

Zn²⁺掺杂诱导 Eu³⁺激活 BiOCl 层状半导体的 反常发光性能研究

陈凡丽¹, 李永进², 张相周¹, 徐祖元¹, 胡 锐¹, 邱建备¹, 杨正文¹, 宋志国¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 云南工商学院, 昆明 651700)

摘 要: 采用固相法在 500℃ 下成功制备 Zn²⁺掺杂 BiOCl:Eu³⁺层状半导体, 并研究了 Zn²⁺ (0~20mol%)掺杂对 Eu³⁺激活 BiOCl 层状半导体发光性能的影响。利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、激发-发射光谱、荧光寿命衰减曲线对样品的结构和性能进行表征。研究发现, 随 Zn²⁺掺杂浓度增大, BiOCl 晶体结构不变, Eu³⁺荧光寿命延长, 但发光强度却出现先减后增的反常现象。综合分析表明这可能与 BiOCl 特殊的层状结构有关。通过 XRD 和 XPS 的表征可以推断: 当 Zn²⁺掺杂浓度≤10mol%, Zn²⁺在 BiOCl 中掺杂方式以晶胞层间隙掺杂为主; 当 Zn²⁺掺杂浓度>10mol%后, 掺杂方式逐渐向取代掺杂转变。两种掺杂机制对 Eu³⁺荧光寿命的改变以及形成缺陷对基质能量传递效率的影响可能是形成上述反常现象的主要原因。研究结果有助于认识稀土掺杂层状半导体的发光性能及影响规律, 并对 Eu³⁺掺杂 BiOCl 这类新型发光材料的开发设计具有指导意义。

关 键 词: BiOCl; Eu³⁺离子; Zn²⁺掺杂; 层状半导体

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Anomalous Emission Performance of Eu³⁺-activated BiOCl Layered Phosphors Induced by Doping Zn²⁺

CHEN Fan-Li¹, LI Yong-Jin², ZHANG Xiang-Zhou¹, XU Zhu-Yuan¹, HU Rui¹, QIU Jian-Bei¹,
YANG Zheng-Wen¹, SONG Zhi-Guo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Technology and Business University, Kunming 651700, China)

Abstract: Eu³⁺-activated BiOCl layered phosphors induced by doping Zn²⁺ were prepared by traditional solid reaction method, and the effect of Zn²⁺ ion dopants (0-20mol%) on the photoluminescence properties were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared absorption (FT-IR), excitation and emission spectra, and luminescence decay curves measurement. It is found that increase of concentration of Zn²⁺ ion dopants almost has no influence on the structure of BiOCl crystals but decreases the emission intensity of Eu³⁺ ion at first and then increases it, accompanying with continually enhancing luminescence lifetime of Eu³⁺ ions. The comparative experiments suggest that this results are involved in special layered structure of BiOCl semiconductor. Zn²⁺ ions would be incorporated into interlayer space of the BiOCl layered crystals when the concentration of Zn²⁺ ions ≤10%. Then, Zn²⁺ ions tend to incorporate into crystal

收稿日期: 2016-11-01; 收到修改稿日期: 2016-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(61465006); 云南省中青年学术与技术带头人后备人才项目(2015HB013)

National Natural Science Foundation of China (61465006); Reserve Talents Project of Yunnan Province (2015HB013)

作者简介: 陈凡丽(1995-), 女, 本科. E-mail: 1392053464@qq.com

通讯作者: 李永进, 讲师. E-mail: liyongjin2008@163.com; 宋志国, 教授. E-mail: songzg@kmust.edu.cn

lattices by substituting Bi^{3+} ions. Different doping mechanism of Zn^{2+} may change Eu^{3+} lifetime and modify energy transfer efficiency from the host, leading to above emission behavior of Eu^{3+} ion dopants. The result is helpful to improve performance of novel red Eu^{3+} doped BiOCl phosphor and to understand emission property of rare earth ion in layered phosphors.

Key words: BiOCl ; Eu^{3+} ion; Zn^{2+} doped; layered semiconductor

近年来,近紫外 LED 芯片与三基色荧光粉结合的近紫外白光 LED 由于兼具显色性和效率高的特点,已成为商业化白光 LED 的一个重要发展方向^[1]。但是相比于蓝、绿两色荧光粉,近紫外激发红光荧光粉还存在效率低、选择种类少、制备成本高等不足^[1]。我们前期研究发现,中低温合成的 Eu^{3+} 激活 BiOCl 半导体具有源于基质带隙跃迁的宽带近紫外激发能力,以及高效 Eu^{3+} 的红光发射^[2]。该材料有望作为一种新型高效红色荧光粉在近紫外白光 LED 中得到应用。

