

## 白光 LED 用黄色荧光粉 $\text{Ba}(\text{Y}_{1-0.5x-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$ 的合成和发光特性

赵君风<sup>1</sup> 陈 茜<sup>1</sup> 荣春英<sup>1,2</sup> 余丽萍<sup>1,2</sup> 廉世勋<sup>\*,1,2</sup>

(<sup>1</sup> 湖南师范大学化学化工学院资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室,长沙 410081)

(<sup>2</sup> 湖南师范大学化学生物学及中药分析教育部重点实验室,长沙 410081)

**摘要:** 采用高温固相法合成了  $\text{Ba}(\text{Y}_{1-0.5x-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  系列荧光粉。在 465 nm 蓝光激发下,荧光粉的发射光谱呈多谱带发射,主峰位于 492、543 和 661 nm 处,分别对应于  $\text{Ho}^{3+}$  的  ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ ,  $({}^5S_2, {}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$  和  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  跃迁发射。研究了  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  掺杂量对  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$  发光性能的影响。结果表明,随着  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量的逐渐增大,荧光粉的发光颜色由绿色逐渐向红色转变;适量  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$  可以提高  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$  荧光粉的发光强度。荧光粉  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.665}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:0.07\text{Ho}^{3+}$  在蓝光(465 nm)激发下发射黄光,是一种潜在的白光 LED 用黄色荧光粉。

**关键词:**  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ ; 黄色荧光粉;  $\text{Al}^{3+}$ ; 白光 LED

中图分类号: O614.23\*3; O614.32\*2; O614.3\*4; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1363-05

### Preparation and Luminescent Characteristics of Yellow Phosphor $\text{Ba}(\text{Y}_{1-0.5x-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$ for White LED

ZHAO Jun-Feng<sup>1</sup> CHEN Xi<sup>1</sup> RONG Chun-Ying<sup>2</sup> YU Li-Ping<sup>1,2</sup> LIAN Shi-Xun<sup>\*,1,2</sup>

(*Key Laboratory of Resource Fine-Processing Advanced Materials, Hunan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha, Hunan 410081, China*)

(*Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research (Ministry of Education), Hunan Normal University, Changsha, Hunan 410081, China*)

**Abstract:** The  $\text{Ba}(\text{Y}_{1-0.5x-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  phosphors were synthesized by a high temperature solid-state reaction method. Under the excitation of 465 nm, the emission spectra of these phosphors exhibit three sharp emission lines peaked at about 492, 543 and 661 nm corresponding to  ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ ,  $({}^5S_2, {}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$  and  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  typical transitions of  $\text{Ho}^{3+}$ , respectively. The luminescent color of singly doping phosphor  $\text{BaY}_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  can be tuned from green to red with increasing the molar amount of  $\text{Ho}^{3+}$ . The relative luminescent intensities of these phosphors are enhanced by replacing  $\text{Y}^{3+}$  ions in  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  crystal with an appropriate amount of  $\text{Al}^{3+}$  ions. Phosphor  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.665}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:0.07\text{Ho}^{3+}$  emits yellow light under 465 nm excitation, which indicate it is a potential applied yellow phosphor for white LED.

**Key words:**  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ ; yellow phosphor;  $\text{Al}^{3+}$ ; white LED

## 0 引言

发光二极管 LED(Light Emitting Diode)是一种新型的半导体照明光源,以其节能、环保、长寿命、高光效等优点成为近年来研究的热点<sup>[1-5]</sup>。白光 LED 用

荧光粉可分为 3 类;可被蓝光 LED 芯片激发的黄色荧光粉;可被近紫外光激发的红、绿、蓝三基色的荧光粉;可被近紫外光激发的单基质白色荧光粉。

紫外芯片涂覆红、绿、蓝三基色荧光粉存在颜色再吸收和配比调控困难等问题<sup>[6]</sup>。单基质白色荧光

收稿日期:2011-01-05。收修改稿日期:2011-03-23。

国家自然科学基金(No.20971042,50772035)和湖南省教育厅重点项目(No.10A070)资助。

\*通讯联系人。E-mail:lianshixun@yahoo.com.cn; 会员登记号:S060014830M。

粉虽然有很多新体系,如  $\text{CaIn}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ <sup>[5]</sup>,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ <sup>[8]</sup> 等被发现和相继报道,但发光效率仍然较低。蓝光芯片加黄光荧光粉  $\text{YAG}:\text{Ce}$ <sup>[9]</sup> 的组合模式已经商业化,是实现固体照明的重要方式;但由于  $\text{YAG}:\text{Ce}$  缺乏红光区的发射,这种黄/蓝组合的 LED 器件的显色指数偏低 ( $R_a < 80$ )。所以,红光成分增加的黄色荧光粉具有很好的应用价值。

