

K⁺ 掺杂对 YBO₃ : Eu³⁺ 粉末发光性能的影响

张 雪, 郑贤火, 廖世才, 王龙成

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 采用反应条件温和的水热法制备 YBO₃ : Eu³⁺ 荧光粉, 首先确定 Eu³⁺ 最佳掺杂浓度, 在此基础上掺入不同量的 K⁺, 研究其对荧光粉 YBO₃ : Eu³⁺ 的物相结构、微观形貌、发光强度及量子效率的影响。用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线能量色散谱仪 (EDS)、场发射扫描电镜 (FESEM)、荧光分光光度计 (PL) 等手段表征材料性能。结果表明: YBO₃ : Eu³⁺ 荧光粉中掺入一定量的 K⁺, 其发光强度和量子效率都能得到一定程度的提高。

关键词: YBO₃ : Eu³⁺; 水热法; K⁺ 掺杂; 发光性能; 荧光粉

中图分类号: O611.4 **文献标志码:** A

0 引 言

随着新技术的发展,越来越多的荧光粉得到开发和利用。在显示显像、光源、光电子学、医学等不同领域中,稀土硼酸盐荧光粉以其独特的物理、化学性质得到了广泛的利用。例如,高分辨率、平板化、电致发光显示 (EL), 大型化显示器——液晶显示 (LCD), 场发射显示 (FED) 和等离子体平板显示 (PDP), 无汞灯和节能灯, 医用 X 射线照相, 使用的增感屏中就有稀土硼酸盐荧光粉^[1]。常用于显示器中的 YBO₃ : Eu³⁺, 是一种典型的稀土硼酸盐红色荧光粉, 在真空紫外区具有良好的吸收并转化为可见光的能力, 其激发光谱与 PDP 激发波长相近^[2], 因此相比于传统的 Y₂O₃ : Eu³⁺ 荧光粉, 发光效率更好, 但其性能仍有待进一步改进。

通常采用固相反应 (SR) 合成法制备 YBO₃ : Eu³⁺, 反应炉的温度需保持在 1 100~1 400℃, 为了补偿在高温煅烧过程中 B 的损失, 常常需要加入过量的 H₃BO₃ 或者 B₂O₃。为了解决高温煅烧易出现的烧结现象, 必须进行研磨制备荧光粉, 使其分布均匀、粒度适合, 但其形貌却很难控制, 同时也会降低荧光粉的亮度^[3]。稀土硼酸盐的制备方法, 主要有喷雾热解法^[4]、固相反应法^[5]、溶胶凝胶法^[6]、水热

法^[7]和燃烧法^[8-9]等。相比于其他几种方法, 水热法 (HR) 反应条件相对比较温和、合成温度低, 所制备出来的荧光粉粒度和形貌可控, 制备所得粉体结晶性能好、无需研磨、无团聚且分散性好^[10]。此外, 为了改善 YBO₃ : Eu³⁺ 发光性能, Park 等^[11]通过喷雾热分解法制备出掺杂 Al³⁺ 的 YBO₃ : Tb³⁺ 荧光粉, 其荧光强度与未掺杂的荧光粉相比提高了 3 倍。Xu 等^[12]采用高温固相法, 制备了 Li⁺ 掺杂的 (Y, Gd)BO₃ : Tb³⁺ 荧光粉, 结果表明 Li⁺ 的掺入使其发光效率得到了有效的提高。缪翔等^[13]采用水热法研究掺杂 Li⁺ 对 YBO₃ : Eu³⁺ 荧光粉发光性能的影响。掺杂非稀土金属离子能够显著提高荧光粉发光性能, 已经被广泛报道和证实。通常表征荧光粉发光的主要性能指标, 包含吸收光谱与发射光谱、发光时间 (余辉) 和发光效率^[14]。人们在研究荧光粉的发光性能时常关注对发光强度的影响, 对稀土荧光粉的量子产率却鲜有报道, 然而量子产率的测试对荧光粉发光性能的评估同样具有重要意义。