稀土激活荧光粉的发光性能与其制备方法、烧结过程、化学组分、应用环境等诸多因素密切相关,通过掺杂化学组分可以使稀土离子跃迁几率提高,发光强度增强^[3]。然而 BiOCl 不同于普通荧光粉基质,除了具有半导体物理特性外,其晶体结构由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 层和 Cl 层组成,晶胞层之间通过 Cl 原子间的范德华力连接,是典型的二维层状结构晶体^[4-5]。近年来,二维层状材料以其独特的各向异性的光、电、磁学性质而备受关注^[6],而稀土离子在这类层状材料中的发光性能及其影响机制的研究却鲜有报道。由于二维结构导致晶体具有显著的各向异性及一些特殊性质,稀土离子在这类晶体中发光性能和影响机制可能不同于传统的荧光粉^[2,7-10]。因此,研究外组分掺杂离子对 Eu^{3+} 激活 BiOCl 发光性能的影响,有助于进一步认识稀土离子激活二维材料的发光特性及影响规律,并对 Eu^{3+} 掺杂 BiOCl 新型高效红光发光材料的开发具有重要指导意义。对于传统 Eu^{3+} 激活红色荧光粉, Zn^{2+} 掺杂能够以间隙或取代的方式进入基质晶格,改变发光中心的晶体场环境,是一种改善和影响发光性能的重要方法^[3,11]。本研究采用固相法合成了 Zn^{2+} 共掺杂的 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 层状半导体,初步探讨了 Zn^{2+} 掺杂量对其发光性能的影响。

1 实验方法

采用传统固相法制备 $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x=0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$, 摩尔百分比)荧光粉。以合成样品 0.05 mol 计,按化学计量比称量相应化学

试剂 $\text{Bi}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3(4\text{N})$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{AR})$ 、 $\text{ZnO}(\text{AR})$ 于玛瑙研钵中,其中 NH_4Cl 过量 20% 以弥补烧结过程中 Cl 源的挥发损失。样品经充分研磨混合后转移至氧化铝坩埚中,然后放置在电阻炉中在 500°C 下烧结 3 h,随炉自然冷却至室温、研磨,即得到 $\text{Zn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺的 BiOCl 荧光粉。

采用德国 Brucker 公司生产的 D8advance 型 X 射线粉末衍射仪测定样品物相(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 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌观察;采用日本 Ulvac-Phi 公司 PHI 5000 VersaProbe 型 X 射线电子能谱仪进行光电子能谱分析(XPS);采用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪测试傅立叶红外光谱(FT-IR);采用英国 Edinburg 公司生产的 FLS980 荧光分光光度计测试荧光光谱性能和荧光衰减曲线,所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1(a)是 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉监控 698 nm 的激发光谱,从图中可以看出,样品的激发峰由强的宽带峰和弱的窄带峰组成。其中位于 394 nm 和 466 nm 尖锐的激发峰分别归属于 Eu^{3+} 离子 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 和 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 的跃迁;而中心峰位于 335 nm 的宽带激发峰主要来自于 BiOCl 价带(VB)到导带(CB)的跃迁^[2]。这一特性使得该材料在近紫外白光 LED 方面具有巨大的应用潜力。从图 1(b)可以看出,在 335 nm 激发下,样品的发射光谱由 536 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 556 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 580 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 590 和 594 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 614 和 620 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 653 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 以及 695 和 698 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) 组成,它们都来自于 Eu^{3+} 离子的特征发射。从图 1(b)可以看到,位于 580 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) 的发射峰没有出现能级劈裂,表明所有的 Eu^{3+} 离子占据相同的格位。根据 BiOCl 的晶体结构可以知道,其对称性为 D_{4h} , Bi^{3+} 离子只有一个格位,且占据 C_{4v} 格位。当掺杂 Eu^{3+} 离子时, Eu^{3+} 离子取代基质中 Bi^{3+} 离子,仍具有 C_{4v} 点对称,属于

