



$\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的制备及其荧光性能

李 群, 张文军, 张永飞, 吴光杰, 王龙成

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 为了提高红色荧光粉的发光强度和量子效率, 采用水热法制备复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。首先对制备出的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉进行发光强度分析, 得到稀土基质离子和 Eu^{3+} 的最佳掺杂比例; 在此基础上制备 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 研究不同的 x 值对 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的晶体结构、表面形貌、发光强度及量子效率的影响。采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜和荧光光谱仪等对样品进行表征。结果表明: 选用稀土基质离子和 Eu^{3+} 的最佳掺杂比例为 25:1 时制备的复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 在 x 为 0.5 时, 该荧光粉的发光强度和量子效率均达到最大值。与 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉对比, 发光强度提高 57.22%, 量子效率提高 90.20%; 与 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉对比, 发光强度提高 21.29%, 量子效率提高 46.93%。

关键词: $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; 荧光粉; 发光强度; 量子效率

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)05-0315-07

Preparation and fluorescence properties of $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors

LI Qun, ZHANG Wenjun, ZHANG Yongfei, WU Guangjie, WANG Longcheng

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

Abstract: In order to improve the photoluminescence intensity and quantum efficiency of the red phosphors, the composite matrix $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor was prepared by hydrothermal method. Firstly, the photoluminescence intensity of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared was analyzed to obtain the optimum doping ratio of rare earth matrix ions and Eu^{3+} . On this basis, $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were prepared and the effects of different x values on the crystal structure, surface morphology and photoluminescence intensity of $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were studied. The samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and photoluminescence spectroscopy (PL). The results show that when the optimal doping ratio of rare earth ions and Eu^{3+} is 25:1, the composite matrix $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors are prepared. When x is 0.5, the photoluminescence intensity and quantum efficiency of $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors reach the maximum. Compared with $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, the photoluminescence intensity increased by 57.22%, and the quantum efficiency increased by 90.20%. Compared with $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, the photoluminescence intensity increased by 21.29% and the quantum efficiency increased by 46.93%.

Key words: $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; phosphors; photoluminescence intensity; quantum efficiency

收稿日期: 2019-10-21 网络出版日期: 2020-01-02

作者简介: 李 群(1994—), 女, 安徽全椒人, 硕士研究生, 主要从事稀土发光材料方面的研究。

通信作者: 王龙成, E-mail: wlongcheng@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,稀土类元素因其出色的光学特性,被广泛应用于发光二极管(LED)、闪烁荧光体、上转换荧光体、激光介质、生物和化学探针等方面^[1-6]。研究发现,以氧化物为基质的荧光粉更适合制造场发射显示器(FED)和等离子面板显示器(PDP)等器件^[7-8]。由于氧化物材料具有较低声子能量,因此可以作为制备发光材料的高效基质材料^[9-11],其中 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 等氧化物基质荧光粉是最常用的红色荧光粉。立方 Y_2O_3 具有高化学稳定性,当用稀土离子(尤其是Eu离子)激活时,它表现出显著的发射特性^[12-13]。 Gd_2O_3 是化学性质和热性质均稳定的氧化物,熔点极高,达到2320℃。目前对于这两种单基质氧化物荧光粉的研究较多,制备的方法也有很多种^[14],如溶胶-凝胶法^[15]、溶液燃烧法^[16]、高温固相法^[16-17]、水热合成法^[17-20]等。Dhanaraj等^[21]通过溶胶-凝胶热解法制备出的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米荧光粉将发光强度提高了30%。Li等^[22]采用溶液燃烧法制备 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉,并对其发光强度进行了研究。Ko等^[23]采用溶胶-凝胶法制备出锂离子掺杂的稀土复合基质 $Gd_{2-x}Y_xO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉,该稀土复合基质荧光粉具有很强的光致发光效应,发光性能优异。除了采用发光强度来衡量荧光材料的光致发光性能外,还可以通过量子效率来对荧光材料的光致发光性能进行研究,但是目前关于稀土复合基质荧光粉的量子效率的研究较少。

