

Sb, Bi, Zr, Si 元素微量掺杂对荧光粉 YAG:Ce 发光性能的影响

孙夏微¹ 谭 劲^{1,2} 李聪明¹ 雷 婷¹ 孟小康¹ 鄢 维¹ 张 玮¹ 冯 珊¹

(¹ 中国地质大学材料与化学学院, 武汉 430074)

(² 中国地质大学 纳米矿物材料及应用工程研究中心, 武汉 430074)

摘要: 采用高温固相法分别合成了 Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺共掺杂的 YAG:Ce 黄色荧光粉。研究了 YAG:Ce 黄色荧光粉的发光强度随元素种类以及微量掺杂浓度的变化情况及相关机理。结果显示, 随着元素 Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺掺杂浓度的增加, 发射峰强度均表现出先增大后减小的趋势。Sb³⁺, Bi³⁺与 Ce³⁺之间存在多极子相互作用和辐射再吸收的能量传递及晶格修复作用, 当 Sb³⁺, Bi³⁺掺杂浓度分别为 0.5 和 0.1 mmol 时发射峰强度达到最大值, 分别提高了 35.5%和 44.8%。在 YAG:Ce 中由于 Zr⁴⁺, Si⁴⁺的电荷补偿作用, 促进 Ce⁴⁺→Ce³⁺的转化, 从而提高了 YAG:Ce 的发光强度。Zr⁴⁺, Si⁴⁺掺杂浓度分别在 0.3 和 7 mmol 时达到最大值, 分别提高了 27.4%和 31.2%。由荧光粉颗粒形貌可知, Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺元素的微量掺杂能促使晶粒长大, 并且近似球型, 导致发光强度有明显的提高。

关键词: YAG:Ce; 荧光粉; 共掺杂; 能量传递; 晶格缺陷

中图分类号: O614.332; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2013)09-1863-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.241

Doping Effects of Sb, Bi, Zr and Si on the Properties of YAG:Ce Phosphor

SUN Xia-Wei¹ TAN Jin^{1,2} LI Cong-Ming¹ LEI Ting¹ MENG Xiao-Kang¹ YAN Wei¹

ZHANG Wei¹ FENG Shan¹

(¹Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

(²Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺ and Si⁴⁺ doped YAG:Ce yellow phosphors were synthesized by high temperature solid-state method. The doping effect and the related mechanism of Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺ and Si⁴⁺ on the luminescence intensity of YAG:Ce were studied. The results show that the luminescence intensity firstly increases with the increases of the Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺ and Si⁴⁺ concentration, then decreases. The energy transfer from Sb³⁺ and Bi³⁺ to Ce³⁺ took the mechanism of the multipolar interactions, which leads the improvements of the emission intensity about 35.5% at 0.5 mmol for Sb³⁺ and 44.8% at 0.1 mmol for Bi³⁺, respectively. The additions of Zr⁴⁺ and Si⁴⁺ promote further reduction of Ce⁴⁺ to Ce³⁺, owing to spontaneous charge compensation. The highest emission intensity is obtained at the concentrations of Zr⁴⁺ and Si⁴⁺ of 0.3 mmol and 7 mmol, which is increased by 27.4% and 31.2%, respectively. With the doping of Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺ and Si⁴⁺ elements, the growth of phosphor particle is improved, resulting in the enhancement of phosphors emission.

Key word: YAG:Ce; phosphors; Co-doped; energy transmission; oxygen vacancy

收稿日期: 2013-01-29。收修改稿日期: 2013-04-07。

国家自然科学基金(No.40643018)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jintan_cug@163.com

0 引言

中国已成为世界上能源消耗大国,而照明约占总能耗的 12% 左右^[1]。作为第四代照明光源,白光发光二极管(white-Light Emitting Diode,即 w-LED)由于其光效高、寿命长、体积小、环保等优点,一出现就受到世界各国的极大重视^[2-6]。LED 已广泛应用于显示、照明、交通指示以及装饰等各个领域^[7-10]。目前,蓝色 LED 芯片与黄色 YAG:Ce 荧光粉结合的白光 LED 仍为市场的主流方案。随着 LED 在室内照明及液晶显示背光源领域的迅速发展,白光 LED 荧光粉的需求量将继续呈迅速增长态势。而具有石榴石结构的 YAG:Ce 因发光效率高、热稳定好和化学结构稳定等优点,成为最经典的黄粉^[11]。随着 LED 照明的发展和普及,需要进一步提高白光 LED 的发光效率,降低发热损耗及封装应用成本,而其中荧光粉发光效率的提高仍然是关键技术之一。因此,任何可以提高 YAG:Ce 的发光效率的改进办法都具有重要的实际应用意义。