本文尝试水热法合成 YBO₃ : Eu³⁺ 荧光粉, 确定 Eu³⁺ 最佳掺杂浓度, 在此基础上掺入不同量的 K⁺, 研究其对荧光粉 YBO₃ : Eu³⁺ 的物相结构、微观形貌、发光强度及量子效率的影响, 期望提高

$\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的性能。

1 实验

采用水热法制备 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, 寻找合适掺杂量并在此基础上引入金属离子 K^+ , 进行掺杂改良。本实验初始原料为 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 山东鱼台清达精细化工厂), 硼酸 (分析纯, 太仓美达试剂有限公司) 和 KNO_3 (分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司)。为了保证化学试剂称量准确和实验结果有对比性, 将所使用的稀土硝酸盐和金属硝酸盐均配成浓度为 0.1 mol/L 的水溶液。按体积比为 $40 : 1, 35 : 1, 30 : 1, 25 : 1, 20 : 1, 15 : 1, 10 : 1, 5 : 1$ 将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 混合均匀。同时在溶液中加入 H_3BO_3 , 使得 BO_3^{3-} 与总稀土阳离子物质的量比是 $1 : 1$ 。用磁力搅拌器进行搅拌, 搅拌时间约为 15 min , 然后用氨水调节溶液 pH, 使其 pH 为 9.0 ; 之后将溶液转移到有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 使得填充度为 70% , 密封。放入马弗炉中, 在 200°C 下保温处理 12 h 后, 随炉冷却至室温; 将所得到的悬浮液转移到离心管中放入离心机离心, 清洗 3 次以上; 放入干燥箱在空气中进行烘干。对制备好的 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 粉末进行发光强度的测试, 发光强度最好的比例即是 Eu^{3+} 最佳掺杂量。

在 Y^{3+} 和 Eu^{3+} 最佳比例的混合溶液中, 加入 KNO_3 水溶液, 使 K^+ 与总的稀土阳离子之和的量比分别是 $0.1\%、3\%、5\%、7\%、9\%$; 用磁力搅拌器搅拌溶液 15 min 使其均匀; 之后, 滴加氨水, 将溶液的 pH 值调节到 9.0 ; 将溶液倒入高压釜中, 在 200°C 的条件下, 保温 12 h ; 反应完毕后, 所得到的悬浮液转移到离心管中放入离心机离心, 清洗 3 次以上; 干燥箱中烘干, 制备得荧光粉。将样品依次编号为 1、2、3、4、5、6。

实验采用瑞士 ThermoARL 公司生产的 ARL-XTRA 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu-K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) 作为 X 光源) 以及 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 对制备的荧光粉粉末进行物相及结晶性能分析。对荧光粉粉末的形貌特征采用日立 S4800 场发射扫描电镜 (FESEM) 测试观察, 以了解离子掺杂对荧光粉晶体形貌的影响。使用日本日立 F-4600、HORIBA 公司 FLUOROMAX4 型两种荧光分光光度计 (PL) 测试荧光粉的发射光谱和量子效率。

2 结果与讨论

2.1 物相结构

XRD 的测试结果如图 1 所示。不同 Y^{3+} 和

Eu^{3+} 比例的 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ XRD 图谱大体保持一致, 基本上与标准卡片 16-0277 相吻合, 均为六方结构 YBO_3 。图 1 谱图中无多余的峰出现, 表明并无新物相生成, 也说明水热法制备粉末具有良好的结晶性能。图谱中也存在一些微弱的杂质峰, 综合发光性能测试结果显示这些杂质峰对发光并没有大的影响。当不同离子进入晶格中, 都会引起一定的晶格畸变, 根据图 2 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+} : \text{K}^+$ 和 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 比较图谱, 掺入 K^+ 前后荧光粉末的 XRD 图谱基本一致, 可能是由于 K^+ 掺入量较低, 所以对 XRD 结果的影响有限。

