

# Spectra Characteristics of $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$ Phosphor

Zhao-gui Zou, Ji-you Wang, Bin Liu, Ping Duan

College Of Applied Sciences, Beijing University Of Technology, Beijing, China 100022

Email:zouzhaogui5@emails.bjut.edu.cn,

**Abstract:** The  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  phosphor was synthesized by high temperature solid-state methods. The luminescent properties of the phosphor were investigated. The emission spectrum of  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  phosphor shows several bands at 484 nm, 578 nm and 669 nm under the excitation of the 352nm. The effects of  $\text{Dy}^{3+}$  content on the luminescent intensity of 484nm of the phosphor were investigated under the excitation of the 365nm. The result shows that the optimum concentration of  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4$  is  $x=3\text{mol}\%$ . The concentration quenching mechanisms are the dipole-dipole interaction.

**Keywords:** LED; rare earth; luminescence;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

## $\text{Dy}^{3+}$ 激活的 $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4$ 材料发光特性研究

邹兆贵, 王吉有, 刘宾, 段苹

北京工业大学应用数理学院, 北京, 中国, 100022

Email:zouzhaogui5@emails.bjut.edu.cn

**摘要:** 采用高温固相法制备了  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  发光材料并对其发光特性进行了研究。在 352nm 激发下, 测得  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  材料的发射光谱为一多峰光谱, 主峰分别为 484nm, 578nm 和 669nm, 监测 578nm 发射峰时测得材料的激发光谱, 峰位分别为 296nm, 326nm, 352nm, 366nm, 388nm, 427nm, 452nm 和 468nm。在 365nm 激发下, 研究了  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂浓度对  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  材料中  $\text{Dy}^{3+}$  的 484nm 发射强度的影响。结果显示:  $\text{Dy}^{3+}$  的 484nm 发射的最佳浓度为  $x=3\text{mol}\%$ 。其浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用。

**关键词:** LED; 稀土; 发光;  $\text{Dy}_2\text{O}_3$

### 1 引言

白光 LED 以其寿命长、高效节能、绿色环保等优点, 被誉为继白炽灯、荧光灯和高压气体放电灯后的第四代照明光源, 具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。目前可实现产业化的是光转换型白光 LED<sup>[3]</sup>。近年来, 对光转换材料的研究取得了一些新的结果。如在近紫外区域有较宽的激发带的发光材料( $\text{CaO-CaCl}_2\text{-SiO}_2$ ): $\text{Eu}^{2+}$ <sup>[4]</sup>, 在近紫外光激发下的绿色发光材料  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO})\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ <sup>[5]</sup>, 以及紫外光激发下的白色发光材料  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ <sup>[6]</sup>等。可以看出, 上述研究多采用  $\text{Eu}^{2+}$  作为激活剂制备出发光材料。而以  $\text{Dy}^{3+}$  作为激活剂, 以  $\text{SrLaAlO}_4$  作为基质, 制备白光 LED 用  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  发光材料的研究还未见报道。鉴于此, 本文以  $\text{Dy}^{3+}$  作为激活剂, 以  $\text{SrLaAlO}_4$  为基

质, 制备  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  材料, 并研究其光谱特性, 结果将为白光 LED 的发展提供帮助。

### 2 实验与测量

采用高温固相反应方法制备样品。将原料  $\text{Dy}_2\text{O}_3(99.99\%)$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3(99.99\%)$ ,  $\text{SrCO}_3$ (分析纯),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (分析纯), 按所设计的化学计量比称量, 在玛瑙研钵中混合均匀并充分研磨, 装入刚玉坩埚, 先在 1100°C 灼烧 2 h, 再在 1280°C 灼 5h 而制得  $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4:\text{Dy}^{3+}$  发光材料。采用北京普析通用仪器有限公司 XD-3 型多晶 X 射线粉末衍射仪(辐射源为 Cu 靶的  $\text{K}\alpha$ , 工作条件为 36kV, 20mA,  $\lambda=0.15406\text{nm}$ ) 分析样品的物相组成; 北京卓立汉光仪器有限公司的 SBP150 型光栅光谱仪测量材料的激发与发射光谱。所有测量均在室温条件下进行。

### 3 结果与讨论

基金项目: 国家自然科学基金(No. 10804005); 2010 年北京市教委人才强教项目(00600054R4004)。

### 3.1 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料的晶体结构

图 1 为 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>: xDy<sup>3+</sup>材料的 X 射线衍射图 (XRD),Dy<sup>3+</sup>浓度为 2mol%。对比可知其衍射峰数据与标准卡片 PDF#81-0744 一致,说明合成材料为 SrLaAlO<sub>4</sub> 晶体,属于四方晶系,其晶格常数为: a=0.3756nm, b=0.3756nm ,c=0.1263nm。