本文通过共掺杂微量 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 来提高 YAG 中发光中心 Ce^{3+} 离子的发光强度,通过精修和微调荧光粉的结构和成分,从而有效提高荧光粉发光强度。通过对荧光粉激发与发射光谱、吸收光谱,扫描电镜(SEM)以及 X 射线衍射(XRD)等测试分析,研究各种微量离子的引入导致 YAG:Ce 荧光粉的发光强度的变化规律,重点从 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 离子的掺杂对晶体的缺陷结构、能量传递、晶格修复、电荷补偿影响进行讨论,从而系统的解释了共掺杂 YAG:Ce, $\text{M}(\text{M}=\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Si}^{4+})$ 荧光粉发光强度提高的原因。

1 实验部分

1.1 原料

氧化钇(Y_2O_3 , 纯度 99.99%, 上海跃龙新材料股份)、氧化铈(CeO_2 , 纯度 99.99%, 上海山浦化工有限公司)、氧化铋(Bi_2O_3 , 纯度 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司)、氧化锆(ZrO_2 , 纯度 98%, 上海化学试剂站分装厂)、氧化硅(SiO_2 , 纯度 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司)和氧化铈(CeO_2 , 纯度 99.99%, 上海跃龙新材料股份)、氧化铝(Al_2O_3 , AR, 天津市登封化学试剂厂)、氟化铝(AlF_3 , CP, 国药集团化学试剂有限公司)和硼酸(H_3BO_3 , AR, 天津博迪化工股份有限公司)

1.2 表征

采用德国 Bruker AXS D8-Focus 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD), Cu 靶, $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\,059\,8\text{ nm}$), 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 步长为 0.01° 的测试条件对样品进行物相结构分析; 采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见光谱仪测定样品的吸收光谱, 光源为 240~850 nm 连续变化波长的光源; 采用日本日立 SU8010 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM), 工作电压 4.5 kV 的测试条件进行形貌分析; 采用 Fluoromax-4P 型荧光光谱仪测定样品的激发光谱和发射光谱, 激发光源为 150 W Xe 灯, 扫描速度 $2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, 狭缝宽度 0.5 nm。

1.3 材料制备

采用高温固相法在氮氢混合气(氮氢流量比为 7:3)还原氛围下制备 YAG:Ce, M 荧光粉。按照 $\text{Y}_{2.94-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, x\text{M}(\text{M}=\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Si}^{4+})$ 的化学计量比, 准确称取相应原料氧化物(Y_2O_3 , Al_2O_3 , 激活剂 CeO_2 和 $\text{M}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{SiO}_2)$)并添加占主成分总量 2wt% 的 AlF_3 和 H_3BO_3 (质量比为 1:1)作为助熔剂在玛瑙研钵中加入一定量的无水乙醇充分研磨均匀后装入刚玉坩埚, 放入管式气氛炉中, 通入强还原气氛, 在 $1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 4 h, 经冷却, 研磨后得到高亮度的黄色荧光粉。

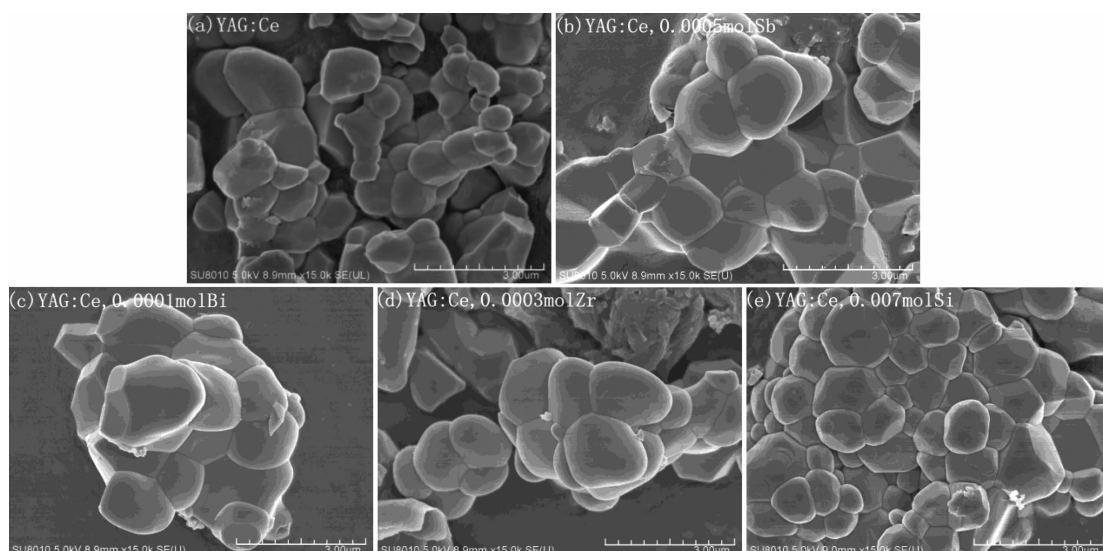
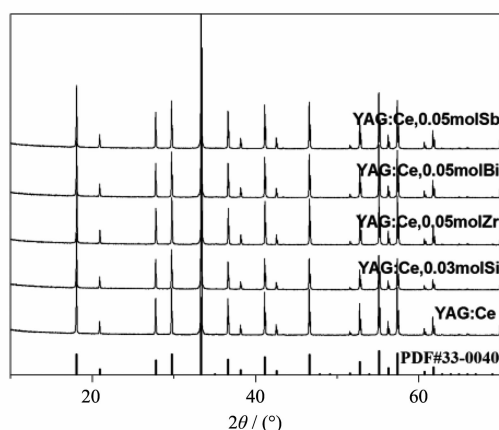
2 结果与讨论