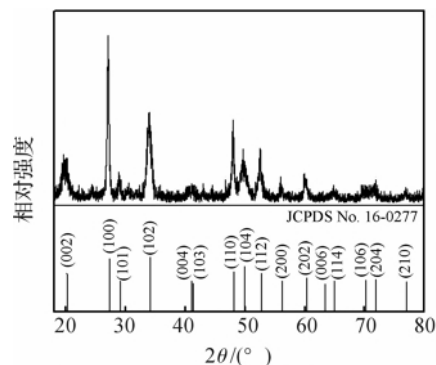


图 1 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱

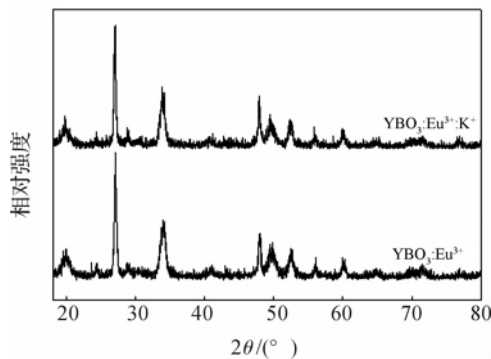


图 2 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+} : \text{K}^+$ 和 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 比较图谱

为了进一步确定 K^+ 是否掺入 YBO_3 晶体中, 对 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+} : \text{K}^+$ 样品进行了能谱 (EDS) 测试。测试结果 (表 1) 显示 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+} : \text{K}^+$ 粉末中有极其少量的 K^+ 掺入。图 3 所示为掺杂 K^+ 为 5% 的 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+} : \text{K}^+$ 样品的 EDS 图谱, 结果显示样品中存在 Y、Eu、B、O、K 等元素。根据表 1 测试结果可以看出, Y 与 Eu 原子比约为 $20 : 1$, 与实验添加量基本一致, 显示 Eu^{3+} 已经掺入 YBO_3 晶体之中, 另外也有极少量的 K^+ 掺入。

表 1 掺杂 K⁺ 为 5% 的 YBO₃ : Eu³⁺ : K⁺ 样品的 EDS 测试结果

元素	质量/%	原子/%
B	3.84	11.25
O	34.17	67.70
Y	0.05	0.04
K	54.99	19.49
EU	7.29	1.52
总计	100.00	100.00

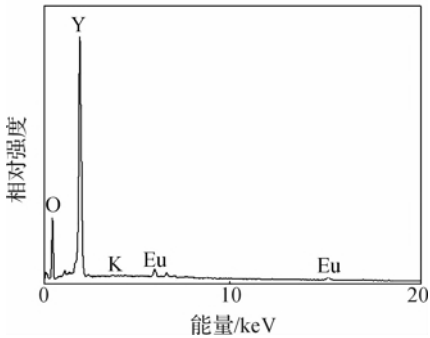


图 3 掺杂 K⁺ 为 5% 的 YBO₃ : Eu³⁺ : K⁺ 样品的 EDS 图谱

2.2 微观形貌

采用 FESEM 观察荧光粉的形貌,不同 Y³⁺ 和 Eu³⁺ 比例制备得到的 YBO₃ : Eu³⁺ 荧光粉均为球状颗粒,随着掺杂量增加,大部分球体粒径略有增加,且大小越来越均一,次级片层结构变薄,颗粒表面光洁,显得球形结构十分规整。当掺杂高于 25 : 1 形状开始无规则,产生大量絮状物质;当 Y³⁺ 与 Eu³⁺ 掺杂比例为 20 : 1 时,球状颗粒最为饱满光洁,次级片层结构最薄,如图 4(a)。

图 4 为在 Y³⁺ 与 Eu³⁺ 掺杂比例为 20 : 1 基础上掺杂 K⁺ 的 YBO₃ : Eu³⁺ : K⁺ 荧光粉的 FESEM 照片。图 4 可见 YBO₃ : Eu³⁺ : K⁺ 晶体形貌仍然是具有片层次级结构的球形颗粒。掺杂 1% 和 3% 的 K⁺ 后,大部分球体粒径略有增加,次级片层结构变薄,层间空隙变小,有少量球体形状不规则,粒径较小。掺杂 5% 的样品颗粒大、比较均匀且更加密集,片层结构的堆积紧密,颗粒表面光洁,显得球形结构十分规整。掺杂 7% 的样品颗粒形貌大小不均,颗粒变小且中间有小孔出现。掺杂 9% 的样品颗粒变大、比较均匀,层间空隙变大。结合 EDS 和 XRD 谱图可知,极其少量的 K⁺ 掺入,并没有改变 YBO₃ : Eu³⁺ 晶体结构,只是对最终的晶体形貌有轻微的影响。