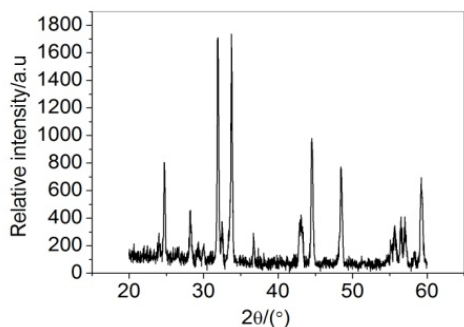


Figure 1. The XRD pattern of SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>  
图 1. SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup> 材料的 XRD 图

### 3.2 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料的激发与发射光谱

图 2 和图 3 分别为常温下测得的 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料的激发与发射光谱,Dy<sup>3+</sup>掺杂浓度为 2mol%。在 352nm 激发下测得材料的发射光谱呈多峰发射,主发射峰为 484nm,578nm , 669nm, 分别对应 Dy<sup>3+</sup>的 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>,<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>,和 <sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> 跃迁,监控 578nm 发射峰,测得 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料的激发光谱为一多峰光谱,主峰分别为 296nm,326nm, 352nm, 366nm, 388nm,427nm,452nm,和 468nm,分别对应于 Dy<sup>3+</sup>的 <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>→<sup>4</sup>D<sub>7/2</sub>, <sup>6</sup>P<sub>3/2</sub>, <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>,<sup>6</sup>P<sub>5/2</sub>,<sup>6</sup>M<sub>21/2</sub>,<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>,<sup>6</sup>F<sub>9/2</sub> 跃迁。可以看出 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料不仅可以被 370~410nm 波段的紫外和近紫外光有效激发,还可以被蓝色光激发,是很好的 LED 用荧光材料。

### 3.3 Dy<sup>3+</sup>掺杂浓度对 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料中 Dy<sup>3+</sup>的 484nm 发射强度的影响

在 0.5%~18%范围内改变 Dy<sup>3+</sup>掺杂浓度,研究 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料中 Dy<sup>3+</sup>的 484nm 发射强度随 Dy<sup>3+</sup>浓度的变化情况(λ<sub>ex</sub>=365nm)。从图 4 中可以看出,随着 Dy<sup>3+</sup>浓度的增大, SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>: xDy<sup>3+</sup>材料中 Dy<sup>3+</sup>的 484nm 发射强度先增大后减小,在 Dy<sup>3+</sup>浓度为 3mol%时,发射强度最大,说明存在浓度猝灭效应。根据 Dexter 的理论<sup>[7]</sup>,非导电性无机材料中激活剂离子的

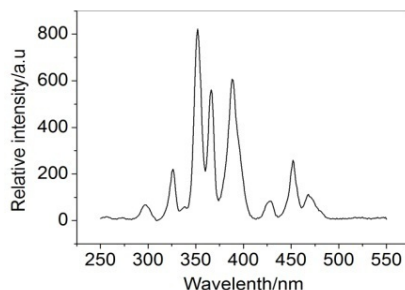


Figure 2. The excitation spectrum of SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>  
图 2 .SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料的激发光谱(λ<sub>em</sub>=578nm)

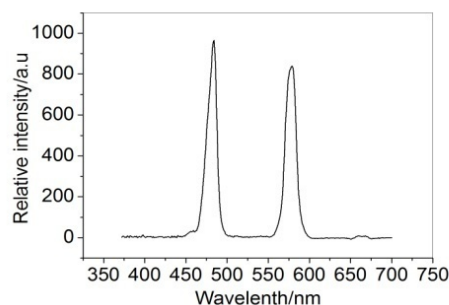


Figure 3. The emission spectra of SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>  
图 3 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料的发射光谱(λ<sub>ex</sub>=352nm )

浓度猝灭机理属于电多极相互作用,即在试样弱吸收光激发下,若激活剂离子物质的量浓度 x 足够大,则发光强度 I 与浓度 x 的关系由以下的公式:I/x ∝ (βx<sup>θ/3</sup>)<sup>-1</sup> 或 lg(I/x) = c-(θ/3)lgx 决定,式中 β 为常数,θ=6, 8, 10 时,分别代表电偶极-偶极,电偶极-四极和电四极-四极相互作用。图 5 是测定的 Dy<sup>3+</sup>浓度大于 3mol%时 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>: xDy<sup>3+</sup>材料中 Dy<sup>3+</sup>的 484nm 发射强度 I 所作的 lg(I/x)~lgx 关系曲线。

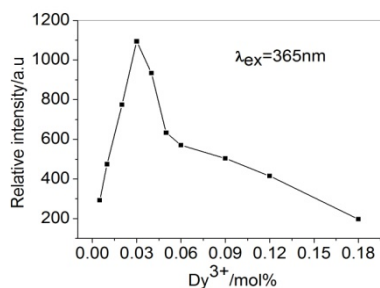


Figure 4. Luminescent intensity of SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup> as a function of Dy<sup>3+</sup> concentration  
图 4. Dy<sup>3+</sup>浓度对 SrLa<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xDy<sup>3+</sup>材料中 484nm 发射强度的影响.

