文章编号:1674-2869(2024)02-0162-05

# BaZnOS:$Bi^{3+}$荧光粉的制备及光学性能研究

罗 娟,陈世碧,李孝斌,郑小州,王 昶,岳 励,徐 慢,戴武斌*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘 要**:以碳酸钡、硫化锌和氧化铋为原料,采用高温固相法合成了一系列铋(Bi)掺杂BaZnOS的蓝绿色荧光粉。研究了BaZnOS中Bi的位点占据、晶胞变化及其发光特性之间的相关性。在BaZnOS中,根据离子配位相同及半径相似原理,Ba位点是Bi最适合和稳定占据的位点。由于$Bi^{3+}$的半径略小于$Ba^{2+}$的半径,导致掺杂过后的晶胞参数有所缩小。在波长为372 nm的紫外光激发下,BaZnOS和BaZnOS:$Bi^{3+}$在400~600 nm处都显示出非常宽的发射带。其中未掺杂的BaZnOS发光归因于合成过程中的氧空位缺陷,掺杂$Bi^{3+}$后,$Bi^{3+}$结合到BaZnOS的晶格中,由于$Bi^{3+}$的$^3P_{1,0}\rightarrow{}^1S_0$跃迁,最终使位于400~600 nm处的光致发光进一步增强2~3倍。通过色坐标计算,所制备的BaZnOS:$Bi^{3+}$荧光粉色坐标均位于蓝绿色区域,可作为与红光协调发射白光的潜力荧光粉,用于白光发光二极管领域。

**关键词**:四元硫氧化物;蓝绿色荧光粉;光致发光激发光谱;光致发光光谱;能级跃迁
**中图分类号**:O482.31 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202303001

# Preparation and optical properties of BaZnOS:$Bi^{3+}$ phosphor

*LUO Juan, CHEN Shibi, LI Xiaobin, ZHENG Xiaozhou, WANG Chang, YUE Li, XU Man, DAI Wubin**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract**: A series of blue-green BaZnOS phosphors doped with bismuth (Bi) was synthesized by a high temperature solid-state method using barium carbonate, zinc sulfide and bismuth oxide as raw materials. The correlation between site occupation, unit cell change and luminescence properties of Bi in BaZnOS was studied. In BaZnOS, according to the principle of the same ion coordination and similar radius, Ba is the most suitable and stable site for Bi to occupy. Because the radius of $Bi^{3+}$ is slightly smaller than that of $Ba^{2+}$, the unit cell parameters after doping are reduced. Under the ultraviolet light excitation of 372 nm, both BaZnOS and BaZnOS: $Bi^{3+}$ phosphors showed very wide emission bands at 400−600 nm. The luminescence of undoped BaZnOS is attributed to the oxygen vacancy defects in the synthesis process, and after doping with $Bi^{3+}$, $Bi^{3+}$ can be combined into the lattice of BaZnOS. Due to the $^3P_{1,0}\rightarrow{}^1S_0$ transition of $Bi^{3+}$, the photoluminescence is further enhanced by about 2−3 times at 400−600 nm. Calculation of chromaticity coordinates showed that the chromaticity coordinates of prepared BaZnOS:$Bi^{3+}$ phosphors are all located in the blue-green region, and the BaZnOS:$Bi^{3+}$ phosphors can be used as potential phosphors to emit white light in coordination with red light, and they can be used in the field of white light-emitting diodes.

**Keywords**: quaternary sulfur oxides; blue-green phosphors; photoluminescence excitation spectra; photoluminescence spectra; energy level transition

**收稿日期**:2023-03-01
**基金项目**:武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022242);湖北三峡实验室创新基金(SC212003)
**作者简介**:罗 娟,硕士研究生。Email:22105010108@stu.wit.edu.cn
***通信作者**:戴武斌,博士,教授。Email:wubin.dai@wit.edu.cn
**引文格式**:罗娟,陈世碧,李孝斌,等. BaZnOS:$Bi^{3+}$荧光粉的制备及光学性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(2):162−166.