所以,单一基质荧光粉和 LED 芯片复合得到白光 LED 是比较理想的方法,为达到这种想法,可以从两个方面展开,一方面是提高和改善现有黄色荧光粉在红区的发射;另一方面是研究性能更加优异的新型单基质白光发光用荧光粉。 $\text{Ho}^{3+}$  有丰富的能级,在可见光区有 4 个特征激发跃迁发射带,分别是蓝光 ( ${}^3K_8 \rightarrow {}^5I_8$ ), 蓝绿光 ( ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ ), 绿光 ( ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ) 和红光 ( ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ )<sup>[10]</sup>。因此,  $\text{Ho}^{3+}$  是一种可能产生多发射带的荧光粉激活剂。根据红、绿光复合可以得到黄橙光的原理,  $\text{Ho}^{3+}$  在适合的基质中可能实现蓝光激发而发射黄光。三元硫化物  $\text{MB}_2\text{S}_4$  具有较宽的能隙 (2.3~3.6 eV), 热稳定性好,是一种优良的发光材料基质<sup>[11]</sup>, 已报道的有  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Ga}_2\text{S}_4$ <sup>[4]</sup>,  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[12]</sup>,  $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[13]</sup>,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Y}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[14]</sup> 等荧光粉。我们发现  $\text{Ho}^{3+}$  在  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  晶体中有黄色发光现象。本工作设计合成了  $\text{Ba}(\text{Y}_{1-0.5x-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  系列荧光粉,研究了  $\text{Ho}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  离子掺杂浓度对其荧光粉结构和发光性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 荧光粉的合成

荧光粉  $\text{Ba}(\text{Y}_{1-0.5x-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  采用高温固相法合成。原料  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  均为分析纯;  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  的纯度为 99.99%, 将  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  溶于  $\text{HNO}_3$  制得  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  溶液。按化学式  $\text{Ba}(\text{Y}_{1-0.5x-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  ( $x=0.01 \sim 0.20$ ,  $y=0 \sim 0.4$ ) 的化学计量比准确称取  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  置于蒸发皿中;准确移取  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  溶液加入到上述中,搅拌均匀。然后,将蒸发皿置于恒温干燥箱中  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥。所得混合物经研磨均匀,置于氧化铝坩埚中,放入管式程控升温电炉中。先通氮气赶尽空气,然后用氮气作载气携带  $\text{CS}_2$ , 氮气的流速为  $8 \sim 10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 6 h, 停止通  $\text{CS}_2$  气体;冷却到室温,停止通氮气。取出样品,研磨即得荧光粉。

### 1.2 性能测试

用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪进行物像分析,测试条件为:射线源为 Cu 靶  $K\alpha_1$ ,  $\lambda =$

$0.15406 \text{ nm}$ , 工作电压为  $40 \text{ kV}$ , 工作电流为  $300 \text{ mA}$ , 扫描速度为  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 60^\circ$ ; 用 F-4500 荧光分光光度计测试样品的荧光光谱 ( $150 \text{ W}$  氙灯光源, R928 型号光电倍增管, 电压  $400 \text{ V}$ , 滤波片为 UV390)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为  $\text{BaY}_{2-x}\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  ( $x=0.02, 0.08, 0.18 \text{ mol}$ ) 荧光粉样品的 X 射线粉末衍射图。所有样品的衍射峰都与 PDF No.83-1181 标准卡片完全对应,表明所合成的样品为  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  物相。 $\text{Ho}^{3+}$  的引入并未对  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  的晶体结构产生影响。合成的  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  属于正交晶系,空间群为  $Pmnb$ , 其晶格常数为  $a=0.4026 \text{ nm}$ ,  $b=1.22134 \text{ nm}$ ,  $c=1.4484 \text{ nm}$ <sup>[15]</sup>。

