发下,样品显示出橙红光

发射,发射光谱由峰值为 565 nm、602 nm、647 nm 和 709 nm 4 个峰组成,分别对应于 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 、 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 和 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 能级跃迁。

(2) 当 Sm^{3+} 掺杂浓度达到 5 mol% 时, $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的发射强度最强。

(3) 通过共掺 Li^+ 电荷补偿剂, $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ 的发光强度明显增强。

参考文献:

- [1] Ye S, Xiao F, Pan Y X, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties [J]. *Materials Science & Engineering R Reports*, 2010, 71(1): 1-34.
- [2] Ran W, Wang Q, Zhou Y, et al. Fabrication of $\text{ZnWO}_4:\text{Sm}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Li}^+$ with tunable white light-emitting properties for W-LEDs [J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 64: 146-150.
- [3] 王志军, 庞立斌, 高少杰, 等. 白光发光二极管用单基质全色荧光粉的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(12): 2366.
- [4] Bachmann V, Ronda C, Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG: Ce^{3+} . *Chemistry of Materials* [J]. 2009, 21(10): 2077-2084.
- [5] Sheu J k, Chang S J, Kuo C H, et al. White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated) with blue/green/red phosphors [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2003, 15(1): 18-20.
- [6] 周永慧, 林君, 于敏, 等. $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 发光粉的合成与发光性质的研究 [J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(6):

- 634-639.
- [7] 张方圆, 谢建军, 汪瞰, 等. $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光性能的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(8): 1494-1497.
- [8] 刘峥, 张菁, 谢思维, 等. $\text{Na}_2\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ 橙色荧光粉的制备与发光性能的研究 [J]. *人工晶体学报*. 2015, 44(5): 1233-1239.
- [9] 杨敬伟, 李旭, 焦典, 等. 共掺碱金属对白光 LED 用 $\text{SrBPO}_3:\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉发光的增强作用 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(8).
- [10] Yan H, Zhang H, Reece M J, Dong X. Thermal depoling of high Curie point Aurivillius phase ferroelectric ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 082911.
- [11] Zhang X, Yan H, Reece M J. Effect of A site substitution on the properties of $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ferroelectric ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 2928-2932.
- [12] Yan H, Zhang H, R. Ubic M J, et al. A lead-free high-Curie-point ferroelectric ceramic, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 17(10): 1261-1265.
- [13] 李永祥, 杨群保, 曾江涛, 等. 铋层状结构压电材料的掺杂改性研究 [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2005, 42(2): 225-229.
- [14] Zou H, Hu Y, Zhu X, et al. Upconversion photoluminescence properties of Er^{3+} doped $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ phosphors for temperature sensing [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28: 11921-11925.
- [15] 刘文彦. $\text{CaTiO}_3:\text{Bi}^{3+}$ 的发光性能 [J]. *大学物理实验*, 2018, 33(6): 49-50.

Synthesis and Luminescence Properties of Orange-Red Phosphor $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ under Blue Light Excitation

LIANG Ying, PENG Yuehong*, YANG Erjun, WANG Qiwen, LI Wenyu, NIE Jianquan

(School of Physics and Electronical Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China)

Abstract: In order to compensate for the shortcoming of low color rendering index caused by the lack of red components in traditional commercial white LEDs, the development of new red phosphors under blue light excitation is still of great significance. A blue-excited $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ red phosphor was synthesized by high temperature solid phase method at 1 150 °C. The XRD results show that the synthesized sample is pure phase. Under excitation by the blue wavelength of 482 nm, the sample exhibits orange-red emission. The emission spectrum consists of four peaks at 565, 602, 647, and 709 nm, which correspond to ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ and ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ transitions, respectively. At the same time, by co-doping Li^+ for charge compensation, the emission intensity of the $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ sample was obviously increased. The results show that $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}/\text{Li}^+$ red phosphor excited by blue light has good application prospects in white LED devices.

Key words: red phosphor; Sm^{3+} ; $\text{CaBiNb}_2\text{O}_9$