近年来，稀土离子激活的荧光材料被认为是非常有前途的光致发光材料[1-2]。然而，稀土离子的f-f禁戒跃迁和稀土元素的高成本限制了其在特定领域的广泛应用[3-4]。除了掺杂稀土离子之外，研究发现一些电子构型为$4f^n5d^0$的过渡金属及其他主族金属也能掺入到荧光粉中，并且能受到紫外光激发产生优异的发光效果[5-6]。在过渡金属中，铋（Bi）的电子排布为$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$，拥有多价态（如0，1，2，3等）阳离子形式，表现出丰富的发光可能性[7]，其多价态、颜色可调性以及低廉的价格等特点使Bi掺杂荧光粉的研究更有意义[8-9]。

在研究荧光粉的发光性能时，荧光粉基质是影响发光的重要因素。具有层状结构的硫氧化物BaZnOS有压电性质和容纳宽范围掺杂剂离子的能力，能够实现机械发光和光致发光，可以作为一类有前途的发光基质材料[10-11]。BaZnOS中有2种不同的阳离子配位环境，分别是4配位的$Zn^{2+}$和8配位的$Ba^{2+}$，能够为掺杂离子提供可掺杂格位，且化学结构稳定、原料易得及制备方法简单[12-13]。研究报道了BaZnOS单掺杂（$Mn^{2+}$、$Cu^{2+}$）及共掺杂（$Mn^{2+}$、$Er^{3+}$）、（$Mn^{2+}$、$Pr^{3+}$）的荧光粉，这些荧光粉都表现出优异的光致发光和机械发光性质[6,14-15]。

本文选择BaZnOS为基质，采用高温固相法在氩气环境下制备了系列蓝绿色BaZnOS:$x$$Bi^{3+}$荧光粉材料，使用8配位的$Bi^{3+}$取代基质中同配位的$Ba^{2+}$实现掺杂。讨论了掺杂-取代过程对基质晶体结构的影响，研究了$Bi^{3+}$的发光性质及发光机理。所制备的蓝绿色荧光粉具有优异的发光效率，可作为一种蓝绿光发射的荧光粉用于发光二极管领域。

## 1　实验部分

### 1.1　试　剂

碳酸钡（$BaCO_3$，纯度为99.997%），硫化锌（ZnS，纯度为99.997%），氧化铋（$Bi_2O_3$，纯度为99.997%）。

### 1.2　实验步骤

采用高温固相法制备了系列BaZnOS:$x$$Bi^{3+}$（$x$=0.5%~2.5%）荧光粉样品（掺杂率均在摩尔百分比的范围内）。按化学计量比称取各原料，将称取的原料在玛瑙研钵中混合、研磨、烘干得混合原料，将混合原料放入氧化铝坩埚中，氩气气氛下在水平管式炉中以950 ℃保温3 h，保温结束后冷却至室温，再次研磨得到样品荧光粉。

### 1.3　表征方法

采用X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）仪（德国布鲁克公司BrukerD8ADVANCE）对样品的物相进行表征（辐射源为Cu靶$K\alpha$射线，管电压40 kV，管电流40 mA，$\lambda$=0.154 18 nm，步长0.02°，扫描范围10°~80°）。采用日立F-7000荧光分光光度计（激发源为450 W氙灯）测试粉体的光致发光激发（photoluminescence excitation，PLE）光谱和光致发光（photoluminescence，PL）光谱，研究样品的发光性质。

## 2　结果与讨论

### 2.1　结构分析

图1（a）为BaZnOS:$x$$Bi^{3+}$（$x$=0.5%、1.5%、2.0%、2.5%）荧光粉的XRD图。所有样品的衍射峰与BaZnOS标准卡片（ICSD#171239）匹配良好。与基质相比，所制备的$Bi^{3+}$掺杂BaZnOS荧光粉的衍射图出现轻微的变化。根据拥有相同配位数的离子半径的相似性，配位数为8的$Bi^{3+}$离子的半径为0.117 nm，配位数为8的$Ba^{2+}$离子的半径为0.142 nm，掺杂的$Bi^{3+}$离子容易进入$Ba^{2+}$离子的位置。由于，$Bi^{3+}$离子的半径略小于$Ba^{2+}$离子的半径，随着$Bi^{3+}$离子浓度的增加，离子取代引起了BaZnOS晶胞收缩，导致衍射角为34°处的主衍射峰（131）向高角度移动[图1（a）局部放大图]。此外，$Bi^{3+}$取代$Ba^{2+}$时，由于离子电价不同，采用取代关系式$3Ba^{2+}+2Bi^{3+}=2Bi^{\bullet}_{Ba}+V^{''}_{Ba}$达到电价平衡，取代过程将产生$V^{''}_{Ba}$缺陷。这也是影响BaZnOS晶胞收缩的原因之一。使用布拉格方程[式（1）]和晶体晶面间距公式[式（2）]计算晶胞参数。

$$d=\frac{n\lambda}{2\sin\theta} \tag{1}$$

$$d=\frac{1}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2+(\frac{k}{b})^2+(\frac{l}{c})^2}} \tag{2}$$