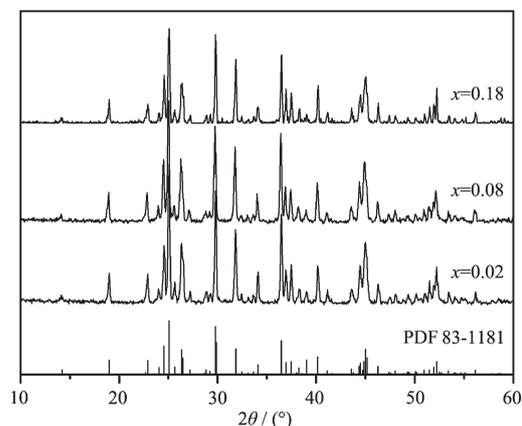


图 1 样品  $\text{BaY}_{2-x}\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the  $\text{BaY}_{2-x}\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  samples

### 2.2 $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ 的光谱性质

$\text{BaY}_{1.92}\text{S}_4:0.08\text{Ho}^{3+}$  的发射光谱和激发光谱如图 2 所示。由图 2(a)可见,在  $465 \text{ nm}$  蓝光激发下,样品的发射光谱由 3 个发射峰组成,3 个发射峰分别位于  $661$ 、 $543$  和  $492 \text{ nm}$  处。根据  $\text{Ho}^{3+}$  的能级,红区、绿区和蓝绿区发射峰分别归属于的  $\text{Ho}^{3+}$  的  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ 、 $({}^5S_2, {}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$  和  ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$  跃迁发射。分别以  $661$ 、 $543$  和  $492 \text{ nm}$  为监控波长,其激发峰位于  $450$  和  $470 \text{ nm}$  之间,如图 2(b)所示,对应于  $\text{Ho}^{3+}$  的  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_1$  ( $455 \text{ nm}$ )、 ${}^5I_8 \rightarrow {}^3K_8$  ( $462 \text{ nm}$ ) 和  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$  ( $465 \text{ nm}$ ) 跃迁吸收,与 GaN 芯片的发射光谱相吻合。当以  $543 \text{ nm}$  为监控波长时,除主激发带 ( $450 \sim 470 \text{ nm}$ ) 之外,  $424$  和  $492 \text{ nm}$  处出现 2 个小峰,属于  $\text{Ho}^{3+}$  的  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_5$  和  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$  跃迁吸收。由此可以看出,  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$  荧光粉可被  $465 \text{ nm}$  蓝光有效激发,发射  $661 \text{ nm}$  (红)、 $543 \text{ nm}$  (绿) 和

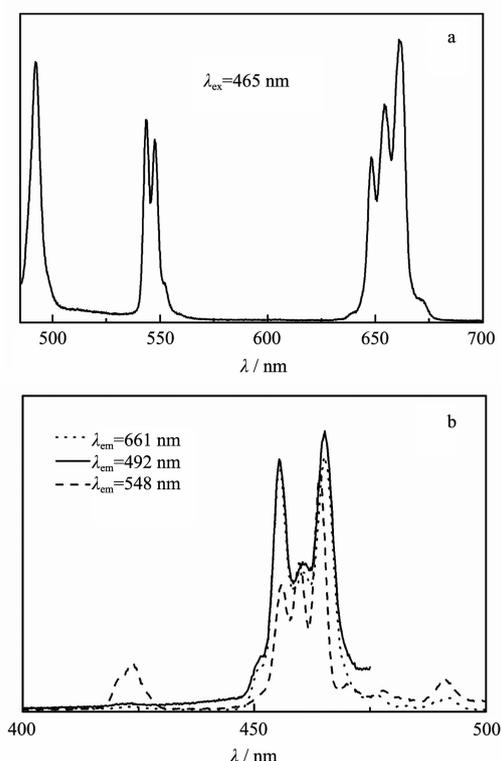


图 2  $\text{BaY}_{1.92}\text{S}_4:0.08\text{Ho}^{3+}$  荧光粉的发射光谱(a)和激发光谱(b)