本文采用水热合成的方法,在200℃的条件下制备出 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的前驱体,然后通过800℃退火处理得到 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉。通过XRD、SEM和PL等表征方法分析制备的 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉物相组成、表面形貌、发光强度及量子效率,探讨不同的 x 取值对 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的晶体结构、表面形貌、发光强度和量子效率的影响,从而找到具有最佳光致发光性能的 x 取值。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (南京化学试剂股份有限公司), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (山东德胜新材料有限公司), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (上海信裕生物技术有限公司),NaOH(杭州萧山化学试剂厂)。以上试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

本文采用水热合成法制备 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉。将 $Eu(NO_3)_3$ 和 $Y(NO_3)_3$ 溶液按照体积比(1:5、1:10、1:15、1:20、1:25、1:30、1:35、1:40)均匀混合,并向混合液中加入足量的0.1 mol/L NaOH溶液,使所有的稀土阳离子均形成氢氧化物。用磁力搅拌器将混合溶液搅拌20 min,形成絮状物。然后将絮状物填充到以聚四氟乙烯为内衬的高压反应釜中,填充的体积为80%。密封后放入200℃的恒温箱中保温12 h;冷却至室温后,将高压反应釜中的悬浊液进行离心、过滤以及充分洗涤,并在60℃下干燥24 h得到前驱体粉末;最后在800℃下退火3 h得到 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉,对其进行发光强度测试,找到发光强度最优的 $Y^{3+}:Eu^{3+}$ 的掺杂比例。运用同样的方法制备 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉,并通过对发光强度的测试,找到发光强度最优的 $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ 的掺杂比例。

根据上面测试出的稀土基质离子和 Eu^{3+} 的最佳掺杂比例来制备 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉。其中 x 的值分别为0.2、0.5、0.8、1.0、1.5(即 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 分别为0.2:1.8、0.5:1.5、0.8:1.2、1.0:1.0、1.5:0.5)。将 $Eu(NO_3)_3$ 、 $Y(NO_3)_3$ 和 $Gd(NO_3)_3$ 分别按上述的比例混合均匀,并向混合液中加入0.1 mol/L NaOH溶液,使得溶液中的稀土金属离子和氢氧根离子比例为1:3。用磁力搅拌器进行磁力搅拌20 min,然后将烧杯中的絮状物填充到以聚四氟乙烯为内衬的高压反应釜中。密封后在200℃的条件下保温12 h,关掉恒温箱让其自然冷却至室温,然后进行离心、过滤和清洗,并在60℃下的干燥箱中干燥处理24 h,得到前驱体粉末;将前驱体粉末放在800℃的马弗炉中进行退火处理3 h,最终得到目标物 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉。

1.3 测试与表征

样品的物相分析是利用ARL-XTRA型X射线衍射仪($\lambda=0.154$ nm,扫描速度为5°/min)来进行的。采用日立FE-SEM(S-4800场发射扫描电镜)来对粉末样品的表面形貌进行分析,该电镜的工作电压为3 kV。采用FluoroMax-4荧光光谱仪对样品的发射光谱进行测试;采用FluoroMax-4附带F-3029 Quanta-φ accessory对样品的量子效率(绝对量子效率)进行测试,测试时选用的激发波长为393.5 nm。样品的色坐标图采用CIE1931色坐标计算软件得出。

2 结果与讨论

2.1 Eu^{3+} 掺杂比例的优化

一般可通过荧光材料的发光强度来研究样品的光致发光特性,除此以外,还可以采用量子效率来对其进行研究。在激发波长为 393.5 nm 下, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉中发光中心激活剂 (Eu^{3+}) 在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁处的发光强度和量子效率如图 1 所示。图 1(a) 为 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率图,由图可以看出, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率均随着 Eu^{3+} 掺杂含量的增加呈现先增大后减小的趋势,当 $Y^{3+}:Eu^{3+}$ 为 25:1 时, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率均达到最大值。图 1(b) 为 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率图,由图可以看出 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率呈现相同的变化趋势,即随着 Eu^{3+} 掺杂含量的不断增加,均呈现先增大后减小的趋势,在 $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ 为 25:1 时发光强度和量子效率均达到最大值。由 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的光致发光性能的变化趋势可以得出稀土基质离子 M 和 Eu^{3+} 的掺杂比例为 25:1 时所制备的稀土荧光粉的发光强度和量子效率均达到最大值,故下文是基于此比例来制备稀土复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉。