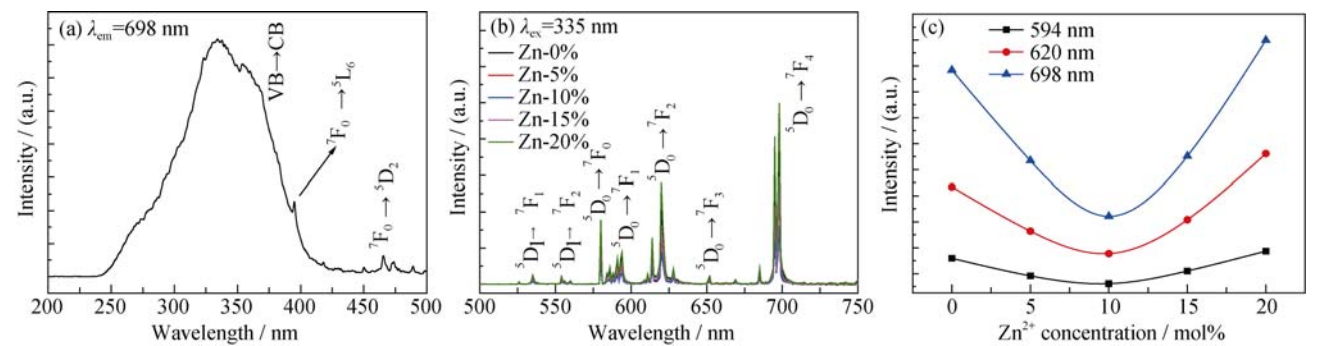


图 1 (a) $\text{BiOCl}: 1\% \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 698 \text{ nm}$), (b) 335 nm 激发下的 $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$) 的发射光谱和(c) 594 nm、620 nm 和 698 nm 处发光强度随 Zn^{2+} 离子浓度变化关系图

Fig. 1 (a) Excitation spectrum of $\text{BiOCl}: \text{Eu}^{3+}$ phosphor recorded at $\lambda_{\text{em}} = 698 \text{ nm}$, (b) emission spectra of $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$) phosphor exciting at 335 nm, and (c) change of the emission intensity of 594, 620 and 698 nm with Zn^{2+} concentration

低对称性结构, 没有对称反演中心, 这使得 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁强于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁^[2]。另外还观察到样品最强发射峰来自于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁的长波红光发射(698 nm)。前期研究表明 Eu^{3+} 离子这种反常的长波红光发射与 BiOCl 层状晶体结构形成的高度极化环境有关^[2,6,12]。

从图 1(b)和(c)中可以看出, 随着 Zn^{2+} 掺杂浓度的增加, 来自 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (594 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (620 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (698 nm) 跃迁的发射强度同时呈现先减小后增大的趋势。这与文献[3,11]报道的 Zn^{2+} 对 Eu^{3+} 激活荧光粉的影响规律不一致。通常来说 Zn^{2+} 掺杂会引起荧光粉晶格畸变, 导致稀土离子跃迁几率增大及荧光增强, 但同时也会引起缺陷增多和结晶度下降, 因此随着 Zn^{2+} 掺杂浓度增加, 荧光粉中 Eu^{3+} 的发光强度往往出现先增后减的现象^[3,11]。另外, 根据 $\text{Zn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺 BiOCl 的发射光谱得到 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的强度比($I_{620 \text{ nm}}/I_{594 \text{ nm}}$)以及 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的强度比($I_{698 \text{ nm}}/I_{620 \text{ nm}}$)列于表 1。从表 1 可以看出, 随着 Zn^{2+} 浓度的升高, $I_{620 \text{ nm}}/I_{594 \text{ nm}}$ 的比值逐渐升高, 表明样品的晶格对称性逐渐降低^[12]; 而 $I_{698 \text{ nm}}/I_{620 \text{ nm}}$ 的比值却逐渐降低, 说明样品的极化环境逐渐减弱^[2,13]。上述结果表明, Zn^{2+} 离子掺杂对 Eu^{3+} 激活 BiOCl 荧光粉的影响与以往体系有所不同,

这可能与 BiOCl 特殊的晶体结构有关。为了解释这种现象, 将从结构、形貌、荧光动力学等角度进行分析。

一般来说, Zn^{2+} 这类共激活剂能以间隙或取代的方式进入荧光粉基质晶格, 改变稀土离子发光中心的晶体场环境, 进而影响其发光性能。图 2(a) 为不同浓度 Zn^{2+} 掺杂于 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 样品所有衍射峰均对应于 BiOCl 的标准卡片(JCPDS 06-0249), 说明合成的样品均为四方相的 BiOCl , Zn^{2+} 掺杂对 BiOCl 晶体结构的影响不大。进一步观察发现, 随着 Zn^{2+} 浓度的增加, 衍射峰发生不同方向的偏移(图 2(b))。当掺杂浓度低于 10% 时, 主衍射峰向小角度方向移动; 随着掺杂浓度进一步升高, 衍射峰逐渐向大角度方向移动。

由于 Zn^{2+} 半径(0.074 nm)小于 Bi 和 Cl 离子间的层间距(0.485 nm)^[14], 因此, 理论上 Zn^{2+} 能够以间隙掺杂方式进入 BiOCl 晶格而导致晶格的膨胀。然而, 对于 BiOCl 这类依靠范德华力连接的层状晶体, 半径相对较小的离子同样还能以能量更低的层间插入方式进入晶体, 而不直接改变晶体场环境, 并同样表现出 XRD 衍射峰向小角度方向移动的现象^[15]。另外, 由于 Zn^{2+} 离子半径小于 Bi^{3+} 离子(0.117 nm), 当 Zn^{2+} 以替代 Bi^{3+} 的方式进入 BiOCl 晶格时, 由于离子半径变化会导致晶格的收缩, 掺入量越多, 其畸变越大, 导致衍射峰向大角度方向移动^[15-16]。利用 Jade 6.0 计算得到样品的晶格常数, 其结果如表 2 所示。综上, 可以推测, 当掺杂浓度小于 10mol% 时, Zn^{2+} 以进入晶胞层间间隙位置为主, 引起晶格常数增大; 随着掺杂浓度进一步增加, 上述掺杂方式趋向于饱和, Zn^{2+} 开始取代 Bi^{3+} 格位, 导致晶格常数减小, 衍射峰向大角度方向移动。