Fig.2 Emission (a) and excitation spectra (b) of  $\text{BaY}_{1.92}\text{S}_4:0.08\text{Ho}^{3+}$  phosphor

492 nm(蓝绿)3 个谱带。

为了研究  $\text{Ho}^{3+}$  的掺杂量( $x$  mol, 取代  $\text{Y}^{3+}$  的物质)对荧光粉发光性能的影响,制备了不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量样品  $\text{BaY}_{2-x}\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.20$ )。如图 3 所示,在 465 nm 蓝光激发下,随着  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量( $x$ )的增

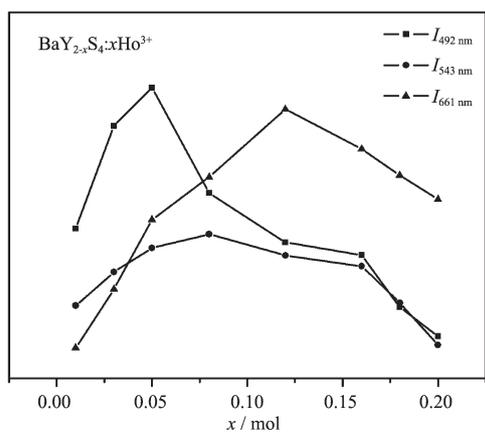
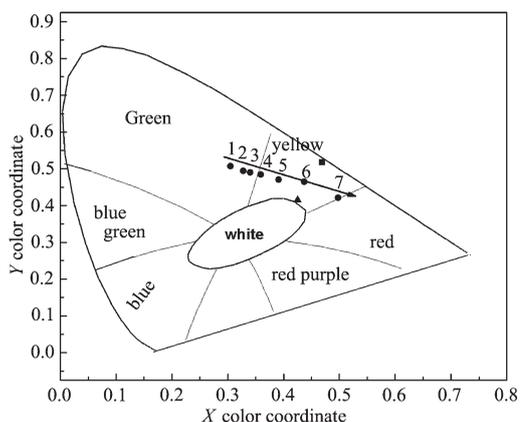


图 3  $\text{BaY}_{2-x}\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  发射峰的强度与  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量( $x$ )的关系( $\lambda_{\text{ex}}=465$  nm)

Fig.3 Emission intensity of  $\text{BaY}_{2-x}\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  as a function of the molar doping amount of  $\text{Ho}^{3+}$  ( $x$ )

大,  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$  荧光粉逐渐以蓝绿光为主导发射转向以红光为主导发射,但其发射峰的位置没有改变。 $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量  $x=0.05$  mol 时,492 nm 处发射达到最强; $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量  $x=0.08$  mol 时,543 nm 处的发射强度达到最强; $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量  $x=0.12$  mol 时,661 nm 处的发射强度达到最高点。当  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量大于 0.12 mol 后,发光出现了浓度猝灭效应。由此可见, $\text{Ho}^{3+}$  的掺杂量可有效调控  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$  荧光粉的发光颜色,其色坐标如图 4 所示。随  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量的增大,荧光粉的色坐标由绿光区转到红光区。当  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量为 0.18 mol 时,可得到适合蓝光 GaN 芯片<sup>[16]</sup>激发的黄色荧光粉,其色坐标为( $x=0.437, y=0.464$ ),见图 4(点 6)。



(●) point 1-7,  $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.12, 0.18, 0.20$ ,  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.665}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:0.07\text{Ho}^{3+}$  (▲) and  $\text{YAG}:\text{Ce}$  (■)

图 4 样品的色坐标

Fig.4 CIE color coordinates of samples

### 2.3 $\text{Al}^{3+}$ 对 $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉发光强度的影响

Debnath 等<sup>[17]</sup>报道  $\text{Al}^{3+}$  掺杂的  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉,在 254 nm 激发下,红光(612 nm)发射强度显著增加,这是因为  $\text{Al}^{3+}$  的加入起到了增大晶体场强度的作用。本文选择  $\text{Al}^{3+}$  取代部分  $\text{Y}^{3+}$  形成  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  固溶体,以提高荧光粉的发光强度。