2.1 形貌分析

通过比较不同掺杂元素的 SEM 图, 发现样品(a) YAG:Ce 荧光粉的晶体颗粒生长较为完全, 烧结现象不是很厉害, 颗粒之间存在一定间隙, 但是颗粒的分布范围很广, 粒度分布不均匀($0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$), 从而影响发光强度。由图(b)(c)(d)(e)可发现, YAG:Ce 掺杂微量的 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 元素后, 颗粒尺寸有明显的增大, 并且颗粒近似球形, 表面光滑, 晶粒粒度分布趋于均匀, 晶粒结晶性提高^[12]; 不过, 即使是微量的掺杂, 也增加了晶粒之间的相互粘结, 导致晶粒一定程度的团聚。从上面荧光粉的形貌变化可以发现通过共掺杂微量的 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 元素后, 促使荧光粉晶粒趋于球型, 非辐射跃迁减弱, 导致发光效率增加, 发光强度得到提高。

2.2 XRD 结果分析

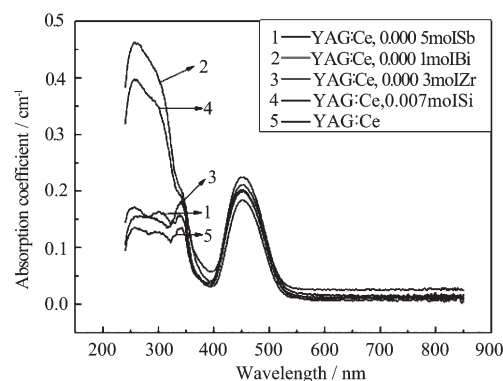
图 2 给出了 YAG:Ce 和 YAG:Ce, $\text{M}(\text{M}=\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Si}^{4+})$ 荧光粉的 XRD 图, 从图中可以看出, YAG:Ce 荧光粉中引入 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 等稀土离

图1 YAG:Ce 和 YAG:Ce, M(M=Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺)的 SEM 图Fig.1 SEM images of YAG:Ce and YAG:Ce, M(M=Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺) powder samples图2 YAG:Ce 和 YAG:Ce, M(M=Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺)的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of YAG:Ce and YAG:Ce, M(M=Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺) powder samples

子后,其衍射峰与 YAG 标准卡片(PDF No.33-0040)的相一致,属于立方晶系,结合 XRD 图,可推测离子 Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺已经进入晶格。

2.3 晶体的吸收光谱分析

图3显示的是 YAG:Ce, M(M=Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺) 4种样品的吸收光谱,可以看出这3种样品在460 nm处都有1个强的吸收峰,它对应于 Ce³⁺离子从4f基态到5d激发态的能级之间的跃迁,这说明 YAG:Ce 和 YAG:Ce, M(M=Bi, Sb, Zr, Si)荧光粉能够有效地吸收蓝光 LED 芯片发射的蓝光,能够有效地和蓝光芯片 GaN 匹配^[13-14];此外 YAG:Ce, Bi 在 258 nm 处有强的吸收峰,它对应于 Bi³⁺离子的 ¹S₀→³P₁ 电子跃