表 1 $I_{620 \text{ nm}}/I_{594 \text{ nm}}$ 和 $I_{698 \text{ nm}}/I_{620 \text{ nm}}$ 随 Zn^{2+} 离子浓度变化
Table 1 Change of the ratios of $I_{620 \text{ nm}}/I_{594 \text{ nm}}$ and $I_{698 \text{ nm}}/I_{620 \text{ nm}}$ with Zn^{2+} concentration

$\text{Zn}^{2+} / \text{mol}\%$	$I_{620 \text{ nm}}/I_{594 \text{ nm}}$	$I_{698 \text{ nm}}/I_{620 \text{ nm}}$
0	2.73	2.04
5	2.89	2.02
10	2.90	1.81
15	2.97	1.79
20	3.17	1.77

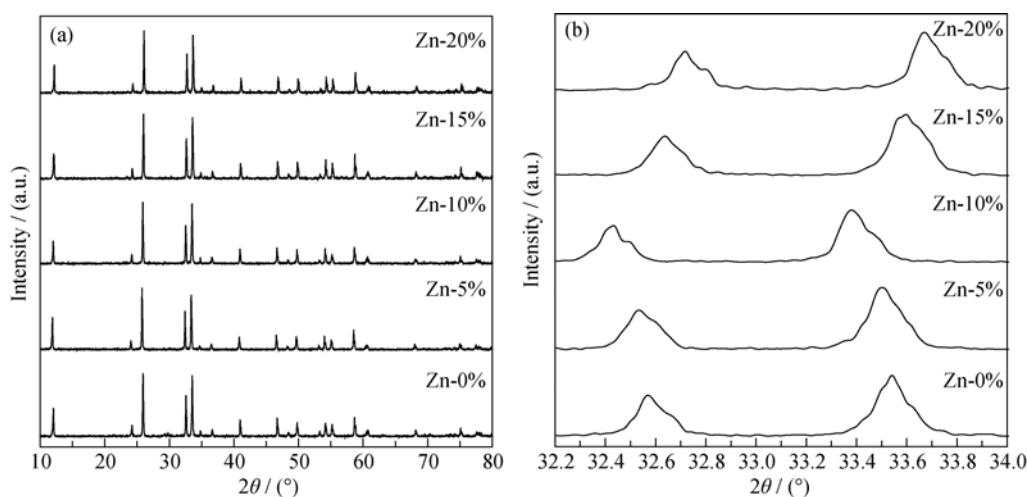


图 2 (a) $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$, 摩尔百分比) 的 XRD 图谱和 (b) Zn^{2+} 掺杂浓度对 BiOCl 主衍射峰位置的影响 ($2\theta = 32.2^\circ \sim 34^\circ$)

Fig. 2 (a) XRD patterns of $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$) phosphors and (b) effect of Zn^{2+} concentration on the main diffraction peaks near $2\theta = 32.2^\circ \sim 34^\circ$

表 2 $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ 晶格常数随 Zn^{2+} 浓度的变化
Table 2 Lattice constants of $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ phosphor with different Zn^{2+} concentrations

$\text{Zn}^{2+}/\text{mol}\%$	Lattice constant /nm	
	$a=b$	c
0	0.3887 ± 0.0001	0.7358 ± 0.0001
5	0.3889 ± 0.0002	0.7361 ± 0.0002
10	0.3898 ± 0.0003	0.7383 ± 0.0001
15	0.3883 ± 0.0002	0.7348 ± 0.0007
20	0.3874 ± 0.0003	0.7326 ± 0.0013