图 5 表明,在  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  体系中,  $y \leq 0.3$  时,样品为单一  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  物相;当  $y > 0.3$  时,出现了少量的  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$  杂相,这说明  $\text{Al}^{3+}$  的固溶量小于 30mol%。随着  $\text{Al}^{3+}$  掺杂浓度的增大,样品晶胞参数  $a, b, c$  值及体积( $V$ )均变小,其晶体学参数列在表 1 中。

图 6 为  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  发射光谱图。在 465 nm 蓝光激发下,随着  $\text{Al}^{3+}$  掺杂浓度的增大,蓝绿光(492 nm)和红光(661 nm)的发射强度明显增强,绿光(543 nm)发射强度反而减弱。其原因可以归结为:

表 1  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$ 样品的晶体学参数  
Table 1 Crystal parameter of  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  samples

$y$	Crystal parameter / nm	$V / \text{nm}^3$
$y=0$	$a=0.4026, b=1.2214, c=1.4483$	0.7122
$y=0.1$	$a=0.4024, b=1.2209, c=1.4468$	0.7108
$y=0.2$	$a=0.4022, b=1.2195, c=1.4453$	0.7089
$y=0.3$	$a=0.4021, b=1.2181, c=1.4436$	0.7069
$y=0.4$	$a=0.4020, b=1.2179, c=1.4430$	0.7065

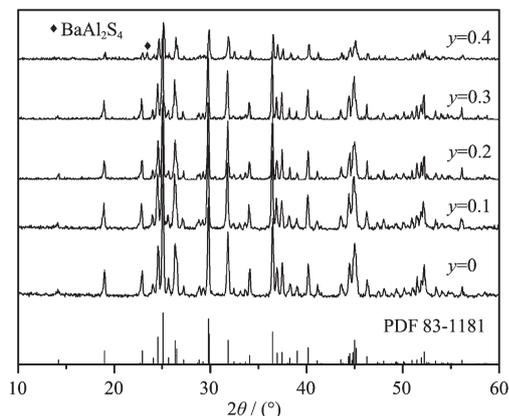
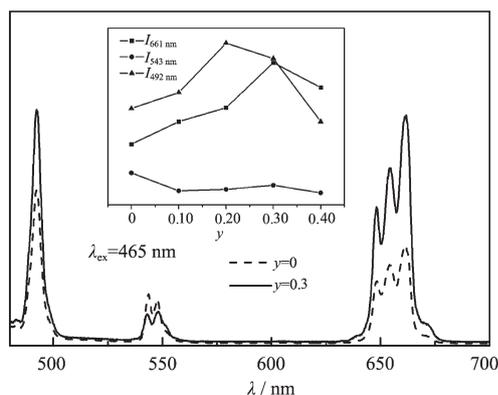


图 5 样品  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  的 XRD 图  
Fig.5 XRD patterns of the  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  samples



Inset shows dependence of emission intensities of  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  on  $\text{Al}^{3+}$  content

图 6  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  荧光粉的发射光谱  
Fig.6 Emission spectra of  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.975-y}\text{Al}_y)_2\text{S}_4:0.05\text{Ho}^{3+}$  phosphor

$\text{Al}^{3+}$ 半径(0.051 nm)比  $\text{Y}^{3+}$ 半径(0.09 nm)小得多,随着  $\text{Al}^{3+}$ 掺杂浓度的增加,晶胞体积逐渐变小, $\text{BaY}_{2-y}\text{Al}_y\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ 体系中的  $\text{Ho}^{3+}-\text{Y}^{3+}$ 和  $\text{Ho}^{3+}-\text{S}^{2-}$ 离子之间的距离越来越近,导致  $\text{S}^{2-}-\text{Y}^{3+}$ 键缩短,离子之间的能量传递效率增强, $\text{Ho}^{3+}$ 的发光效率显著提高,而产生绿光的能级  $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4$  由于处于  $^5\text{F}_5$ (红光)和  $^5\text{F}_3$ (蓝绿光)能级

之间,晶体畸变后促使电子  $\text{Ho}^{3+}$ 之间能级跃迁会越过  $^5\text{S}_2$  和  $^5\text{F}_4$  能级,从而使绿光的发射强度反而减弱<sup>[18-19]</sup>。当  $\text{Al}^{3+}$ 掺杂浓度为 30mol%时,红光发射达到最强。 $\text{Al}^{3+}$ 掺杂浓度大于 30mol%时,样品整体发射强度逐渐降低,这是由于  $\text{Al}^{3+}$ 离子掺杂浓度过大引起了  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  晶格塌陷,同时形成了少量  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$  杂相。