式（1）和式（2）中：$d$为晶面间距，$\theta$为入射X射线与相应晶面的夹角，$\lambda$为X射线的波长，$n$为衍射级数，$h$、$k$和$l$为晶面指数，$a$、$b$、$c$为晶胞参数。

计算结果如表1所示，随着$Bi^{3+}$离子浓度的增加，晶胞参数逐渐减小，且晶胞参数随离子掺杂量变化符合费伽德（Vegard）定律，如图1（b）所示，证明了掺杂$Bi^{3+}$离子会导致晶胞收缩。

### 2.2　发光性能分析

基质BaZnOS和BaZnOS:1.5%$Bi^{3+}$荧光粉在$\lambda_{ex}$=372 nm和$\lambda_{em}$=491 nm处的PL（图右）和PLE（图左）光谱如图2所示，研究表明，氩气环境下烧制的MZnOS基质中的本征氧空位可以作为发光

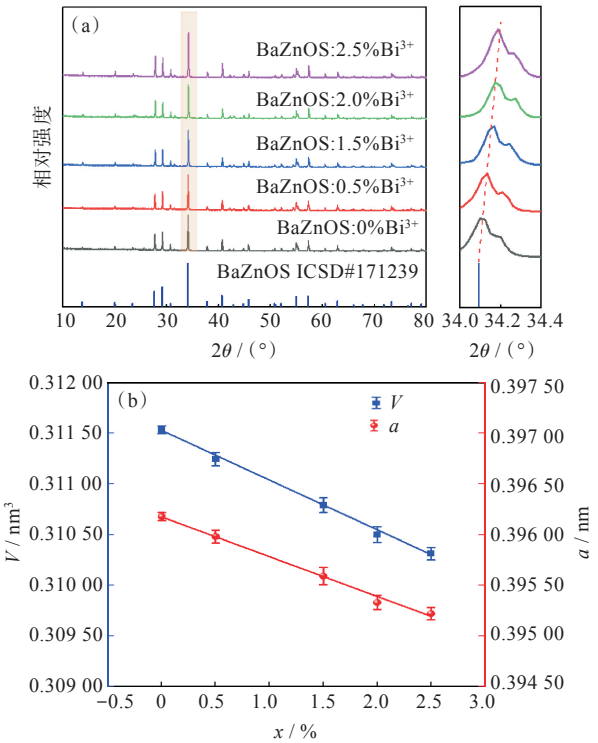


图1 BaZnOS:$x$Bi$^{3+}$荧光粉的XRD图(a)和晶胞参数变化图(b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and crystal cell parameter change curves (b) of BaZnOS:$x$Bi$^{3+}$ phosphors

表1 荧光粉BaZnSO:$x$Bi的晶胞参数

Tab. 1 Crystal cell parameters of BaZnSO:$x$Bi$^{3+}$ phosphors

| $x$ | $a$ / nm | $b$ / nm | $c$ / nm | $V$ / nm$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.396 19 | 1.285 41 | 0.611 75 | 0.311 54 |
| 0.5% | 0.395 31 | 1.285 11 | 0.610 90 | 0.310 35 |
| 1.5% | 0.394 99 | 1.285 15 | 0.610 76 | 0.310 04 |
| 2.0% | 0.395 93 | 1.282 10 | 0.609 56 | 0.309 43 |
| 2.5% | 0.395 93 | 1.283 11 | 0.611 51 | 0.310 66 |

