文章编号: 1000-7032(2012)09-0929-05

白光 LED 用正交相 $Gd_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$ 荧光粉的制备与发光性能

袁桃利[1,2], 夏婉婉[1], 于宏柱[3], 张成山[3], 张方程[3], 段佩华[3], 王晓峰[3], 付作岭[1*]

(1. 吉林大学物理学院 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012;
2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021;
3. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 利用水热法并经过退火煅烧制备了白光 LED 用正交相 $Gd_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$ 荧光粉,用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对样品的结构和微观形貌进行表征,利用荧光光谱对其发光性质进行了研究。在 389 nm 的紫外光激发下,$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ 跃迁产生的蓝光发射和 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 跃迁产生的黄光发射最强。发光光谱分析结果表明,Dy^{3+} 的最佳掺杂量为 $x=16\%$。此时荧光粉最为接近白光,其色坐标和色温分别为 (0.326, 0.336) 和 6 389,是一种很有潜力的白光 LED 用荧光粉。

关 键 词: $Gd_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$; 水热合成; 白色荧光粉
中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/fgxb20123309.0929

Preparation and Optical Properties of The Orthorhombic $Gd_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$ Phosphor for White LEDs

YUAN Tao-li[1,2], XIA Wan-wan[1], YU Hong-zhu[3], ZHANG Cheng-shan[3], ZHANG Fang-cheng[3], DUAN Pei-hua[3], WANG Xiao-feng[3], FU Zuo-ling[1*]

(1. *State Key Laboratory of Superhard Materials, College of Physics, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *College of Electric and Information Engineering, ShaanXi University of Science and Technology, Xi'an* 710021, *China*;
3. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130033, *China*)

* *Corresponding Author, E-mail: zlfu@jlu.edu.cn*

Abstract: The orthorhombic $Gd_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$ were successfully synthesized by hydrothermal process with a subsequent annealing treatment. The crystallization and microstructures of the samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron micrograph (SEM). The luminescent properties of the prepared samples were investigated by the excitation and emission spectra. Under 389 nm excitation, the emissions centered at 487 nm and 576 nm were attributed to the transitions of $^4F_{9/2}-{}^6H_{15/2}$ and $^4F_{9/2}-{}^6H_{13/2}$, respectively. The emission spectra indicated that the optimal doping content of Dy^{3+} was 16%. Especially, the orthorhombic $Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ exhibits CIE coordinates of (0.326, 0.336) with a color temperature of 6 389 K, which is closest to the nature white light. Thus it can be considered to be a potential candidate for white-LEDs.

Key words: $Gd_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$; hydrothermal synthesis; white emitting phosphors

收稿日期: 2012-06-24; **修订日期:** 2012-07-17
基金项目: 国家自然科学基金(11004081); 吉林大学研究生创新基金(450091202144); 教育部留学回国人员科研启动基金(1128541411)资助项目
作者简介: 袁桃利(1979-), 女, 陕西西安人, 主要从事显示材料与显示技术方面的研究。
E-mail: yuantaoli@sust.edu.cn, Tel: (029)86168972

1 引 言

白光LED是一种新型的固态照明光源，与传统的白炽灯和荧光灯相比，具有寿命长、耗能低、无污染、效率高、响应速度快等诸多优点，在照明和显示等领域有着广阔的应用前景[1-6]。目前，在实现白光LED最常用的方案中还存在粉体混合较为困难的问题[7-9]，在技术上还有待进一步的提高，因而寻找一种新型而有效的白光LED用单一基质荧光粉显得极为重要[10-13]。

Mo作为一种过渡金属，在不同的制备条件下，可以形成不同价态的化合物。在钼酸盐中，Mo^{6+}被4个O^{2-}包围，位于四面体的对称中心，MoO_4^{2-}具有相对好的稳定性，所以钼酸盐是很好的基质材料。在近紫外区，钼酸盐荧光粉具有宽而强的电荷转移吸收带并且能够与稀土离子间发生有效能量传递，被认为是一种很有前途的荧光材料。稀土离子Dy^{3+}的$4f^9$电子壳层主要由$^4F_{9/2}$-$^6H_{15/2}$跃迁对应的蓝光发射带和$^4F_{9/2}$-$^6H_{13/2}$跃迁对应的黄光发射带组成。其中，$^4F_{9/2}$-$^6H_{13/2}$为超敏跃迁，发光强度受Dy^{3+}周围的晶体场影响，由于适当比例的蓝光和黄光可以复合成白光，所以在适合的晶格点阵中，Dy^{3+}能够实现白色发光。