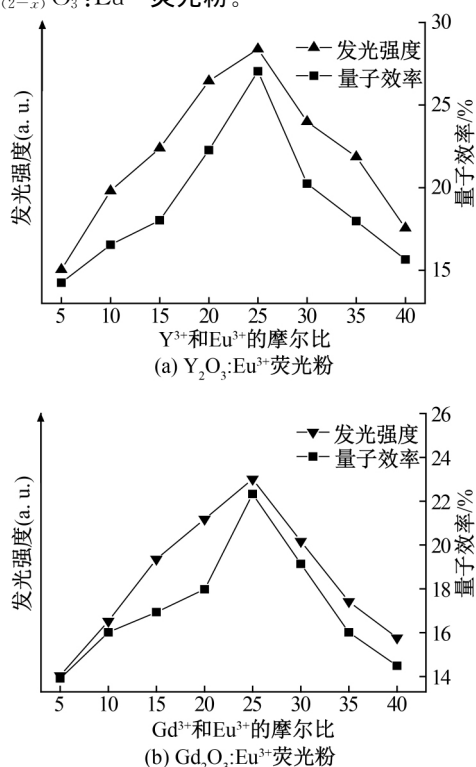


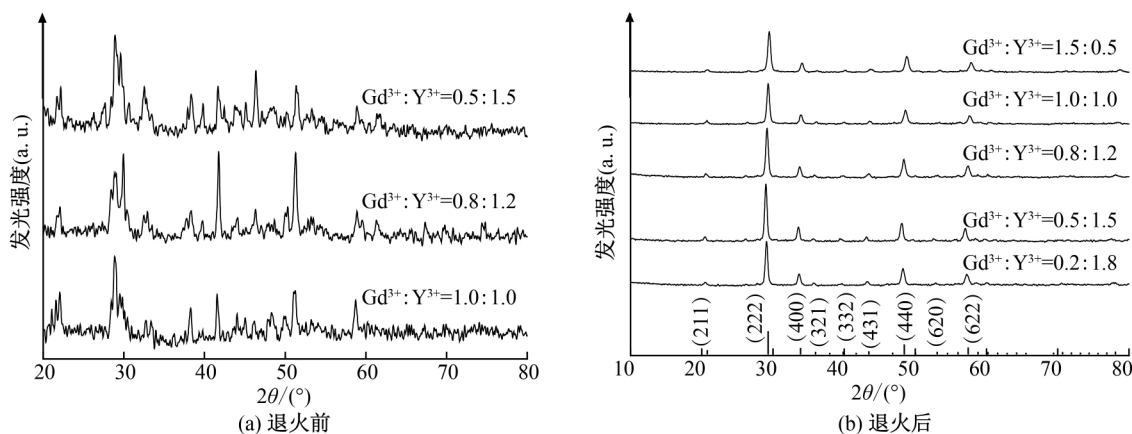
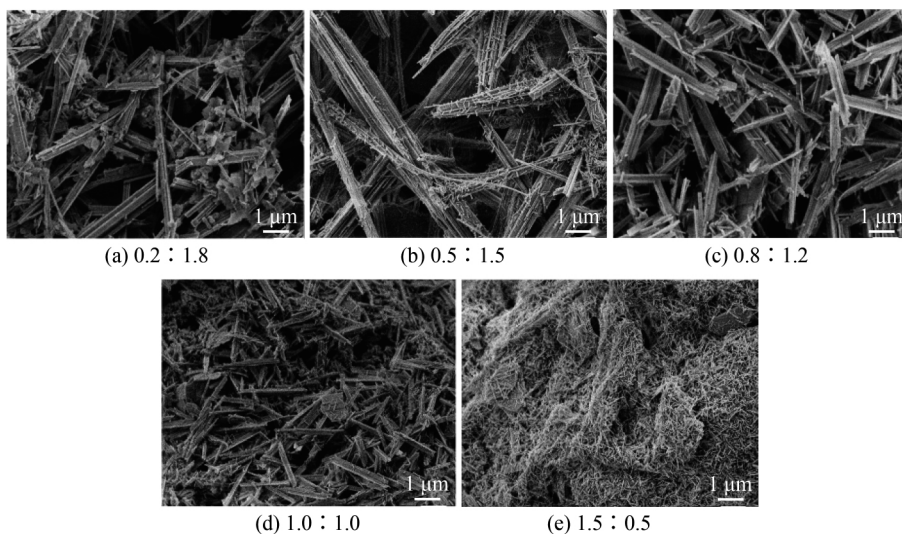
图1 Eu^{3+} 在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁下不同样品的发光强度和量子效率曲线