中心,并在蓝绿色波段实现自激活发光[16-18]。因此本体显示出的以493 nm为中心的宽发射带归因于基质合成过程中的氧空位缺陷。然而,由于低辐射复合率,主体发射相当弱[19]。掺杂Bi$^{3+}$后,Bi$^{3+}$可以结合到BaZnOS的晶格中,将发光中心从BaZnOS的氧空位缺陷转移到Bi$^{3+}$的能级跃迁上,由于Bi$^{3+}$的$^3P_{1,0}\rightarrow{}^1S_0$跃迁,使得BaZnOS:Bi$^{3+}$荧光粉得到了强度更高的400~600 nm的宽发射峰,其光致发光进一步增强2~3倍。由于Bi$^{3+}$诱导的能级跃迁,使得可调谐的发射峰得到明显增强,削弱了缺陷在发光过程中的作用。在$\lambda_{ex}$=372 nm激发下,BaZnOS:1.5% Bi$^{3+}$荧光粉的PL光谱在400~600 nm处显示出宽的蓝绿光发射带,并且发射强度远高于基质的发射强度。

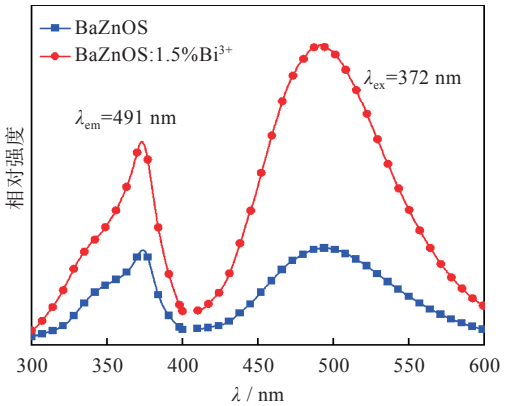


图2 基质BaZnOS和BaZnOS:1.5%Bi$^{3+}$的PLE光谱和PL光谱

Fig. 2 PLE spectra and PL spectra of matrix BaZnOS and BaZnOS:1.5%Bi$^{3+}$

图3(a)显示了波长为491 nm监测下,不同Bi$^{3+}$掺杂率的BaZnOS:$x$Bi$^{3+}$蓝绿色荧光粉的PLE光谱,激发光谱在300~400 nm有1个明显的吸收带,在372 nm处有最高的吸收峰,为Bi$^{3+}$的$^1S_0\rightarrow{}^3P_1$跃迁,在330 nm附近有1个肩峰,为$^1S_0\rightarrow{}^3P_2$跃迁。

BaZnOS:$x$Bi$^{3+}$在$\lambda_{ex}$=372 nm激发下观察到的发射光谱如图3(b)所示,发射光谱在400~600 nm

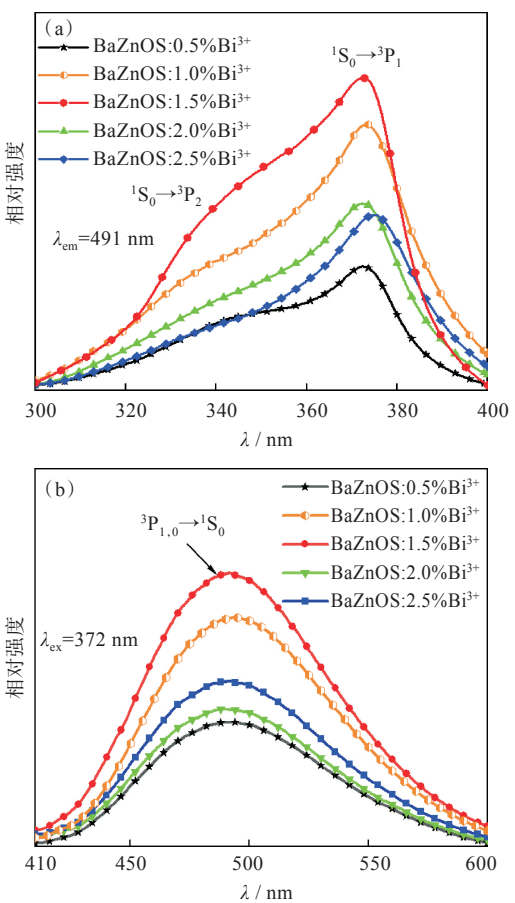


图3 BaZnOS:$x$Bi$^{3+}$荧光粉的PLE光谱(a)和PL光谱(b)

Fig. 3 PLE spectra (a) and PL spectra (b) of BaZnOS:$x$Bi$^{3+}$ phosphors

波长范围内观察到蓝绿色宽发射带，最强发射峰在491 nm左右，归属$Bi^{3+}$的$^3P_{1,0}\rightarrow{}^1S_0$跃迁。随掺杂的$Bi^{3+}$浓度增加，样品的PL光谱的发光强度呈现先增强，达到饱和，随后减弱到浓度猝灭，在$Bi^{3+}$掺杂浓度为1.5%时达到饱和，随后发生浓度猝灭。