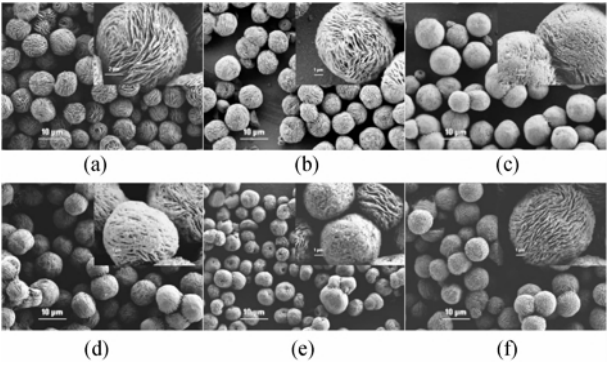


图 4 YBO₃ : Eu³⁺ 和 YBO₃ : Eu³⁺ : K⁺ 荧光粉的 FESEM 照片
注:K⁺/(Y³⁺ + Eu³⁺)物质的量比:
(a)0;(b)1%;(c)3%;(d)5%;(e)7%;(f)9%。

2.3 发光性能

图 5 为 Y³⁺ 与 Eu³⁺ 不同量比下 YBO₃ : Eu³⁺ 荧光粉的发射光谱,激发波长为 235 nm。图 5 可以明显的看出,三个主峰均为 Eu³⁺ 的特征发射:594 nm 左右的最强峰为⁵D₀—⁷F₁ 磁偶极跃迁,位于红光区的 612 nm 左右和 629 nm 左右的两个次强峰均为⁵D₀—⁷F₂ 电偶极跃迁。这两种跃迁分别是由于 Eu³⁺ 处于反演对称中心和非反演对称中心格位引起。

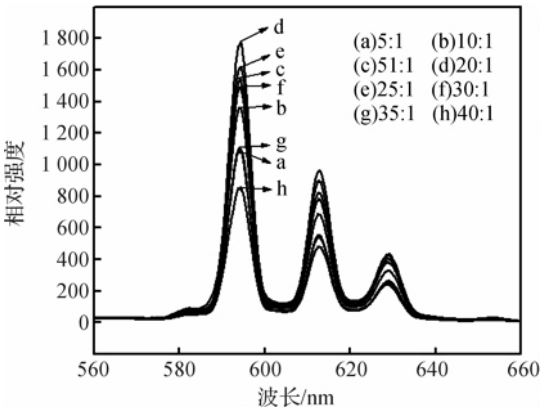
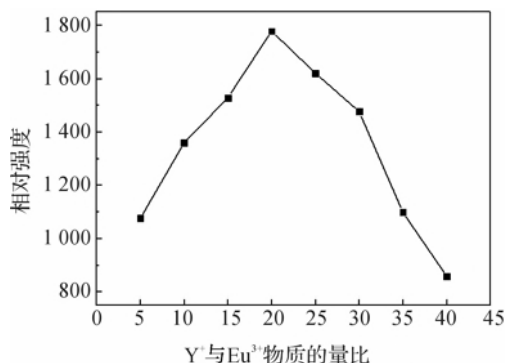


图 5 Y³⁺ 与 Eu³⁺ 不同量比下 YBO₃ : Eu³⁺ 荧光粉的发射光谱

图 6 可以明显看出,Eu³⁺ 的掺杂量对 YBO₃ : Eu³⁺ 的发光强度有很大影响。Eu³⁺ 离子半径比 Y³⁺ 大^[15],随着激活剂 Eu³⁺ 含量的增加,越来越多的 Eu³⁺ 进入到 YBO₃ : Eu³⁺ 晶格中,使其发光强度先增加后减小,当 Eu³⁺ 含量增加到一定程度时产生浓度猝灭^[16],发光强度会急剧下降,在 n(Y³⁺) : n(Eu³⁺) = 20 : 1 时发光强度达到最大。