$Gd_2(MoO_4)_3$是铁电稀土钼酸盐系列中的重要化合物之一，最早被Borchardt制备出来并且加以研究[7]。$Gd_2(MoO_4)_3$熔点很高[14-16]，这使得它具有极好的热稳定性。$Gd_2(MoO_4)_3$从室温到熔点(1 160 ℃)存在3种相结构：单斜结构、正交结构、四方结构。在850 ℃以上，单斜结构向正交结构转化，并且正交结构的稀土离子掺杂的$Gd_2(MoO_4)_3$荧光粉比单斜结构的荧光粉具有更优良的发光性质[17]。鉴于此，本文在水热法制备的过程中调节溶液的pH值并在800 ℃下退火煅烧得到一种正交相的$Gd_2(MoO_4)_3$:Dy^{3+}荧光粉，系统研究了$Gd_2(MoO_4)_3$:Dy^{3+}的晶体结构、表面形貌、发光性质以及Dy^{3+}的掺杂浓度对发光性能的影响。

2 实 验

2.1 实验的制备流程

采用水热法合成$Gd_2(MoO_4)_3$:Dy^{3+}样品。首先将原料Gd_2O_3(99.99%)和Dy_2O_3(99.99%)分别溶解在稀硝酸中并加热搅拌，得到$Gd(NO_3)_3$和$Dy(NO_3)_3$溶液。所有其他试剂为分析纯。然后根据$Gd_{2-x}(MoO_4)_3$:Dy_x^{3+}(x = 0.08，0.10，0.12，0.14，0.16，0.18，0.20)的不同浓度，按化学计量比将$Gd(NO_3)_3$和$Dy(NO_3)_3$溶液混合，搅拌，随后，将一定计量的$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$溶液逐滴加入到上述混合液中，并在室温下搅拌10 min，形成均匀的混合溶液。接下来，用一定量的NaOH(5 mol/L)调节混合溶液的pH值至6.0，调节完后再将溶液搅拌1 h。最后，将混合溶液转移到聚四氟乙烯容器中，密封放置在不锈钢反应釜中，保持180 ℃，加热12 h使溶液充分反应。待反应釜自然冷却至室温，沉淀，过滤，用酒精和去离子水多次洗涤沉淀物，在60 ℃下于空气中干燥。为了得到更好的结晶，制备的样品在800 ℃退火煅烧4 h，然后在空气中慢慢冷却至室温，得到正交结构的$Gd_{2-x}(MoO_4)_3$:Dy_x^{3+}(x = 0.08，0.10，0.12，0.14，0.16，0.18，0.20)粉末。

2.2 样品的表征

样品的晶体结构由Rigaku D/max-ⅡB X-ray衍射仪进行测定，采用Cu Kα1辐射线(λ = 0.150 45 nm)作为辐射源。样品的紫外和可见光激发光谱和发射光谱用日立F-7000荧光光谱仪测定，激发源为150 W的Xe灯。样品的形貌和分布用Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜进行观测。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 $Gd_2(MoO_4)_3$:Dy^{3+}的结构分析

图1是通过水热法并经过800 ℃退火处理的$Gd_{1.84}(MoO_4)_3$:$Dy_{0.16}^{3+}$样品的XRD图。将所得结果与JCPDS标准卡片No.20-0408 [$Gd_2(MoO_4)_3$]进行对照，证明所得样品均属于正交晶系的类白钨

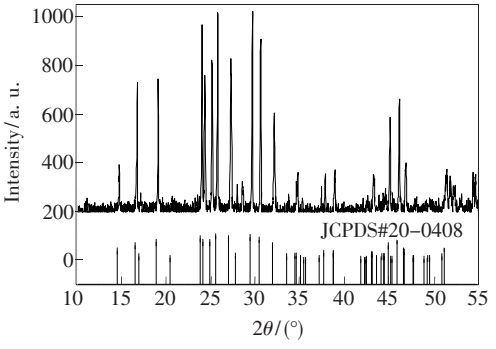


图1 正交相$Gd_{1.84}(MoO_4)_3$:$Dy_{0.16}^{3+}$的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of orthorhombic $Gd_{1.84}(MoO_4)_3$:$Dy_{0.16}^{3+}$