### 2.3　发光机理分析

利用BaZnOS:Bi中$Bi^{3+}$的能级图（图4）分析所制备的荧光粉的发光机理。Bi元素的电子排布是[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$，$Bi^{3+}$存在1个基态能级（$^1S_0$）和3个激发态能级（$^3P_0$、$^3P_1$、$^3P_2$）[7,16]。荧光粉受到波长为372 nm的紫外光激发时，处于$^1S_0$基态的电子吸收了激发光的光子能量跃迁到$^3P_1$激发态，由于激发态是不稳定的状态，部分电子通过非辐射跃迁回到基态，另一部分电子通过弛豫现象转移到较低的$^3P_0$激发态，最后通过辐射跃迁回到基态[2]。从激发态回到基态的过程会释放光子能量，从而产生发光现象。BaZnOS:Bi的激发光谱归因于$Bi^{3+}$吸收光子能量从$^1S_0\rightarrow{}^3P_{1,2}$跃迁过程，发射光谱归属于$Bi^{3+}$从$^3P_{1,0}\rightarrow{}^1S_0$跃迁释放光子能量过程。

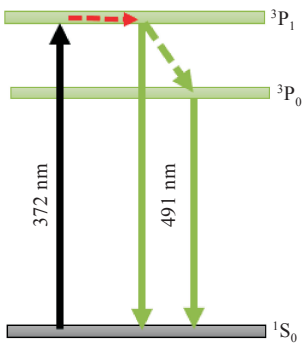


图4　$Bi^{3+}$的能级跃迁示意图

Fig. 4　Schematic diagram of energy level transition of $Bi^{3+}$

### 2.4　BaZnOS:$x$$Bi^{3+}$荧光粉的色坐标

图5是由发射光谱计算得出的BaZnOS:1.5%$Bi^{3+}$和BaZnOS:2.0%$Bi^{3+}$荧光粉的色度坐标，所制备的荧光粉的色度坐标位于（0.180 4，0.343 9）和（0.184 0，0.339 5）的蓝绿光区域。该荧光粉可与在基质中共掺杂红光发射的离子协调出白光。

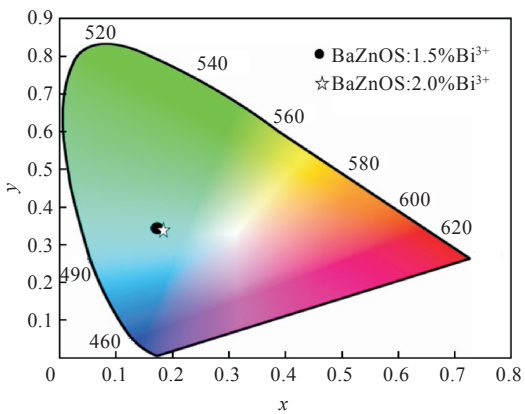


图5　BaZnOS:$x$$Bi^{3+}$的色度坐标图

Fig. 5　Chromaticity coordinates of BaZnOS:$x$$Bi^{3+}$

## 3　结　论

用高温固相反应法成功合成了一系列BaZnOS:$x$$Bi^{3+}$荧光粉。XRD结果表明$Bi^{3+}$成功掺杂到BaZnOS中，但由于$Bi^{3+}$离子的半径略小于$Ba^{2+}$离子的半径，导致XRD衍射峰显示出向高角度轻微偏移趋势。通过布拉格方程和晶体晶面间距公式计算得出晶胞参数随离子掺杂量增加呈线性减小变化，符合Vegard定律。实验结果显示在$\lambda_{ex}$=372 nm激发下，样品和基质的发射光谱位于400~600 nm处，属于典型的蓝绿光发射带，其中基质合成过程中的氧空位缺陷导致基质出现微弱的蓝绿光，掺杂$Bi^{3+}$后，$Bi^{3+}$可以结合到BaZnOS的晶格中，将发光中心从BaZnOS的氧空位缺陷转移到$Bi^{3+}$的能级跃迁上，并最终使光致发光进一步增强2~3倍，此时荧光粉的发光由$Bi^{3+}$的$^3P_{1,0}\rightarrow{}^1S_0$跃迁引起。所制备的荧光粉色坐标均位于蓝绿色区域，可作为与红光协调发射白光的潜力荧光粉，用于白光发光二极管领域。

### 参考文献


[1] CHUNG W J, NAM Y H. Review—a review on phosphor in glass as a high power LED color converter [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, 9(1): 010610.