图6 Y³⁺与Eu³⁺不同量比对YBO₃:Eu³⁺

荧光粉在⁵D₀—⁷F₂迁处发光强度的影响

要衡量该荧光材料发光性能的好坏,另一个重要的指标就是荧光材料将入射光转化为发射光的能力。量子效率就是衡量其发光能力大小的重要参数。量子发光效率是指荧光材料在一定波段的人射光激发下其发射的光子数与吸收的光子数之比。量子效率 η 为:

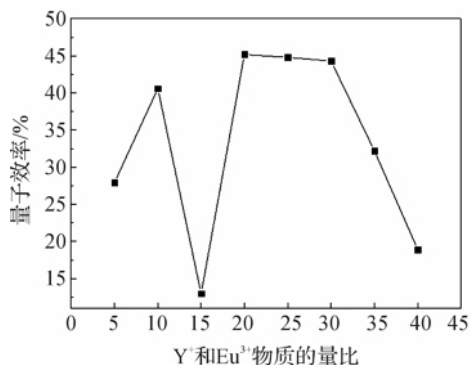
$$\eta = \frac{\text{发射的光子数}}{\text{吸收的光子数}} \times 100\% \quad (1)$$

从式(1)本身的定义可以看出,量子效率衡量了荧光材料将入射光子转化为发射光子的能力。通常采用参比法测定物质的荧光量子产率,通过测量待测物质和参比物质在同一激发波长下的积分荧光强度和对该波长激发光的吸光度,物质的荧光量子效率^[17]可用式(2)计算:

$$Y_u = Y_s \times \frac{F_u}{F_s} \times \frac{A_s}{A_u} \quad (2)$$

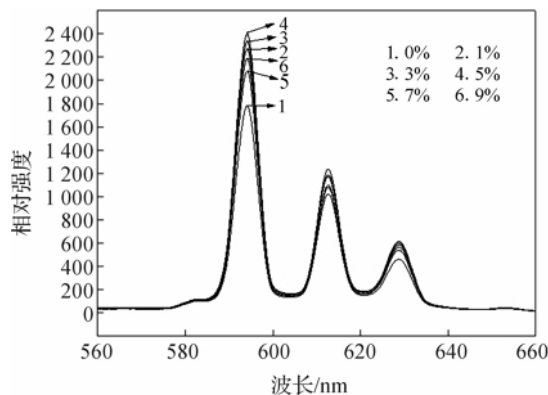
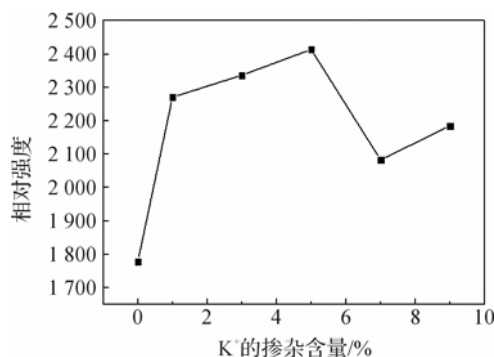
式中: Y_u —待测物质的荧光量子产率; Y_s —参比物质的荧光量子产率; F_u —待测物质的积分荧光强度; F_s —参比物质的积分荧光强度; A_u —待测物质对该波长激发光的吸光度; A_s —参比物质对该波长激发光的吸光度。

本实验中采用仪器自带空白样品为参比样,测量样品的荧光量子效率。图7为FLUOROMAX4荧光分光光度仪测试的Y³⁺和Eu³⁺物质的不同量比对YBO₃:Eu³⁺荧光粉量子效率的影响。随着激

图7 Y³⁺和Eu³⁺不同摩尔比对YBO₃:Eu³⁺荧光粉量子效率的影响

活剂Eu³⁺含量的增加,量子效率先增加后减小,几乎与发光强度呈现正相关的关系。但当 $n(\text{Y}^{3+}):n(\text{Eu}^{3+})$ 为15:1时量子效率却突降,为此对该样品进行了多次测试,结果都是如此。分析其原因可能是由于在制备过程中引入了未知的杂质,笔者将会在后续的实验再次研究这一问题,总之,量子效率总的趋势是和发光强度呈现一种正相关的趋势。根据图6、图7可得在 $n(\text{Y}^{3+}):n(\text{Eu}^{3+})=20:1$ 时发光强度和量子效率都达到最大。采用这一最佳发光离子含量比来引入不同含量的K⁺。