2.2 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉退火前后的物相分析

稀土基质离子与 Eu^{3+} 掺杂比例为 25:1 时制备出的 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉退火处理前后的 XRD 如图 2 所示。图 2(a) 为退火前前驱体的 XRD 图,由图中的衍射峰可以看出,不同 Gd^{3+} 与 Y^{3+} 的混合比例制备出的样品退火前衍射峰的位置和峰形大致相同,只是衍射峰的强度有所不同,并且退火前 XRD 图谱中衍射峰的个数比较多,图谱较为杂乱。图 2(b) 为退火后复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱,从图中可以看出,所有 Gd^{3+} 和 Y^{3+} 比值下的复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉 XRD 图谱中均没有杂峰出现,说明制备出的样品为纯相。由于 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 与立方晶系中的 $Ia\bar{3}$ 空间群具有相同的晶体结构^[24-26],因此在所有固溶体范围内都保持了立方对称性,所以复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉具有立方结构。XRD 中的最强衍射峰对应 (222) 晶面,其他的衍射峰分别对应 (211)、(400)、(321)、(332)、(431)、(440)、(620)、(622) 等晶面。从图 2(b) 中还可以看出,随着 Gd^{3+} 含量的不断增加,样品的衍射峰往小角度方向发生了平移,这是由于 Gd^{3+} 的半径要大于 Y^{3+} ,二者形成固溶体时晶面间距 d 变大,从而导致衍射峰发生小角度偏移。并且随着 x 值的增加,衍射峰的强度呈现增大的趋势,当 x 的值为 0.5 (即 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.5:1.5) 时,衍射峰的强度达到最大值,然后在随着 x 值的增加呈现减小趋势,故不同 Gd^{3+} 和 Y^{3+} 的比例对晶体的结晶程度具有一定的影响。衍射峰强度越大,说明晶体的结晶程度越高。因此,当 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.5:1.5 时,水热法制备得到的复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的结晶性能最好。

2.3 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉退火前后的表面形貌分析

图 3(a)~(e) 为退火前稀土基质离子与 Eu^{3+} 掺杂比例为 25:1 时前驱体的 SEM 图像。其中图 3(a) 为 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.2:1.8 时前驱体的表面形貌,从图中可以看出前驱体主要呈细棒状结构,并夹杂着少量的片状和细针状结构。当 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.5:1.5 时,如图 3(b) 所示,前驱体由大小差异较大的棒状结构组成,长度为 0.30~9.00 μm 。图 3(c) 为 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.8:1.2 时前驱体的表面形貌,从图中可以看出前驱体主要是由棒状结构组成,大小分布不均匀。随着 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比值的继续增加,如图 3(d) 所示,当 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 1.0:1.0 时,前驱体由棒状结构中掺杂个别薄片状结构组成。如图 3(e) 所