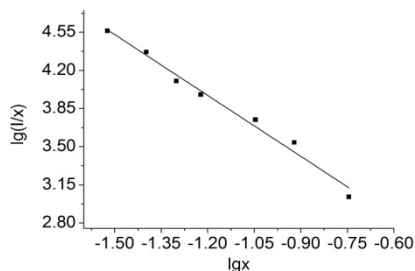


Figure.5 Relationship between the  $\lg(I/x)$  and  $\lg(x)$   
图 5  $\lg(I/x)$  与  $\lg(x)$  的关系

由图 5 中直线部分的斜率可确定  $Dy^{3+}$  自身浓度猝灭的机理。实验结果表明，其斜率  $-0/3 = -1.86$ ，可求得  $\theta \approx 6$ ，说明  $Dy^{3+}$  的 484nm 发射的自身浓度猝灭机理为电偶极-偶极相互作用<sup>[8-9]</sup>。

#### 4 结论

采用高温固相法制备了  $SrLa_{1-x}AlO_4:xDy^{3+}$  发光材料，研究发现材料可以被紫外-近紫外和蓝色光激发，在 352nm 激发下，材料的发射光谱为一主峰位于 484nm，578nm 和 669nm 的多峰光谱，改变  $Dy^{3+}$  掺杂浓度，发现随着  $Dy^{3+}$  浓度的增加，材料中  $Dy^{3+}$  的 484nm 发射强度呈现先增大后减小的趋势，在  $Dy^{3+}$  浓度为 3mol% 时，发光强度最大，其浓度猝灭机理为电偶极-偶极的相互作用。

#### References (参考文献)

- [1] SU Qiang, WU Hao, PAN Yue-xiao et al. Rare earth luminescent materials for white LED solid state lighting[J]. Rare Earths, 2005, 23(5): 513.
- [2] PENG Wan-hua. Situation and Development of ultra Bright and White LED Industry in China [J]. Laser & Infrared, 2005, 35(4): 223-227.  
彭万华. 我国超高亮度及白光 LED 产业的现状与发展[J]. 激光与红外, 2005, 35(4): 223-227.
- [3] Nakamura S, Fasol G. The Blue Laser Diode [M]. Springer, Berlin, 1996, 1-24.
- [4] SUN Jian-feng, DU Hai-yan, SUN Jia-yue. Synthesis and study on its luminescence properties of  $(CaO-CaCl_2-SiO_2):Eu^{2+}$  [J]. 功能材料, 2010, 41(4): 587-589.  
孙剑锋, 杜海燕, 孙家跃. 白光 LED 用  $(CaO-CaCl_2-SiO_2):Eu^{2+}$  的合成及光谱特性研究[J]. 功能材料, 2010, 41(4): 587-589.
- [5] SHEN Chao, SHAO Qi-yue, HAN Xue-lin, et al. Luminescent Properties of  $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}, Dy^{3+}$  Phosphor for White LED [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(1): 44-48.  
沈超, 邵起越, 韩学林, 董岩, 蒋建清. 白光 LED 用  $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}, Dy^{3+}$  发光粉的发光性能[J]. 发光学报, 2010, 31(1): 44-48.
- [6] LUAN Lin, GUO Chong-feng, DING Xu. A novel full-color emission W-LED phosphor based on  $SrMg_2(PO_4)_2$  [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2010, 16(1): 52-56.  
栾林, 郭崇峰, 丁旭. 新型白光 LED 用  $SrMg_2(PO_4)_2$  单一基质荧光粉[J]. 功能材料与器件学报, 2010, 16(1): 52-56.
- [7] Dexter D L, Schulman J H. Concentration and Excitation Effects in Multiphonon Non-radiative Transitions of Rare-earth Ions [J]. Journal of Chemical Physical, 1954, 22(5): 1063-1067.
- [8] LI Pan-lai, WANG Zhi-jun, WANG Ying, et al. Preparation and Luminescent Characteristics of  $LiBaBO_3:Dy^{3+}$  Phosphor [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38(4): 885-887.  
李盼来, 王志军, 王颖, 杨志平, 郭庆林.  $LiBaBO_3:Dy^{3+}$  材料制备及发光特性研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(4): 885-887.
- [9] WANG Zhi-jun, LI Pan-lai, PANG Li-bin, et al. Study of Spectra Characteristics of  $Dy^{3+}$  Activated  $LiSrBO_3$  Phosphor [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(1): 18-21.  
王志军, 李盼来, 庞立斌, 杨志平, 郭庆林, 傅广生, 李旭.  $Dy^{3+}$  激活的  $LiSrBO_3$  材料光谱特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(1): 18-21.