图3 YAG:Ce 和 YAG:Ce, M(M=Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺)样品的吸收光谱Fig.3 Absorption spectra of YAG:Ce and YAG:Ce, M (M=Sb³⁺, Bi³⁺, Zr⁴⁺, Si⁴⁺) powder samples

迁,这说明 Bi³⁺对紫外光有很强的吸收并且吸收的能量向 Ce³⁺离子转移的几率较大,可能会导致 YAG:Ce 的发射强度显著提高^[15-18]。

2.4 光谱结果分析

2.4.1 Sb³⁺的引入对 YAG:Ce 荧光粉发光性能的影响

图4(a)为不同 Sb³⁺掺杂浓度的 YAG:Ce, Sb 样品的激发光谱图。从图中可以看出,掺 Sb³⁺与未掺 Sb³⁺的各 YAG:Ce 样品的激发谱有相似的峰位和峰形,表明 Sb³⁺的引入并没有改变发光中心离子(Ce³⁺)周围的微结构,这与 XRD 的结果相一致。

图4(b)为不同 Sb³⁺掺杂浓度的 YAG:Ce, Sb 特征发射光谱图,图中显示了 Ce³⁺的发射强度与 Sb³⁺离子掺杂浓度的关系。样品的发光强度随着 Sb³⁺离子

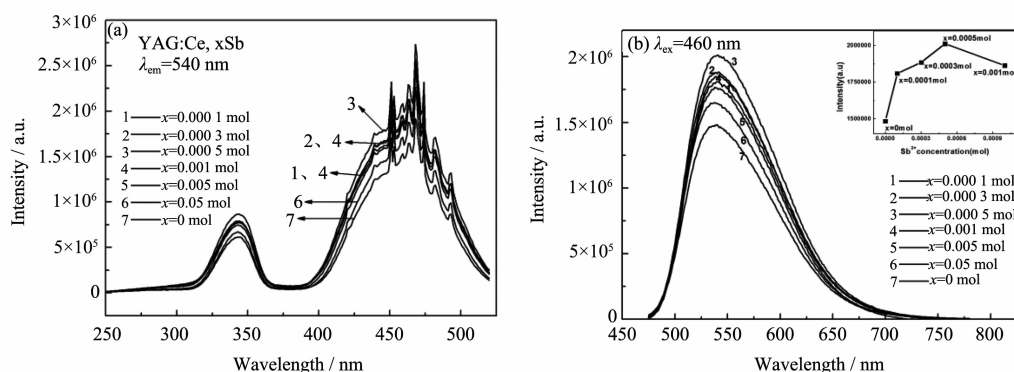


图 4 不同 Sb^{3+} 掺杂浓度 YAG:Ce, $x\text{Sb}$ ($x=0\sim0.05$ mol) 样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)(检测波长 540 nm、激发波长 460 nm)

Fig.4 Excitation (a) and emission (b) spectra of the YAG:Ce, $x\text{Sb}$ ($x=0\sim0.05$ mol) phosphors with various Sb^{3+} concentrations ($\lambda_{\text{em}}=540$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=460$ nm)

掺杂浓度的增加而显著增强, 当 Sb^{3+} 离子掺杂浓度为 0.5 mmol 时达到了最大值, 与未掺杂的 YAG:Ce 相比提高了近 35.5%, 然后随 Sb^{3+} 离子掺杂浓度的增加而减弱, 但仍明显强于未掺杂 Sb^{3+} 离子的样品。

本文从下面两方面进行解释: (1) 稀土离子之间能量传递机理可分为辐射再吸收、共振传递和激子传输^[9]。由于 Ce^{3+} 离子位于 460 和 340 nm 处的激发峰不能与 Sb^{3+} 离子的 520 nm 处的发射峰相互重叠, 所以不会发生辐射再吸收。根据 Dexter 理论以及前人研究结果可知, $\text{Sb}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{3+}$ 的能量传递是多极子相互作用的共振传递^[9], 因此敏化剂 Sb^{3+} 的掺入能显著提高 YAG:Ce 的发光性能; (2) 另外由于 Y^{3+} 的半径 (89 pm) 小于 Ce^{3+} 的半径 (103 pm), 大于 Sb^{3+} 的半径 (76 pm), 所以 Ce^{3+} 、 Sb^{3+} 共掺杂取代 Y^{3+} 时原子半径大小产生补偿作用, 可以对晶体的晶格进行有效的修复, 使晶格常数最接近标准立方 YAG, 减少晶体缺陷和无辐射弛豫中心, 提高了样品的发光强度^[20-22],