于是,固定  $\text{Al}^{3+}$ 的掺杂浓度为 30mol%,改变激活剂  $\text{Ho}^{3+}$ 的掺杂量。如图 7 所示,随着  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量的增加, $\text{Ba}(\text{Y}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉在 492 和 661 nm 处的发射均呈现先增强后减弱趋势,而在 543 nm 处的发射却没有明显变化。当  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量为 0.07 mol 时,得到黄色荧光粉,样品的色坐标为( $x=0.425, y=0.415$ )(见图 4)。相对于  $\text{BaY}_{1.82}\text{S}_4:0.18\text{Ho}^{3+}$ 黄色荧光粉,其发光强度提高了 2.5 倍,但与商用粉  $\text{YAG}:\text{Ce}$  比较还有差距(如图 8 所示)。当  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量为 0.16 mol 时,样品在 543 和 492 nm 处的发射可忽略,以 661 nm 处红光发射为主。

上述光谱变化可以从以下两方面解释:一方面,  $\text{Al}^{3+}$ 的掺入使  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  晶胞体积变小,而  $\text{Ho}^{3+}$ 半径

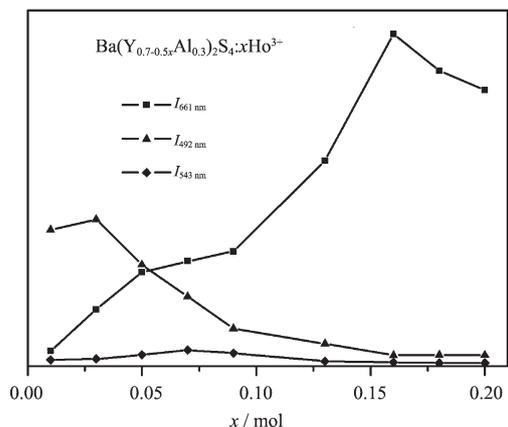


图 7  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.7-0.5x}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  发射峰的强度与  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量( $x$ )的关系( $\lambda_{\text{ex}}=465 \text{ nm}$ )

Fig.7 Emission intensity of  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.7-0.5x}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:x\text{Ho}^{3+}$  as function of the molar doping amount of  $\text{Ho}^{3+}$  ( $x$ ) ( $\lambda_{\text{ex}}=465 \text{ nm}$ )

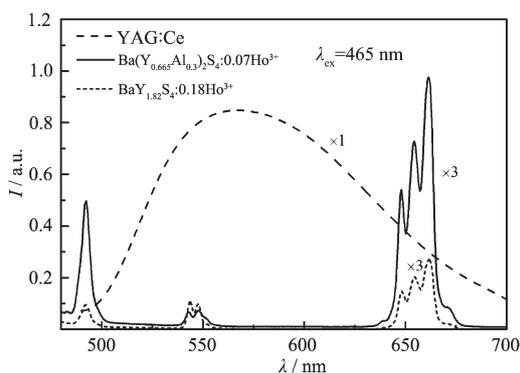


图8  $\text{BaY}_{1.82}\text{S}_4:0.18\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.665}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:0.07\text{Ho}^{3+}$ 和  $\text{YAG}:\text{Ce}$  发射光谱的比较

Fig.8 Comparison of the emission spectra of  $\text{BaY}_{1.82}\text{S}_4:0.18\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.665}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:0.07\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{YAG}:\text{Ce}$  phosphors