图8是不同K⁺掺杂含量下YBO₃:Eu³⁺荧光粉的发射光谱,其谱图类型仍是典型的YBO₃:Eu³⁺荧光粉的三峰形式,以未掺杂的1为参照样,掺杂样品2、3、4、5、6的发光强度明显增加。这说明K⁺的掺杂能够在一定程度上提高荧光粉YBO₃:Eu³⁺的发光强度。图9为不同K⁺掺杂含量下YBO₃:Eu³⁺荧光粉在⁵D₀—⁷F₂迁处发光强度的比较,和图10不同K⁺掺杂含量下YBO₃:Eu³⁺荧光粉量子效率的比较中,可以明显的看出,随着K⁺掺杂浓度的增加,发光强度和量子效率均先增强后减弱,但总体上呈现正相关的关系。

图8 不同K⁺掺杂含量下YBO₃:Eu³⁺荧光粉的发射光谱图9 不同K⁺掺杂含量下YBO₃:Eu³⁺荧光粉在⁵D₀—⁷F₂迁处发光强度的比较

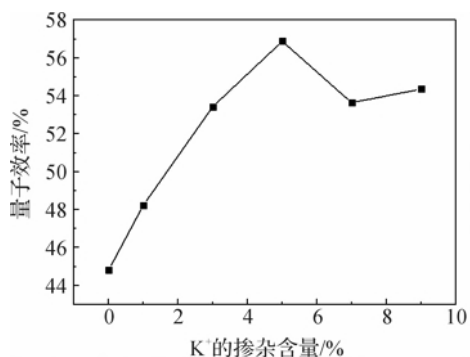


图10 不同K⁺掺杂含量下YBO₃:Eu³⁺荧光粉量子效率

掺杂5%的钾离子荧光粉的发光强度和量子效率均达到最高,相比于未掺时分别增强了约35.71%和28.40%。根据XRD和FESEM结果,K⁺离子在掺杂过程中无新相生成,掺杂5%的K⁺的样品颗粒大、比较均匀且更加密集,片层结构的堆积紧密,颗粒表面光洁,显得球形结构十分规整;其他掺杂浓度下,大部分球体粒径略有缩小,有少量球体形状不规则,层间空隙较大;掺杂7%的样品颗粒形貌大小不均,颗粒变小且中间有小孔出现,可能是由于K⁺进入YBO₃晶格中,对YBO₃晶体的生长起到影响作用^[18]。许多文献报道,晶粒表面态的荧光猝灭一定程度上受晶粒尺寸的影响,晶粒尺寸大更利于荧光猝灭^[19],另一方面大晶粒尺寸还可提高光学跃迁的震荡强度^[20],故而使得掺杂5%的K⁺的样品4的发光性能最明显。

3 结论

水热法反应条件温和、工艺简单,制得的YBO₃:Eu³⁺荧光粉结晶性能良好。掺杂K⁺前后,YBO₃:Eu³⁺荧光粉的发光强度和量子效率得到了明显的改善。当K⁺掺杂量为5%时,发光强度和量子效率分别提高了35%和28%。综合EDS、XRD物相结构和FESEM微观形貌,极少量的K⁺掺杂后没有新的物相生成,轻微影响了最终晶体的形貌,表明K⁺可能存在于YBO₃:Eu³⁺晶格中。掺杂5%的YBO₃:Eu³⁺荧光粉样品颗粒大、均匀、排列密集且表面光洁,片层结构堆积紧密,结构十分规整。YBO₃:Eu³⁺荧光粉中掺入适量的K⁺,可能在一定程度上对其晶体场环境产生影响,使得在改善晶体最终形貌的同时增强其发光性能。

参考文献:

[1] 何玲,王育华. 红色稀土硼酸盐荧光粉的合成及其发光性能的研究[D]. 兰州:兰州大学,2007.