但是在较高的 Sb^{3+} 掺杂浓度下, 敏化剂 Sb^{3+} 之间的距离较近, Sb^{3+} 与 Sb^{3+} 之间能量传递增多, 减少了 $\text{Sb}^{3+}\rightarrow\text{Ce}^{3+}$ 的能量共振传递, 因此随着 Sb^{3+} 掺杂浓度的增大, YAG:Ce, Sb 的发光强度有所下降。

2.4.2 Bi^{3+} 的引入对 YAG:Ce 荧光粉发光性能的影响

图 5(a) 与 4(b) 分别为不同 Bi^{3+} 掺杂浓度的 YAG:Ce, $x\text{Bi}$ 的特征激发和发射光谱图, 从图 5(a) 中可以看出, 掺 Bi^{3+} 与未掺 Bi^{3+} 的各样品的激发谱的峰位和峰形没有明显的变化, 表明 Bi^{3+} 的引入并没有改变发光中心离子 (Ce^{3+}) 周围的微结构, 这与 XRD 的结果相一致。

图 5(b) 显示了 Ce^{3+} 的发光强度与 Bi^{3+} 离子掺杂浓度的关系, 右上角小图中更清楚的看到当 Bi^{3+} 离子掺杂浓度为 0.1 mmol 时发光强度达到最大值, 与未掺杂的 YAG:Ce 相比提高了近 44.8%, 并且随着 Bi^{3+} 离子掺杂浓度的增加而减弱, 但此时仍明显强于未掺杂 Bi^{3+} 离子的样品。

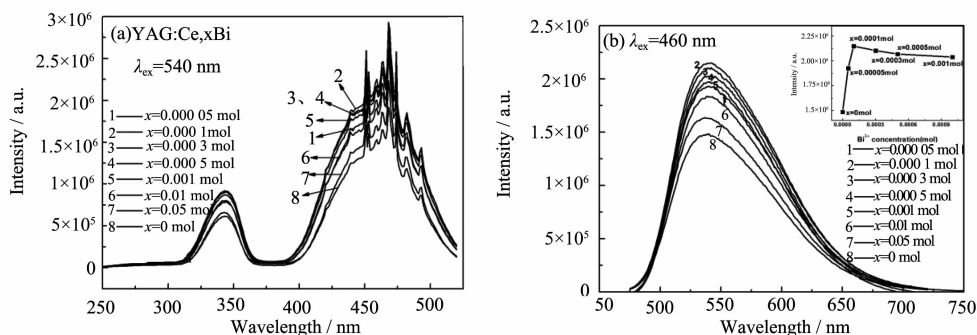


图 5 不同 Bi^{3+} 掺杂浓度 YAG:Ce, $x\text{Bi}$ ($x=0\sim0.05$ mol) 样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)(检测波长 540 nm、激发波长 460 nm)

Fig.5 Excitation (a) and emission (b) spectra of the YAG:Ce, $x\text{Bi}$ ($x=0\sim0.05$ mol) phosphors with various Bi^{3+} concentrations ($\lambda_{\text{em}}=540$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=460$ nm)

这是由于 Bi^{3+} 的发射谱和激活剂 (Ce^{3+}) 的激发谱,二者存在较大的交叠满足了能量从 Bi^{3+} 到激活剂 Ce^{3+} 有效传递的条件^[23],结合图2可知 Bi^{3+} 对蓝光(460 nm) 有很强的吸收并且吸收的能量向 Ce^{3+} 离子转移的几率较大,因此 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 存在比较强的能量传递过程^[24-25],导致了 YAG:Ce,M 的发光强度显著提高^[15-18]。但是对于较高的 Bi^{3+} 掺杂浓度,多个 Bi^{3+} 可能形成团聚体,这些团聚体充当捕获中心而无辐射的分散吸收的能量,从而减少了能量向激活剂(Ce^{3+}) 的传递。所以,当 Bi^{3+} 掺杂浓度超过临界掺杂浓度时, Bi^{3+} 对 Ce^{3+} 的能量传递将降低,使得 Ce^{3+} 的发光强度减弱^[23]。