矿(Scheelite-like)结构，空间群为 *Pba*2。由图 1 还可观察到 Dy^{3+} 掺入晶格后取代 Gd^{3+} 的位置，但并没有改变 $Gd_2(MoO_4)_3$ 的晶格结构。

3.2　$Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ 的形貌分析

图 2 为经过退火煅烧后的 $Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ 的形貌图。通过图片可以看出经过高温退火处理后颗粒形状不规则且出现明显的团聚。平均尺寸为 1 μm，比较适合用于固态照明设备[18]。

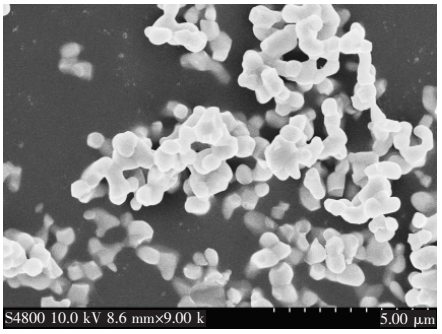


图 2　$Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ 的 SEM 图

Fig. 2　SEM image of orthorhombic $Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ phosphor

3.3　$Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ 的光学性能

3.3.1　$Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ 的激发和发射光谱

图 3 的左半部分为样品在室温下的激发光谱，监测波长为 576 nm。激发光谱由一个宽激发带和几组锐激发线组成。其中位于 200～350 nm 处的宽带激发谱归属为 Mo^{6+}-O^{2-} 电荷迁移带(Charge-transfer band，CTB)，位于 350～600 nm 处的几组锐激发谱线为 Dy^{3+} 的 4f-4f 高能级跃迁形成的，这些中心位置处于 327，353，367，389，425 nm 的尖锐激发峰分别对应从基态 $^6H_{15/2}$ 到受激态 $^4K_{15/2}$、$^6P_{7/2}$、$^6P_{5/2}$、$^4F_{7/2}$、$^4G_{11/2}$、$^4I_{15/2}$ 的跃迁吸收。激发峰的位置表明样品能够与发光二极管近紫外光(350～410 nm)和蓝光(450～470 nm)芯片进行很好的匹配。图 3 的右半部分为样品在 270 nm 和 389 nm 激发下的发射光谱。在这两种波长光的激发下，576 nm 处的发射峰强度和 487 nm 处强度相当。576 nm 处的黄光对应超敏的电偶极跃迁 $^4F_{9/2}$-$^6H_{13/2}$，这个跃迁强度受 Dy^{3+} 周围的晶体场强烈影响。另一个蓝光发射峰带(487 nm)对应着磁偶极跃迁 $^4F_{9/2}$-$^6H_{15/2}$，对 Dy^{3+} 周围的晶体场变化不太敏感。一般来说，当 Dy^{3+} 位于非反演中心的格位时，黄光发射占主要地位。Dy^{3+} 位于反演中心时，蓝光发射更强。发射光谱表明 Dy^{3+} 位于对称性较高的晶体场中。

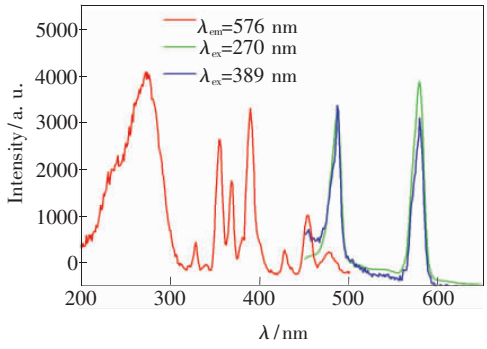


图 3　$Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$ 的激发(左)和发射(右)光谱

Fig. 3　The excitation and emission spectra of $Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_{0.16}$

3.3.2　$Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_x$ 发光强度随 Dy^{3+} 浓度的变化