- [2] 杨智,任敏,林建华,等. 稀土硼酸盐的结构及其真空紫外(VUV)荧光性质[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1339-1343.
- [3] Ren M, Lin J H, Dong Y, et al. Structure and phase transition of GdBO₃[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(6): 1576-1580.
- [4] Kim D S, Lee R Y. Synthesis and photoluminescence properties of (Y, Gd) BO₃: Eu phosphor prepared by ultrasonic spray[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(19): 4777-4782.
- [5] Shin S H, Kang J H, Jeon D Y, et al. Enhancement of cathodoluminescence intensities of Y₂O₃: Eu³⁺ and Gd₂O₃: Eu³⁺ phosphors by incorporation of Li ions[J]. Journal of Luminescence, 2005, 114(3): 275-280.
- [6] Boyer D, Bertrand-Chadeyron G, Mahiou R, et al. Synthesis dependent luminescence efficiency in Eu³⁺ doped polycrystalline YBO₃[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(1): 211-214.
- [7] Jiang X C, Sun L D, Feng W, et al. Acetate-mediated growth of drumlike YBO₃: Eu³⁺ crystals[J]. Crystal Growth & Design, 2004, 4(3): 517-520.
- [8] Sun L, Qian C, Liao C, et al. Luminescent properties of Li⁺ doped nanosized Y₂O₃: Eu³⁺[J]. Solid State Communications, 2001, 119(6): 393-396.
- [9] 刘冰洁,顾牡,刘小林,等. Li⁺, Zn²⁺共掺杂对Gd₂O₃: Eu³⁺纳米粉结构和发光性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(2): 162-166.
- [10] Dawson W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1988, 67(10): 1673-1678.
- [11] Park K, Kim J, Kim K Y. Enhancement of green emission for Al³⁺-doped YBO₃: Tb³⁺[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136(1): 264-267.
- [12] Xu H B, Zhuang W D, Wen X F, et al. Effect of Li⁺ ions doping on structure and luminescence of (Y, Gd) BO₃: Tb³⁺[J]. Journal of Rare Earth, 2010, 28(5): 173-176.
- [13] 缪翔,曾红春,杨静静,等. 掺杂Li⁺对荧光粉YBO₃: Eu³⁺发光性能的影响[J]. 浙江理工大学学报, 2012, 29(2): 270-273.
- [14] 祁康成. 发光原理与发光材料[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2002: 13-17.
- [15] Ye T, Gui W Z, Wei P Z, et al. Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline Y₂O₃: Eu³⁺ phosphors[J]. Materials Research Bulletin, 1997, 32(5): 501-506.
- [16] Liao N, Shi L, Jia H, et al. Study of the effect of Li⁺ concentration on the photoluminescence properties of

- $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *Inorganic Materials*, 2010, 46(12): 1325-1329.
- [17] 陈国珍. 荧光分析法[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1990: 15-16.
- [18] 缪 翔. 掺铈硼酸钇稀土材料的发光性能改善研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
- [19] Meltzer R S, Feofilov S P, Tissue B, et al. Dependence of fluorescence lifetimes of $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium[J]. *Physical Review B*, 1999, 60(20): R14012-14015.
- [20] Mishra K C, Berkowitz J K, Johnson K H, et al. Electronic structure and optical properties of europium-activated yttrium oxide phosphor[J]. *Physical Review B*, 1992, 45(19): 10902-10906.

Effect of K^+ Doping on Luminescent Property of $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ Powder

ZHANG Xue, ZHENG Xian-huo, LIAO Shi-cai, WANG Long-cheng

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor is prepared by hydrothermal method. Firstly, the optimal doping concentration Eu^{3+} is confirmed. On this basis, different dosage of K^+ was mixed to study the effects on phase structure, microstructure, luminescent intensity and quantum efficiency of $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$. X ray diffractometer (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and photoluminescence (PL) are used to characterize material properties. The results indicate that K^+ doping in $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor can improve luminescent intensity and quantum efficiency.

Key words: $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$; hydrothermal method; K^+ doping; luminescence property; phosphor

(责任编辑: 张祖尧)