图2 复合基质 $Gd_xY_{2-x}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉退火前后的 XRD 图图3 退火前不同 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比值下前驱体的 SEM 图

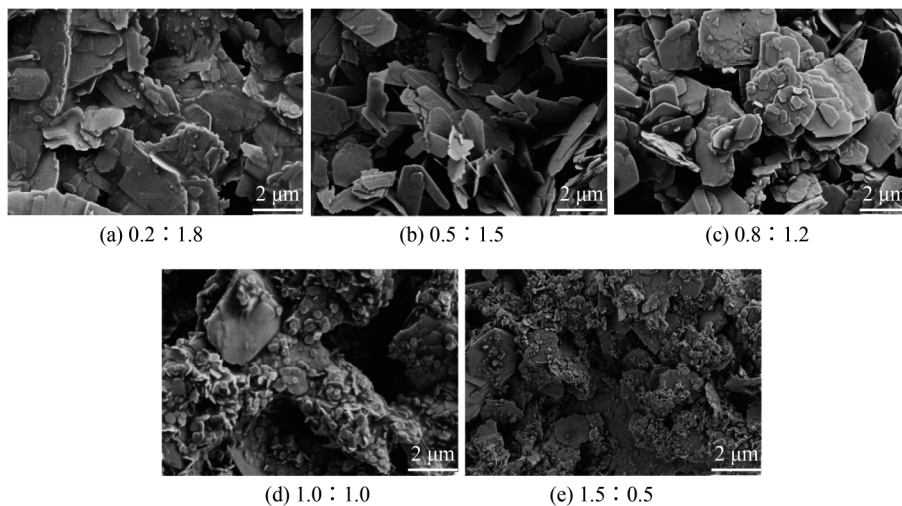
示,当 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 的比值为 1.5:0.5 时,前驱体由细针状结构组成,并且团聚现象比较严重。

图 4(a)~(e)为退火后稀土基质离子和 Eu^{3+} 的掺杂比例为 25:1 时样品的 SEM 表面形貌图。图 4(a)为 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.2:1.8 时样品的表面形貌,从图中可以看出样品主要由大小不均匀的薄片状堆积而成,薄片状样品的长度在 $1.00 \sim 2.50 \mu m$ 。图 4(b)为 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.5:1.5 时样品的表面形貌,主要由长薄片状结构组成,样品的大小较为均匀,长度在 $1.00 \sim 2.00 \mu m$,未看到明显的团聚现象。当 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 0.8:1.2 时,样品呈现不均匀的形貌,由大小不一的片状结构组成,与图 4(b)的样品进行对比发现,片状结构样品厚度变宽。图 4(d)为 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 1.0:1.0 时样品的表面形貌,从图中可以看出样品出现团聚现象,小的薄片状样品团聚堆积在一起,圆薄片状样品的半径约为 $0.15 \mu m$ 。从图 4(d)中还可以明显的看到有个别大块厚片状样品,与小的薄片状样品堆积在一起,大的薄片状样品

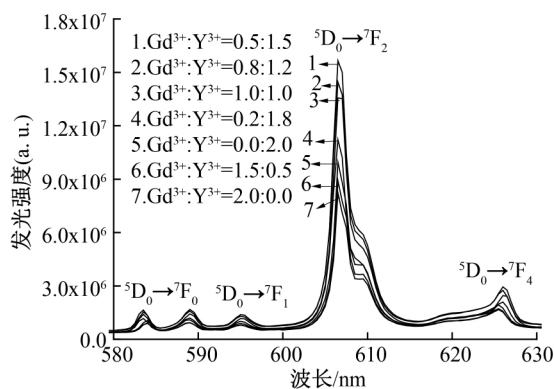
的半径约为 $2.00 \mu m$ 。随着 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比值的继续增加,如图 4(e)所示,当 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 为 1.5:0.5 时,样品主要由大小不一的薄片状结构组成,小的薄片状样品大量团聚在较大的薄片上,大的薄片状样品半径约为 $0.35 \sim 1.25 \mu m$ 。和图 3(a)~(e)中退火前不同 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比值下前驱体的表面形貌逐一对比发现,退火前后样品的表面形貌发生很大的变化。退火前的不同 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比例下的前驱体主要为棒状结构,并掺有少量的片状和针状结构;但是退火后样品无论是在何 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比例下均主要由薄片状结构组成。