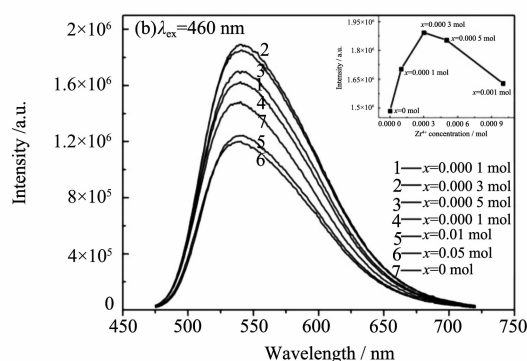
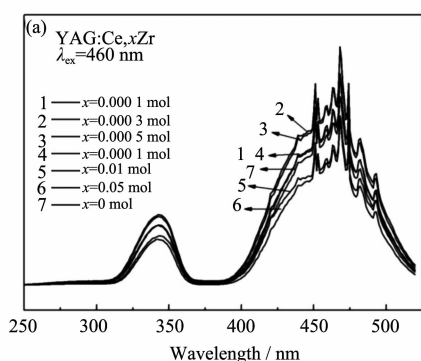


图6 不同 Zr^{4+} 掺杂浓度 YAG:Ce, $x\text{Zr}$ ($x=0\sim0.05$ mol) 样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)(检测波长 540 nm、激发波长 460 nm)

Fig.6 Excitation (a) and emission (b) spectra of the YAG:Ce, $x\text{Zr}$ ($x=0\sim0.05$ mol) phosphors with various Zr^{4+} concentrations ($\lambda_{\text{em}}=540$ nm, $\lambda_{\text{ex}}=460$ nm)

本文将从以下两方面进行解释:(1)YAG:Ce 中所含铈离子的化学性质不稳定,同时存在两种价态,而带正电荷较多的 Zr^{4+} 离子的引入,可能会通过电荷转移促使 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的转化来降低化合价以平衡电荷^[26,33],从而使发光中心 Ce^{3+} 的增多,导致了发光强度的提高;(2) 当掺杂少量浓度的 Zr^{4+} 进入晶体中时,降低了 Ce^{3+} 的晶格对称性,从而增加了电子跃迁概率,提高了辐射跃迁概率,最终导致发光强度的提高^[27]。但是随着掺杂浓度的提高,YAG:Ce,Zr 的发光强度有下降的趋势,这是由于在高温还原气氛下制得的样品中,氧空位是最主要的本征缺陷^[28-29],氧空位的非辐射跃迁的存在,另外高浓度的掺杂使晶格的电荷失衡^[30-31],存在晶格缺陷,使发光强度有所降低。

2.4.4 Si^{4+} 的引入对 YAG:Ce 荧光粉发光性能的影响

图7(a)为样品 YAG:Ce, $x\text{Si}$ ($x=0\sim0.03$ mol) 的激发光谱图,从图中可以看出,掺 Si^{4+} 与未掺 Si^{4+} 的各

2.4.3 Zr^{4+} 的引入对 YAG:Ce 荧光粉发光性能的影响

图6(a)为样品 YAG:Ce, $x\text{Zr}$ ($x=0\sim0.05$ mol) 的激发光谱图,从图中可以看出,掺 Zr^{4+} 与未掺 Zr^{4+} 的各样品 YAG:Ce, Zr 的激发谱有相似的峰位和峰形,表明 Zr^{4+} 的引入并没有改变发光中心离子(Ce^{3+}) 周围的微结构,这与 XRD 的结果相一致。

图6(b)为不同 Zr^{4+} 掺杂浓度的 YAG:Ce 特征发射谱,显示了 Ce^{3+} 的发光强度与 Zr^{4+} 离子掺杂浓度的关系。样品的发光强度随着 Zr^{4+} 离子掺杂浓度的增加而显著增强,当 Zr^{4+} 离子掺杂浓度为 0.3 mmol 时达到了最大值,与未掺杂的 YAG:Ce 相比提高了近 27.4%,然后随 Zr^{4+} 离子掺杂浓度的增加而减弱。

样品 YAG:Ce,Si 的激发谱有相似的峰位和峰形,表明 Si^{4+} 的引入并没有改变发光中心离子(Ce^{3+}) 周围的微结构,这与 XRD 的结果相一致。

图7(b)为不同 Si^{4+} 掺杂浓度的 YAG:Ce 特征发射谱,显示了 Ce^{3+} 的发光强度与 Si^{4+} 离子掺杂浓度的关系。样品的发光强度随着 Si^{4+} 离子掺杂浓度的增加而显著增强,当 Si^{4+} 离子掺杂浓度为 7 mmol 时达到了最大值,与未掺杂的 YAG:Ce 相比提高了近 31.2%,然后随 Si^{4+} 离子掺杂浓度的增加而减弱。