图 4 是正交相 $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_x$ ($x=0.08$，0.10，0.12，0.14，0.16，0.18，0.20)的发射光谱。图 4 中的插图是发光强度与 $x(Dy^{3+})$ 的关系曲线。发射强度的变化可分为两个阶段：第一阶段，随着 x 值的增大，发射强度逐渐增大，当 $x=0.16$ 时发射强度达到最大值；第二阶段，随着 x 值的继续增大，样品的 Dy^{3+} 特征发射峰反而开始降低。这是由于过量 Dy^{3+} 的掺入，引起了浓度猝灭现象。

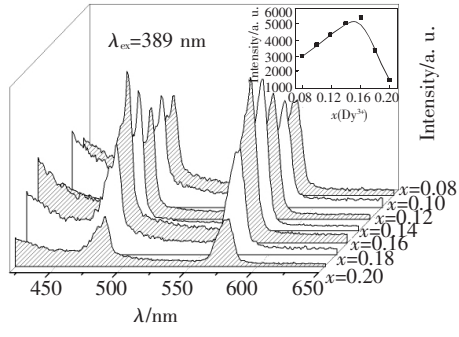


图 4　正交相 $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_x$ ($x=0.08$，0.10，0.12，0.14，0.16，0.18，0.20)的发射光谱，插图是发光强度与 $x(Dy^{3+})$ 的关系曲线。

Fig. 4　Emission spectra of orthorhombic $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_x$ ($x=0.08$，0.10，0.12，0.14，0.16，0.18，0.20)，the inset is the emission intensity as a function of $x(Dy^{3+})$.

3.3.3　$Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_x$ 的色坐标和色温

使用 1931 国际照明委员会色坐标对荧光粉 $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy^{3+}_x$ 在 389 nm 激发下的发光颜

表 1 不同掺杂浓度的荧光粉 $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy_x^{3+}$ 的色坐标

Table 1 The CIE chromaticity coordinates of the orthorhombic $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy_x^{3+}$ plotted in the 1931 CIE diagrams

Sample	Dy^{3+} mole fraction	Color coordination		Color temperature/K
		X	*Y*	
1	0.12	0.272	0.307	9 875
2	0.14	0.302	0.334	6 760
3	0.16	0.326	0.336	6 389
4	0.18	0.276	0.296	9 955
5	0.20	0.264	0.312	10 717

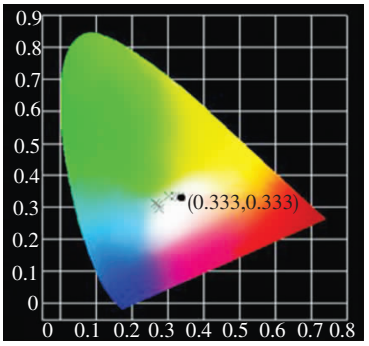


图 5 正交相 $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy_x^{3+}$ 在 1931 CIE 图表中的色坐标(包括中性点),$\lambda_{ex}=389$ nm。

Fig. 5 The CIE chromaticity coordinates of orthorhombic $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy_x^{3+}$ plotted in the 1931 CIE diagrams, $\lambda_{ex}=389$ nm.

色进行了分析。表 1 为荧光粉 $Gd_{2-x}(MoO_4)_3:Dy_x^{3+}$ 的色坐标。将坐标绘制 1931 CIE 图表中,包括中性点(0.333,0.333)。得到的色坐标全部落在了图表的白光区域。

此外,从图中可以看出,色坐标为(0.326,0.336)和色温为 6 389 K 的荧光粉 $Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy_{0.16}^{3+}$ 和标准白光(色坐标(0.333,0.333),色温6 400 K)最为接近,表明 $Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy_{0.16}^{3+}$ 是一种很有潜力的白光 LED 用单一基质荧光粉。

4 结 论

利用水热法并经过退火煅烧制备了白光 LED 用正交相 $Gd_2(MoO_4)_3:Dy^{3+}$ 荧光粉,对荧光粉的发光性质进行了研究。在 389 nm 的紫外光激发下,$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$ 跃迁产生的蓝光发射和 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$ 跃迁产生的黄光发射最强,表明 Dy^{3+} 处于对称性较高的晶体场中。发光光谱分析结果表明,Dy^{3+} 的最佳掺杂量为 $x=16\%$,大于该值时发生浓度猝灭。$Gd_{1.84}(MoO_4)_3:Dy_{0.16}^{3+}$ 荧光粉的色坐标和色温分别为(0.326,0.336)和 6 389 K,最为接近白光,是一种很有潜力的白光 LED 用单一基质荧光粉。

参 考 文 献:

[1] Nishida T, Ban T, Kobayashi N. High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(22): 3817-3819.