2.4 $Gd_xY_{2-x}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的荧光光谱分析

图 5 为不同 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比值下制备的复合基质 $Gd_xY_{2-x}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发射光谱图,此时采用的激发波长为 $393.5 nm$ 。从图 5 中可以看出不同 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 的比值没有改变发射峰的形状和位置,只是发射峰的强度有所不同。图 5 中的几个发射峰均为 Eu^{3+} 的特征发射峰,波长为 $584.0 nm$ 处的发射

图4 退火后不同 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 的复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图

源于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 的跃迁,波长为 595.0 nm 处的发射属于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的跃迁,波长为 606.5 nm 处的发射源于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的跃迁,625.5 nm 波长处的发射对应的跃迁是 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 。所有样品的最强发射峰对应的波长均为 606.5 nm,此处的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 能级跃迁可以产生颜色纯正的红色发射。当 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 比值为 0.5:1.5 时,复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 样品的发射峰最强,远高于单基质的 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发射峰的强度。

图5 退火后 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发射光谱图

在不同的 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 的比值下的复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉中 Eu^{3+} 在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁处的发光强度如图 6 所示。当 x 为 0 时即样品为单基质 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉,同样的当 x 为 2 时即样品为单基质 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉。从图 6 中可以看出,随着 x 取值的不断增大,即随着 Gd^{3+} 的浓度的不断增大,样品的发光强度呈现先增大后减小的趋势。当 x 为 0.5 时, $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光强度达到最大值,和单基质的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉对比发现,发光强度提高了 57.22%;和单基质的

$Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉对比发现,发光强度提高了 90.20%。

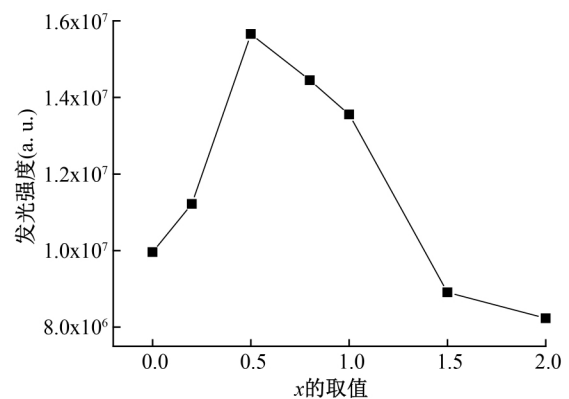
图6 Eu^{3+} 在 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁处的发光强度曲线

图 7 为不同 $Gd^{3+}:Y^{3+}$ 的比值下,复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 样品的量子效率图,从图中可以看出,随着 x 取值的不断增大,样品的量子效率呈现增大趋势,当 x 为 0.5 时,样品的量子效率达到最大值,然后再随着 x 取值的继续增加样品的量子效率呈现减小趋势。和发光强度的变化趋势一样,当 x 取值为 1.5 时,复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的量子效率要低于单基质 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的量子效率,但它的量子效率要高于单基质 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的量子效率;当 x 取其他值时,复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的量子效率均要高于单基质 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的量子效率。将复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉和单基质 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的量子效率进行对比发现,复合基质 $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉量子效率较单基质 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉提升了 21.29%;和单基质 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉对比发现,复合基质

$\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的量子效率较单基质 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉提升了 46.93%。