样品发光强度的提高主要有一下几个原因:(1) 由于 Si^{4+} 离子和 Al^{3+} 离子的半径相似, Si^{4+} 离子取代四配位的 Al^{3+} 离子,通过电荷转移来保持电荷的平衡^[32-33]。电荷平衡的通过 $\text{Al}^{3+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Si}^{4+} + \text{Ce}^{3+}$ 来保持,结果导致进入晶格取代 Al^{3+} 离子的 Si^{4+} 离子促进了 Ce^{4+} 离子还原成 Ce^{3+} 离子^[26],从而促使样品发光强度的提高。(2) 由于 Si^{4+} 离子的半径(40 pm)小于 Al^{3+} 离子的半径(53 pm)样品的晶格间隙,影响晶体中电子能

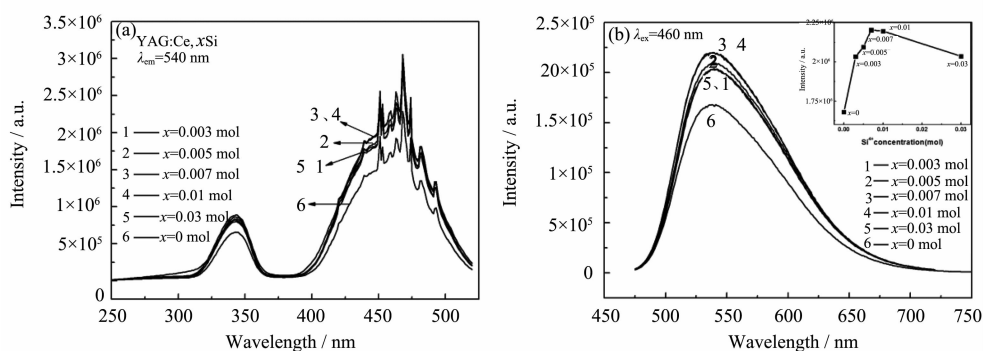


图 7 不同 Si^{4+} 掺杂浓度 YAG:Ce, $x\text{Si}$ ($x=0\sim 0.03$ mol) 样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)(检测波长 540 nm、激发波长 460 nm)

Fig.7 Excitation (a) and emission (b) spectra of the YAG:Ce, $x\text{Si}$ ($x=0\sim 0.03$ mol) phosphors with various Si^{4+} concentrations ($\lambda_{\text{em}}=540\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}}=460\text{nm}$)

级的吸收,影响 Ce^{3+} 周围的晶场,增加了电子跃迁的概率,从而提高了样品的发光强度^[33]。但是在强还原气氛下,不可避免的会形成氧空位^[28-29,34],由氧空位产生的非辐射跃迁也会随之增强,并且随着 Si^{4+} 离子掺杂度的增加,造成晶格的电荷失衡,导致 540 nm 处的发光强度降低^[35]。

3 结 论

(1) Sb^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 元素的微量掺杂促进了 YAG:Ce, M 晶粒的生长,晶粒明显长大,并呈现球型,导致发光效率增加,发光强度得到提高。

(2) 微量 Sb^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} 和 Si^{4+} 的引入对 Ce^{3+} 取代 Y^{3+} 格位引起的晶格畸变起到修复作用,并不改变 YAG 的晶体结构。

(3) 随着 Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加荧光粉的发光强度先增加后减弱,分别在 0.5 mmol 和 0.1 mmol 达到最大值。这是由于 Sb^{3+} , $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 之间的能量传递及晶格修复作用,使得 YAG:Ce 的发光强度显著提高。

(4) 随着 Zr^{4+} 和 Si^{4+} 掺杂浓度的增加荧光粉的发光强度先增加后减弱,分别在 0.3 mmol 和 7 mmol 达到最大值。这是由于 Zr^{4+} 和 Si^{4+} 的电荷补偿作用,促进 $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 的转化,从而提高了 YAG:Ce 的发光强度。

参考文献:

- [1] JIANG Xi-Ling (蒋西岭). Thesis for the Master of Tianjin University (天津大学硕士论文). **2008**.
- [2] Park J Y, Jung H C, Jeong J H, et al. *Current Appl. Phys.*, **2013**, **13**(3):441-447
- [3] Zhang K, Liu H Z, Wu Y T, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **453**:265-270
- [4] XU Shi-Qing (徐时清), SUN Liu-Zheng (孙柳正), ZHANG Ying (张颖), et al. *J. Rare Earths (Xitu Xuebao)*, **2009**, **27**(2): 327-331
- [5] Won C W, Nersisyan H H, Won H I, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**:2621-2626
- [6] ZHANG Shu-Sheng (张书生), ZHUANG Wei-Dong (庄卫东), HE Tao (何涛), et al. *J. Rare Earths (Xitu Xuebao)*, **2010**, **28** (5):713-716
- [7] Gessmann T, Sehubert E F. *Appl. Phys.*, **2004**, **95** (5):2203-2216
- [8] XIAO Zhi-Guo (肖志国), SHI Chun-Shan (石春山), LUO Xi-Xian (罗昔贤). *Semiconductor Lighting Luminescent Material* (半导体照明用发光材料). Beijing: Chemical Industrial Press, **2008**:3-22
- [9] LIU Xing-Ren (刘行仁), XUE Sheng-Xue (薛胜薛), HUANG De-Sen (黄德森). *Lamps. Light. (Guangyuan Yu Zhaoming)*, **2003**(3):4-8
- [10] LIU Mu-qing (刘木清). *China's Semiconductor Lighting Industry Development Yearbook* (中国半导体照明产业发展年鉴). Beijing: Chinese Machine Press, **2006**.
- [11] Ye S, Xiao F, Pan Y X, et al. *Mater. Sci. Eng. R*, **2010**, **71**: 1-34
- [12] ZHANG Shao-Hua (章少华), JIANG Liu-Yang (江柳杨), ZHANG Jiang (张璟), et al. *J. Chin. Soc. Rare Earths (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2012**, **30**(5):574-580
- [13] Pan Y X, Wu M M, Su Q, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, **106**:251-256
- [14] Ho S J, Won B I, Dong C L, et al. *J. Lumin.*, **2007**, **126**:371-377
- [15] ZHANG Shao-Hua (章少华), JIANG Liu-Yang (江柳杨), ZHANG Jiang (张璟), et al. *Chin. J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2012**, **33**(8):824-827

- [16]Xu X L, Yu X B, Mao L H, et al. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(29): 3665-3668
- [17]Setlur A A, Srivastava A M. *Opt.Mater.*, **2006**,**29**(4):410-415
- [18]Chawlan P, Lochab S P, Singh N, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**45**(7):783-786
- [19]ZHANG Mai-Sheng(张迈生), ZANG Li-Na(臧李纳). *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2002**(1):69-72
- [20]HUANG Xian(黄先), WANG Jian(王健), WU Qing(吴庆), et al. *Chin. J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2007**,**28**(6):869-874
- [21]WANG Rong(王荣), XU Jin(徐进), CHEN Chao(陈朝). *J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2011**,**32**(10):983-987.
- [22]Peng H S, Song H W, Chen B J, et al. *J. Chem. Phys.*, **2003**,**118**(7):3277-3283
- [23]Xu Q H, Liu B C, Mao Y L. *J. Lumin.*, **2008**,**128**(12).
- [24]Mukherjee S, Sudarsan V, Vatsa R K, et al. *J. Lumin.*, **2009**,**129**:69-72
- [25]Zorenko Y, Gorbenko V, Voznyak T. et al. *J. Lumin.*, **2012**, **134**:539-543
- [26]Wang P, Wang D J, Song J, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electro.*, **2012**,**23**(9):1764-1769
- [27]XIAO Li-Hong(肖莉红), GU Mu(顾牡), LIU Xiao-Lin(刘小林). *Spectrosc. Spectr. Anal.(Guangpu Yu Guangpu Fenxi)*, **2007**,**27**(6):1054-1057
- [28]LI Xue-Ming(黎学明), KONG Ling-Feng(孔令峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji HuaXue Xuebao)*, **2009**,**25**(5): 865-868
- [29]Thiyagarajan P, Kottaisamy M, Ramachandra R M S, et al. *J. Mater. Res. Bull.*, **2006**,**42**(4):753-761
- [30]Murata T, Tanoue T, Jwasaki M, et al. *J. Lumin.*, **2005**,**114** (3/4):207-212
- [31]Kreissl J, Troppenz U, Fouassier C, et al. *J. Appl. Phys.*, **1996**,**80**(9):5218-5222
- [32]Zeng Q H, Pei Z W, Wang S B, et al. *J. Alloys Compd.*, **1998**,**275**:238-241
- [33]YU Xian-En(余宪恩). *Practical Light-emitting Materials. 2nd Ed.*(实用发光材料.2版). Beijing: Chinese Light Industry Press, **2008**.
- [34]Li J S, Alim M A. *J.Mater. Sci. Electro.*, **2006**,**17**(7):503-508
- [35]Katelnikovas A, Bettentrup H, Uhlich D, et al. *J. Lumin.*, **2009**,**129**:1356-1361