[2] Jang H S, Jeon D Y. Yellow-emitting $Sr_3SiO_5:Ce^{3+}$, Li^+ phosphor for white-light-emitting diodes and yellow-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(4): 041906-1-3.

[3] Gong W D, Fu Z L, Zhou S H, *et al.* Template-free hydrothermal synthesis and luminescent properties of octahedral $NaGd(MoO_4)_2:Eu^{3+}$ microcrystals [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(10): J338-341.

[4] Jia G, You H P, Yang M, *et al.* Uniform lanthanide orthoborates $LnBO_3$ (*Ln* = Gd, Nd, Sm, Eu, Tb, and Dy) microplates: General synthesis and luminescence properties [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2009, 113(38): 16638-16644.

[5] Yoo H S, Kim S W, Jeon D Y. Synthesis of phosphor photonic crystals by self-assembly of $SiO_2/Y_2O_3:Tb^{3+}$ core/shell particles and its photoluminescence properties [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(10): J358-363.

[6] Yang M, You H P, Zheng Y H, *et al.* Hydrothermal synthesis and luminescent properties of novel ordered sphere $CePO_4$ hierarchical srchitectures [J]. *Inorg. Chem.*, 2009, 48(24): 11559-11565.

[7] Wang R, Xu J, Chen C. Fabrication and luminescent properties of $Sr_3B_2O_6:Eu^{3+}$, Na^+ phosphor for white LED applications [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(10): 983-987 (in Chinese).

[8] Zhao C, Ma M X, Han T, *et al.* The effect of doping Sr^{2+} on enhancement of red emission of $Y_{2.78-x}Sr_xGd_{0.1}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11): 1099-1103 (in Chinese).

[9] Dong H Y, Sun J T, Liu W, *et al.* Effect of Sm^{3+} doping on structural and luminescent properties of $CaMoO_4:Eu^{3+}$ red phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(5): 456-461 (in Chinese).

[10] Zhang J H, Lv W, Hao Z D, *et al*. Color-tunable white-light emitting $BaMg_2Al_6Si_9O_3$: Eu^{2+}, Tb^{3+}, Mn^{2+} phosphors via energy transfer [J]. *Chin. Opt.*, 2012, 5(3): 203-208.

[11] Lu X, Tian J. Preparation and luminescent properties of Yb^{3+}: Y_2O_3 ultrafine powders by low temperature combustion synthesis [J]. *Chin. Opt.*, 2011, 4(6): 667-671.

[12] Zhao C L, Hu Y S, Zhuang W D, *et al*. Luminescence modification of Eu^{3+}-activated molybdate phosphor prepared via co-precipitation [J]. *J. Rare Earth.*, 2009, 27(5): 75-78.

[13] Li H, Yang K S, Qi N, *et al*. Preparation and luminescence properties of Yb^{3+}/Er^{3+}-codoped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Chin. Opt.*, 2011, 4(6): 672-677.

[14] Borchardt H J. Rare earth phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38(5): 1251.

[15] Nassau K, Levinstein H, Loiacono G M. A comprehensive study of trivalent tungstates and molybdates of the type $L_2(MO_4)_3$ [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, 26(12): 1805-1816.

[16] Xue D F, Zhang S Y. Calculation of nonlinear optical coefficients of orthorhombic $Re_2(MoO_4)_3$ crystals [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, 59(8): 1337-1341.

[17] Prewitt C T. X-ray diffraction study of $Gd_2(MoO_4)_3$ [J]. *Solid State Commun.*, 1970, 8(23): 2037-2040.

[18] Wang X X, Xian Y L, Wang G, *et al*. Luminescence investigation of Eu^{3+}-Sm^{3+} co-doped $Gd_{2-x-y}Eu_xSm_y(MoO_4)_3$ phosphors as red phosphors for UV InGaN-based light-emitting diode [J]. *Opt. Mater.*, 2007, 30(4): 521-526.