此外, Zn^{2+} 离子在 BiOCl 中的存在形式可以通过 X 射线光电子能谱(XPS)做进一步分析。图 3 为 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}, x\text{Zn}^{2+}$ ($x=0, 10, 20\%$, 摩尔百分比) 的 XPS 图谱, 从图中可以看出, 元素 Zn 存在 $\text{Zn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn}2p_{1/2}$ 两种化学状态, 其化学结合能分别为 1021.1 eV 和 1044.3.1 eV^[17], 其 XPS 峰强均随 Zn^{2+} 掺杂浓度增加而增强, 说明 Zn^{2+} 离子进入 BiOCl 样品中的量也随之增加。元素 Bi 存在 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 两种化学态, 其结合能分别为 157.8 eV 和 163.2 eV, 当 $\text{Zn}^{2+}=10\%$ 时, 两个能带的化学结合能同时增加 0.15 eV, 表明 Bi^{3+} 周围的化学键已发生变化^[18]。不同 O 元素的 XPS 谱是不对称的, 说明样品中存在不同状态氧, 分析可知样品中除了 $\text{Bi}-\text{O}$ (528.7 eV) 外, 还有 $\text{Zn}-\text{O}$ (530.6 eV); 当 $\text{Zn}^{2+}=20\%$, $\text{Zn}-\text{O}$ 键的强度急剧增大, 表明 Zn^{2+} 应当是以取代 Bi^{3+} 的方式进入 BiOCl 晶格中。同时, 随着 Zn^{2+} 掺杂浓度从 $0\% \rightarrow 10\% \rightarrow 20\%$, $\text{Bi}4f$ 和 $\text{O}1s$ 的 XPS 峰均先向高的结合能转移, 再向较低的结合能转移, 其变化趋势与 XRD 衍射峰的偏移相反。该结果充分证明掺入

的 Zn^{2+} 以不同的形式存在于 BiOCl 中。另外, 从 $\text{Bi}4f$ 结合能的变化可以推断, Zn^{2+} 离子掺杂引起了 Bi^{3+} 离子周围环境的变化, 最终会影响 Eu^{3+} 离子的发光性能。

由于稀土离子的辐射特性高度依赖于周围的晶体场环境^[1], 因此 Zn^{2+} 无论以何种方式掺杂, 引起的基质晶格的变化都会影响 Eu^{3+} 在基质中的辐射特性。为了进一步证实 Zn^{2+} 影响发光的原因和掺杂机制, 对样品的形貌进行了分析。图 4 为样品 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ 的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 4(a)中可以看出, 样品是由很多片层结构组成的块状结构; 随着 Zn^{2+} 浓度的增加, 样品逐渐成块状结构, 表面变得光滑。由此表明适量的 Zn^{2+} 掺杂可以有效地改善 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 的形貌。样品形貌的变化归因于 BiOCl 的晶体结构特性, 在 BiOCl 晶体中, $[\text{Cl}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{Cl}]$ 原子层通过 Cl 原子间[001]方向的范德华力堆垛在一起, 因此, 在合成的过程中[110]方向的生长速度更快, 而[001]方向由于 Cl 原子间弱的作用力使其生长较慢, 使 BiOCl 形成片状结构^[19]。随着 Zn^{2+} 逐渐取代 Bi^{3+} 格位, 会改变 Bi^{3+} 阳离子与 Cl⁻ 阴离子排列层间的键合力, 进而使得 Cl 原子层之间的相互作用力增大, 晶片厚度增加。根据上述结果可知, 随着 Zn^{2+} 掺杂浓度的增加, 样品的厚度逐渐增加, 表面逐渐光滑, 这会减少样品的表面缺陷, 从而降低稀土离子的无辐射弛豫几率, 增加发光效率^[20]。

为了验证上述解释, 对样品进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试。图 5 为 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ 的 FT-IR 图谱, 位于 520 cm^{-1} 的吸收峰来自于 $\text{Bi}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[18]; 1400 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 的吸收峰分

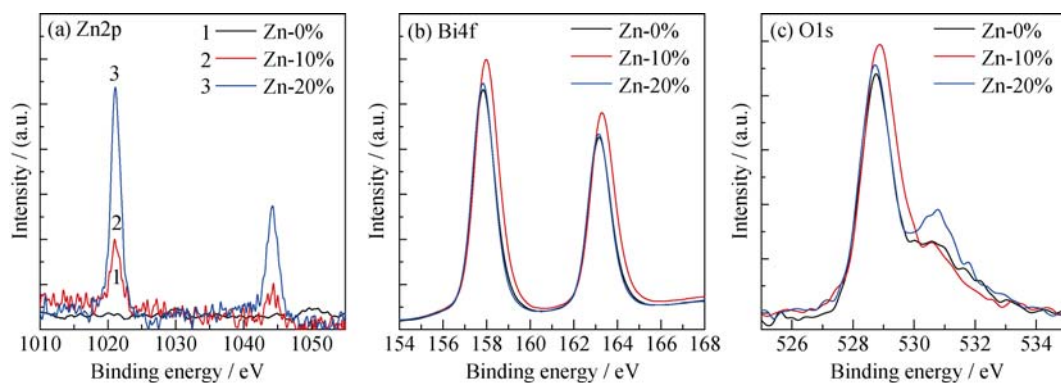


图 3 $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 10\%, 20\%$, 摩尔百分比) 的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectra of $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 10\%, 20\%$) phosphors