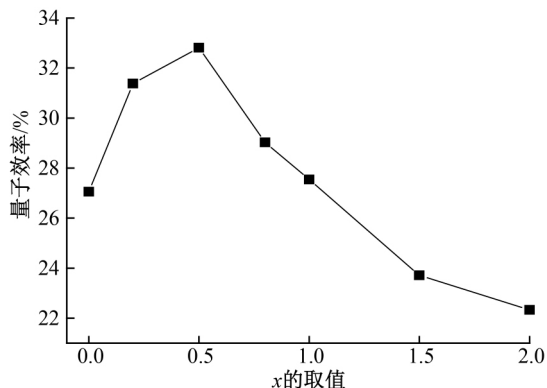


图7 复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的量子效率曲线

图8为复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的色坐标图,从色坐标图中可以看到不同 x 值下复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在色坐标中的位置点重叠在一起,且均在红光区域内,故不同 x 值下复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的红光显示效果几乎无差异,因此样品发光强度和量子效率的变化并不是因为红光显色效果差异造成的。

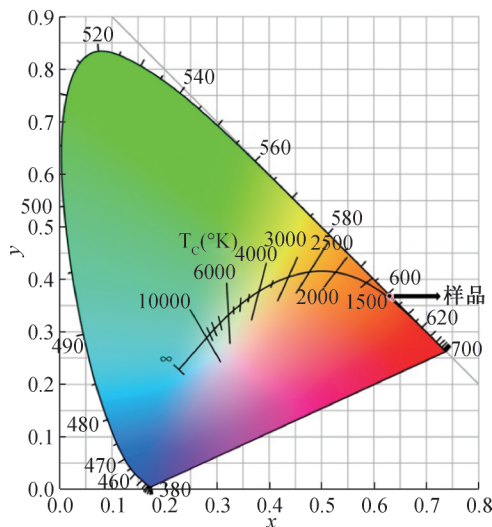


图8 复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色坐标图

结合图3(b)样品退火后的XRD图,造成复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光强度和量子效率这个现象的原因可能是:适当的加入 Gd^{3+} 能够改变晶体场的环境,提高了晶体的结晶程度,促使 Eu^{3+} 进入晶格中成为发光中心激活剂,从而进一步提高了复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率。但当 x 取值从 0.5 继续增加时,从图4的SEM图中可以看出,随着 Gd^{3+} 浓度的不断增大,样品的形貌由规则的片状结构开始变得不规则,并且开始出现团聚现象;当 x 为 1.5 时,团聚

较为严重,所以导致样品的发光强度和量子效率呈现递减趋势;甚至当 x 为 1.5 时,样品的发光强度和量子效率还低于单基质的荧光粉。从样品的发光强度和量子效率变化趋势可以看出二者总体上呈现正相关。

3 结论

本文利用水热合成法制备复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,并对其发光强度和量子效率进行研究,主要研究结论如下:

a) 当 $\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 均为 25:1 时,单基质 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉具有最高的发光强度和量子效率值;即制备复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉时稀土基质离子和 Eu^{3+} 的最佳掺杂比例为 25:1。

b) 水热合成法制备的不同 $\text{Gd}^{3+}:\text{Y}^{3+}$ 掺杂比例下的复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉属于立方结构的 $\text{Ia}\bar{3}$ 空间群。当 x 为 0.5 时,制备的复合基质 $\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{1.5}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉具有最优的结晶性能。

c) 当 x 为 0.5 时,复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率均达到最大值。与单基质 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉对比,发光强度提高了 57.22%,量子效率提高了 90.20%;与单基质 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉对比,发光强度提高了 21.29%,量子效率提高了 46.93%。

参考文献:

- [1] Zhou J, Zhu Y H, Liu H Q, et al. The laser induced photoluminescence characteristics of Eu^{3+} doped nano- Gd_2O_3 (nano- Y_2O_3) [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(19): 14758-14762.
- [2] Han J, Zhou W L, Tang M, et al. Control of photoluminescence in $\text{Ca}_{3-3x/7}\text{Y}_{2x/7}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by migration of the dopant [J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2015, 9(8): 485-488.
- [3] Engelsen D D, Harris P, Ireland T, et al. Cathodoluminescence of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with various Eu^{3+} Concentrations [J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(2): R1-R9.
- [4] 吴亚茹, 曹兴忠, 李玉晓, 等. 稀土钨离子掺杂聚合物基荧光材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2015, 29(9): 141-145.
- [5] Mishra K, Singh S K, Singh A K, et al. New perspective in garnet phosphor: Low temperature