[2] 黄珂，刘丹妮，柳竣捷，等. 稀土掺杂荧光粉的光学性能及其测温应用研究[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(3)：288-292.

[3] 陈洋，戴武斌，胡金，等. $Ca_{1-3x/2}Al_2Si_2O_8$:$xEu^{3+}$荧光粉的发光和光温传感特性[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(4)：398-401.

[4] ZHENG Y J, ZHANG H M, ZHANG H R, et al. Enhanced persistent properties of $Mn^{2+}$ activated CaZnOS [J]. RSC Advances, 2017, 7(61): 38498-38505.

[5] ZHOU Y, YANG Y L, FAN Y T, et al. Intense red photoluminescence and mechanoluminescence from $Mn^{2+}$-activated SrZnSO with a layered structure [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(26): 8070-8078.

[6] XIA Y J, HUANG F Q, WANG W D, et al. A novel red-emitting Mn-activated BaZnOS phosphor [J]. Optical Materials, 2008, 31(2): 311-314.

[7] PAN D J, YANG Y L, YANG X C, et al. The effect of

site occupation and valence state of Bi on the luminescence properties of Bi-activated oxysulfide *M*ZnOS (*M* = Ca, Ba) with layer structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 1037−1045.

[8] YANG Y L, ZHOU Y, PAN D J, et al. The luminescence properties of CaZnOS: $Bi^{3+}$, $Sm^{3+}$, $Li^{+}$ phosphors with tunable emissions and energy transfer for white emission [J]. Journal of Luminescence, 2019, 206: 578−584.

[9] DUAN C J, DELSING A C A, HINTZEN H T. Photoluminescence properties of novel red-emitting $Mn^{2+}$-activated *M*ZnOS (*M*=Ca, Ba) phosphors [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(6): 1010−1016.

[10] LI L J, WONG K L, LI P F, et al. Mechanoluminescence properties of $Mn^{2+}$-doped BaZnOS phosphor [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(35): 8166−8170.

[11] XU Z H, XIA Z G, LEI B F, et al. Full color control and white emission from CaZnOS: $Ce^{3+}$, $Na^{+}$, $Mn^{2+}$ phosphors *via* energy transfer [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(41): 9711−9716.

[12] BROADLEY S, GÁL Z A, CORÀ F, et al. Vertex-linked $ZnO_2S_2$ tetrahedra in the oxysulfide BaZnOS: a new coordination environment for zinc in a condensed solid [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(24): 9092−9096.

[13] GUO L D, LI T, ZHU C C, et al. Tunable luminescent chromaticity of CaZnOS: $Bi^{3+}$, $Eu^{3+}$ with white emitting based on energy transfer [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 905: 164262.

[14] XIA Y J, HUANG F Q, WANG W D, et al. Luminescence properties of Cu-activated BaZnOS phosphor [J]. Solid State Sciences, 2007, 9(11): 1074−1078.

[15] GUO L C, WANG T, WANG Q Y, et al. Temporal@spatial anti-counterfeiting with $Mn^{2+}$/$Bi^{3+}$/$Er^{3+}$ doped BaZnOS phosphors [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136236.

[16] ZHANG N, TIAN B R, WANG Z F, et al. Intense mechanoluminescence in undoped $LiGa_5O_8$ with persistent and recoverable behaviors [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(13): 2100137.

[17] PAN C, ZHANG J C, ZHANG M, et al. Intrinsic oxygen vacancies mediated multi-mechano-responsive piezoluminescence in undoped zinc calcium oxysulfide [J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(23): 233904.

[18] JIA J N, GAO X W, ZOU G Z. Alkaline-earth-metal-ions blending enhanced self-activated and $Bi^{3+}$-activated mechanoluminescence from $Ca_{1-x}Ba_xZnOS$ [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(46): 2207881.

[19] WANG Y Z, CHEN B, ZHANG X, et al. Doubly doped BaZnOS microcrystals for multicolor luminescence switching [J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(7): 2102430.

本文编辑：苗 变