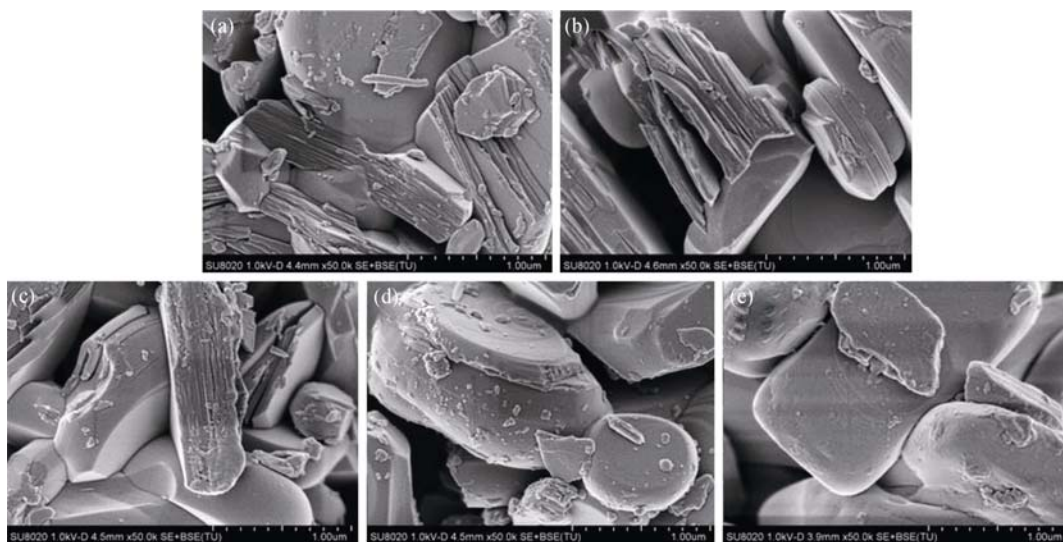


图 4 $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$, 摩尔百分比) 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$) phosphors

别归属于 Cl-Cl 键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动; 而 3440 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 的吸收峰分别来自于 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动和弯曲振动。从图 5 可以看出, 当 Zn^{2+} 离子浓度低于 10% 时, 样品中 $-\text{OH}$ 基团急剧增多, 这在很大程度上增加了 Eu^{3+} 离子能级之间的非辐射跃迁几率, 从而导致 Eu^{3+} 离子发光效率降低; 当继续增加 Zn^{2+} 离子掺杂浓度, 样品的表面光滑, 这会减少样品的表面缺陷, 即会减少 $-\text{OH}$ 基团的数量, 从而降低 Eu^{3+} 离子能级间非辐射跃迁的几率, 最终导致 Eu^{3+} 离子的发光增强。

图 6 是 335 nm 激发下 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉 620 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 和 698 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) 发射的荧光衰减曲线图, 从图中可以看出, 两个波段的荧光衰减曲线均符合双指数衰减。因此根据双指数方程^[11]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

其中 I 表示荧光强度, A_1 和 A_2 为拟合常数, t 表示时间, τ_1 和 τ_2 表示衰减寿命。对于双指数荧光衰减过

程, 一般用平均衰减寿命(τ)来描述发光中心的荧光寿命。

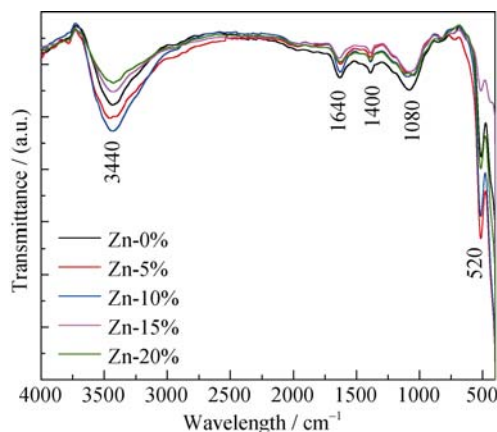


图 5 $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$, 摩尔百分比) 荧光粉的 FT-IR 图谱
Fig. 5 FT-IR spectra of $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$) phosphor