- synthesis, nanostructures, and observation of multimodal luminescence [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(18): 9561-9569.
- [6] Verma S, Verma K, Kumar D, et al. Recent advances in rare earth doped alkali-alkaline earth borates for solid state lighting applications [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2018, 535: 106-113.
- [7] Lakshminarasappa B N, Jayaramaiah J R, Nagabhushana B M. Thermoluminescence of combustion synthesized yttrium oxide [J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 7-10.
- [8] Jain N, Singh R K, Srivastava A, et al. Prominent blue emission through Tb^{3+} doped La_2O_3 nano-phosphors for white LEDs [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2018, 538: 70-73.
- [9] Hreniak D, Speghini A, Bettinelli M, et al. Spectroscopic investigations of nanostructured LiNbO_3 doped with Eu^{3+} [J]. *Journal of Luminescence*, 2006, 119/120: 219-223.
- [10] Tamrakar R K, Bisen D P, Sahu I P, et al. UV and gamma ray induced thermoluminescence properties of cubic $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ phosphor [J]. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2014, 7(4): 417-429.
- [11] Tamrakar R K, Bisen D P, Brahme N. Effect of Yb^{3+} concentration on photoluminescence properties of cubic Gd_2O_3 phosphor [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2015, 68: 92-97.
- [12] Ukare R S, Zade G D, Deve P R B, et al. Effect of Li^+ and Zn^{2+} co-doping on PL properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *Optik*, 2016, 127(4): 1871-1878.
- [13] Wang H, Yu M, Liu C K, et al. Synthesis and luminescence properties of monodisperse spherical $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ @ SiO_2 particles with core-shell structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(30): 11223-11230.
- [14] 郑贤火. 非稀土金属离子掺杂对氧化钇粉末荧光性能的影响[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016: 2-10.
- [15] 王欢. 利用溶胶-凝胶法制备核壳结构的稀土发光材料及表征[D]. 长春: 东北师范大学, 2007: 31-56.
- [16] Wakefield G, Holland E, Dobson P J, et al. Luminescence properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(20): 1557-1560.
- [17] 童义平, 严嘉燕. 高温固相法合成 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{xMn}^{4+}$ 红色荧光粉 [J]. *中国陶瓷*, 2014, 50(2): 12-14, 29.
- [18] 王楠, 罗岚, 郭锐, 等. 新型 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{RE}$ 荧光粉的制备和发光性能 [J]. *发光学报*, 2019, 40(1): 9-16.
- [19] Byrappa K, Yoshimura M. Handbook of hydrothermal technology [M]. William Andrew, 2001: 80-92.
- [20] Yoshimura M. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(4): 796-802.
- [21] Dhanaraj J, Jagannathan R, Kutty T R N, et al. Photoluminescence characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors prepared using sol-gel thermolysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(45): 11098-11105.
- [22] Li Y H, Hong G Y. Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ by combustion process [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 124(2): 297-301.
- [23] Ko M G, Park J C, Kim D K, et al. Low-voltage cathodoluminescence property of Li-doped $\text{Gd}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Journal of Luminescence*, 2003, 104(3): 215-221.
- [24] Byeon S H, Ko M G, Park J C, et al. Low-temperature crystallization and highly enhanced photoluminescence of $\text{Gd}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ by Li doping [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(2): 603-608.
- [25] Buijs M, Meyerink A, Blasse G. Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and Eu_2O_3 [J]. *Journal of Luminescence*, 1987, 37(1): 9-20.
- [26] Kevorkov A M, Karyagin V F, Munchaev A I. Y_2O_3 Single crystals: Growth, structure, and photoinduced effects [J]. *Crystallography Reports*, 1995, 40(1): 23-26.

(责任编辑:唐志荣)