(0.091 nm)大于  $\text{Y}^{3+}$ 半径(0.09 nm),从而促进  $\text{Ho}^{3+}$ 进入晶格取代  $\text{Y}^{3+}$ ,提高了  ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_2$ 的激发跃迁效率<sup>[20]</sup>;另一方面,当  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量较低时,电子直接从激发态  ${}^5\text{F}_2$ 跃迁到较近的  ${}^5\text{F}_3$ (蓝绿光)能级,从而使蓝绿光发射增强较快。当  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量较高时, $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量较高时,离子间距离变短, $\text{Ho}^{3+}$ 之间能级相互作用增强,同时发生交叉弛豫过程( ${}^5\text{F}_3+{}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{F}_5+{}^5\text{I}_7$ ),导致能量向低激发态  ${}^5\text{F}_5$ (红光)能级传递<sup>[7]</sup>。当  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量超过 0.16 mol 时,发生浓度猝灭效应,导致发光强度降低。所以,掺入  $\text{Al}^{3+}$ 离子形成的固溶体  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ 不仅可以提高荧光粉的发光强度,而且降低了稀土离子  $\text{Y}^{3+}$ 和  $\text{Ho}^{3+}$ 的用量。

### 3 结论

$\text{Ho}^{3+}$ 掺杂的  $\text{BaY}_2\text{S}_4$  荧光粉的激发光谱与蓝光 GaN 芯片的发射光谱吻合很好。在 465 nm 激发下,  $\text{BaY}_2\text{S}_4:\text{Ho}^{3+}$ 发射光谱由 492、543 和 661 nm 3 个窄谱带组成。随着  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量(x)的增大,荧光粉的色坐标颜色由绿区逐渐转向红区。当  $\text{Ho}^{3+}$ 掺杂量(x)为 0.18 mol 时,可以得到黄色荧光粉  $\text{BaY}_{1.82}\text{S}_4:0.18\text{Ho}^{3+}$ ,其色坐标为(0.437, 0.464)。同时掺杂 0.07 mol  $\text{Ho}^{3+}$ 和 30mol%  $\text{Al}^{3+}$ 取代  $\text{Y}^{3+}$ 离子,黄色荧光粉  $\text{Ba}(\text{Y}_{0.665}\text{Al}_{0.3})_2\text{S}_4:0.07\text{Ho}^{3+}$ 的色坐标为(0.425, 0.415),其发光强度比  $\text{BaY}_{1.82}\text{S}_4:0.18\text{Ho}^{3+}$ 提高了 2.5 倍。

### 参考文献:

- [1] Xiao F, Xue Y N, Ma Y Y, et al. *Physica B: Condens. Matter.*, **2010**,**405**(3):891-895
- [2] LIU Quan-Sheng(刘全生), HAO Xin-Yan(郝新炎), XU Guo-Feng(许国锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(7):1303-1306
- [3] Kimura N, Sakuma K, Hirafune S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**,**90** (5): 051109-051111
- [4] Zhang X M, Wang J, Wu H, et al. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**(2): 340-342
- [5] Liu X M, Li C X, Quan, Z W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(44):16601-16607
- [6] Wu H, Zhang X M, Guo C F, et al. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **2005**,**17**(6):1160-1162
- [7] Park J K, Lim M A, Kim C H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**,**82**(5):683-685
- [8] Huang C H, Chen T M, Liu W R, et al. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **2010**,**2**(1):259-264
- [9] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*. Berlin: Springer Verlag **1997**: 230-233
- [10] Osiaic E, Sokólska I, Kück S. *J. Alloys Compd.*, **2001**,**323-324**:283-287
- [11] Yuta M M, White W B. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**,**139**: 2347-2412
- [12] Petrykin V, Kakihana M. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(16):5128-5130
- [13] TIAN Ke-Ming(田科明), LIAN Shi-Xun(廉世勋), YIN Du-Lin(尹笃林), et al. *Chin. J. Rare Metals (Xiyou Jinshu)*, **2006**,**30**(5):639-644
- [14] You Y C, Choi J S, Do Y R, et al. *Solid State Commun.*, **1996**,**99**(12):961-963
- [15] Lowe-Ma C K, Vanderah T A, Smith T E. *J. Solid State Chem.*, **1995**,**117**(2):362-372
- [16] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**,**64** (13):1687-1689
- [17] Debnath R, Nayak A, Ghosh A. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, **444**:324-327
- [18] Gou J, Wang Y H, Guo H Z. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2009**,**152** (1):012081
- [19] Kim J S, Park H L, Kim G C, et al. *Solid State Commun.*, **2003**,**126**(9):515-518
- [20] Tang J F, Yu X B, Yang L Z, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**(3): 326-329