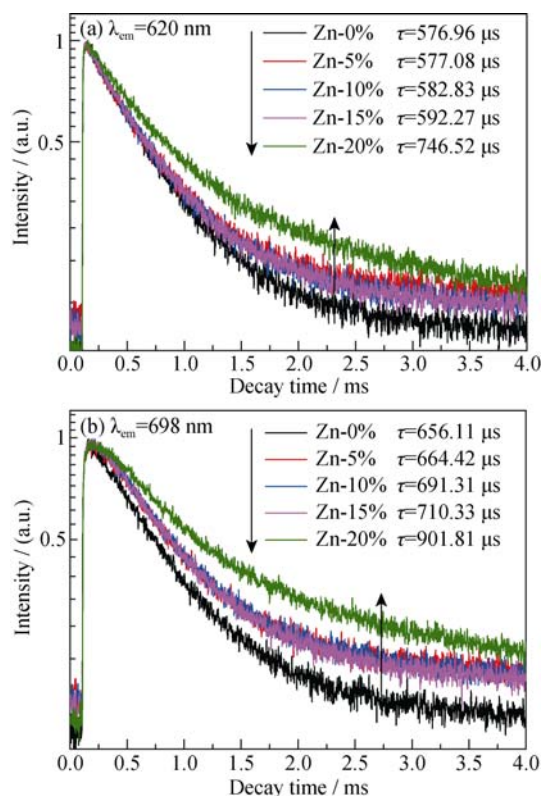


图 6 335 nm 激发下 $\text{Bi}_{(1-x-0.01)}\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_x\text{OCl}$ ($x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$, 摩尔百分比) 度荧光粉 (a) 620 nm ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 和 (b) 698 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) 发射的荧光衰减曲线图

Fig. 6 Luminescence decay curves of (a) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and (b) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transitions of Eu^{3+} ions in BiOCl crystals with different Zn^{2+} dopant concentrations

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$$

通过计算, Eu^{3+} 离子两个波段的平均衰减寿命均随 Zn^{2+} 的增加而延长。由于 620 nm 波段发射与内部极化环境关系不大, 可以更为清晰地反映 Eu^{3+} 周围结构对称性的变化。从图 6(a) 可以看到, 当 Zn^{2+} 浓度低于 10% 时, 620 nm 波段的荧光寿命随掺杂浓度有所增加但变化很小; 而当 Zn^{2+} 浓度大于 10% 后, 荧光寿命则显著增长。众所周知, 稀土离子的跃迁几率及荧光寿命对其所处的晶体场环境对称性非常敏感^[11]。因此结合 XRD 和荧光寿命结果, 可以认为在低浓度掺杂时, Zn^{2+} 以位于范德华力连接的晶胞层间位置为主, 而不是间隙掺杂, 衍射峰向小角度偏移, 但 BiOCl 晶体场对称性变化很小, 因此随 Zn^{2+} 掺入 Eu^{3+} 的荧光寿命增长并不显著。同时 BiOCl 半导体基质与 Eu^{3+} 的能量传递效率可能由于 Zn^{2+} 杂质离子的引入而降低, 导致发光减弱。当 Zn^{2+} 浓度进一步增大逐步取代 Bi^{3+} 格位时, 衍射峰向大角度方向偏移的同时, BiOCl 晶体场对称性下降; 并且异价取代会产生一定浓度氧空位以维持电荷平衡; 而氧空位可作为敏化剂促进能量转移^[3,21-22], 并能进一

步降低 Eu^{3+} 周围晶格对称性^[22]。因此, 相对而言, 高浓度 Zn^{2+} 掺杂可以降低 BiOCl 晶体场对称性, 改变 Eu^{3+} 离子 $4f$ 电子宇称选择规则, 增加其跃迁几率以及辐射衰减寿命^[3], 从而出现 Zn^{2+} 浓度大于 10% 后的 Eu^{3+} 寿命显著增大以及发光增强现象。

综合以上结果, 我们认为由于 BiOCl 层状晶体结构, Zn^{2+} 有可能会出层间插入和取代两种掺杂方式, 同时 Eu^{3+} 的发光效率受 BiOCl 半导体能量传递和自身辐射跃迁两方面的影响。因此随着 Zn^{2+} 掺杂浓度增加, 基质能量传递效率和稀土离子辐射跃迁会随掺杂方式的改变而变化, 从而出现衰减时间持续增大但发光先减弱后增强的反常现象。然而 Zn^{2+} 在 BiOCl 晶体中的层间掺杂方式还没有得到直接证明, 对 BiOCl 晶体场、结构及其他物理性能的影响并不完全清楚, 还需要采用更为丰富和深入的手段去认识这类稀土激活层状半导体荧光粉的发光性质及影响规律。

3 结论

采用固相法在 500°C 下成功制备了 Zn^{2+} 掺杂 $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ 层状半导体。随 Zn^{2+} 掺杂浓度增大, Eu^{3+} 荧光寿命增大, 但样品发光强度出现先减后增的现象。这可能受 BiOCl 层状晶体结构影响, 当掺杂浓度 $\leq 10\text{mol}\%$ 时, Zn^{2+} 以进入 BiOCl 晶胞层间间隙掺杂为主, 荧光寿命变化很小, 同时晶体缺陷对能量传递效率的影响反而导致发光强度降低; 而当掺杂浓度 $> 10\text{mol}\%$ 时, Zn^{2+} 逐渐取代 Bi^{3+} 进入 BiOCl 基质晶格, Eu^{3+} 周围晶体场发生畸变和衰减时间显著提高, 导致发光逐渐增强。上述研究有助于认识 BiOCl 层状半导体结构与稀土激活离子发光性能之间的关系, 并对 Eu^{3+} 掺杂 BiOCl 在白光 LED 中的开发应用具有借鉴意义。

参考文献:

- [1] WANG Y H, ZHU G, XIN S Y, *et al.* Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes. *J. Rare Earths*, 2015, **33**(1): 1–12.
- [2] LI Y J, ZHAO Z Y, SONG Z G, *et al.* Far-red-emitting $\text{BiOCl}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor with excellent broadband NUV-excitation for white-light-emitting diodes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98**(7): 2170–2176.
- [3] XIAO L H, GU M, LIU X L, *et al.* Effects of Zn^{2+} doping on the structural and luminescent properties of $\text{GdTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(6): 1054–1057.
- [4] LI J, YU Y, ZHANG L Z. Bismuth oxyhalide nanomaterials: lay-

- ered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, 2014, **6**(15): 8473–8488.
- [5] LI G Q, ZHANG X C, DING G Y, *et al.* Study on the atomic and electronic structures of $\text{BiOCl}\{001\}$ surface using first principles. *Acta Phys. Sin.*, 2013, **62**(12): 127301.
- [6] OZAWA T C, FUKUDA K, AKATSUKA K, *et al.* $(\text{K}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Ta}_3\text{O}_{10}$: a far-red luminescent nanosheet phosphor with the double perovskite structure. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(44): 17115–17120.
- [7] LI Y J, SONG Z G, LI C, *et al.* High multi-photon visible upconversion emissions of Er^{3+} singly doped BiOCl microcrystals: a photon avalanche of Er^{3+} induced by 980 nm excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**(23): 231104.
- [8] KUANG Q L, LI Y J, QIU J B, *et al.* Synthesis and luminescence properties of BiOCl : Dy^{3+} phosphors for NUV excited white light-emitting diodes. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35**(4): 889–893.
- [9] LI Y J, SONG Z G, WAN R H, *et al.* Multi-band photon avalanche controlling performance of BiOCl : Er^{3+} crystals through facile Yb^{3+} doping. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**(33): 8559–8565.
- [10] LI Y J, HUANG Y B, LIU Q, *et al.* Color-tunableness of $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation. *Acta Phys. Sin.*, 2015, **64**(17): 0177803.
- [11] SINGH B P, RAMAKRISHNA P V, SINGH S, *et al.* Improved photo-luminescence behaviour of Eu^{3+} activated CaMoO_4 nanoparticles via Zn^{2+} incorporation. *RSC Adv.*, 2015, **5**(69): 55977–55985.
- [12] JU Q, LIU Y S, LI R F, *et al.* Optical spectroscopy of Eu^{3+} -doped BaFCl nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(6): 2309–2315.
- [13] FERREIRA R S, NOBRE S S, GRANADEIRO C M, *et al.* A theoretical interpretation of the abnormal $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. *J. Lumin.*, 2006, **121**(2): 561–567.
- [14] SARAF R, SHIVAKUMARA C, BEHERA S, *et al.* Photoluminescence, photocatalysis and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} -activated layered BiOCl phosphors. *RSC Adv.*, 2015, **5**(6): 4109–4120.
- [15] MURPHY D W, CHRISTIAN P A, DISALVO F J, *et al.* Lithium incorporation by vanadium pentoxide. *Inorg. Chem.*, 1979, **18**(10): 2800–2803.
- [16] LI W T, HUANG W Z, ZHOU H, *et al.* Synthesis of Zn^{2+} doped BiOCl hierarchical nanostructures and their exceptional visible light photocatalytic properties. *J. Alloys Compd.*, 2015, **638**: 148–154.
- [17] ZHANG X B, ZHANG L, HU J S, *et al.* Facile hydrothermal synthesis and improved photocatalytic activities of Zn^{2+} doped Bi_2MoO_6 nanosheets. *RSC Adv.*, 2016, **6**(38): 32349–32357.
- [18] SONG J M, MAO C J, NIU H L, *et al.* Hierarchical structured bismuth oxychlorides: self-assembly from nanoplates to nanoflowers via a solvothermal route and their photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 2010, **12**(11): 3875–3881.
- [19] MI Y, ZHOU M, WEN L Y, *et al.* A highly efficient visible-light driven photocatalyst: two dimensional square-like bismuth oxyiodine nanosheets. *Dalton Trans.*, 2014, **43**(25): 9549–9556.
- [20] DAI Q L, SONG H W, WANG M Y, *et al.* Size and concentration effects on the photoluminescence of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112** (49): 19399–19404.
- [21] MAHATA M K, KOPPE T, MONDAL T, *et al.* Incorporation of Zn^{2+} ions into $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanophosphor: an effective way to enhance upconversion, defect luminescence and temperature sensing. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**(32): 20741–20753.
- [22] PARK J C, MOON H K, KIM D K, *et al.* Morphology and cathodoluminescence of Li-doped $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, a red phosphor operating at low voltages. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(14): 2162.