



$Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的制备及其荧光性能

张永飞, 吴光杰, 康 硕, 喻志奎, 王龙成

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用水热法制备复合基质 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉, 以提升红色荧光粉的发光强度和量子效率。研究不同 x 值对 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉形貌、发光性能与物相结构的影响, 并在最佳的 x 取值下进行 K^+ 离子掺杂制备出不同 K^+ 离子掺杂量的 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}; K^+$ 荧光粉。采用 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜和荧光光谱仪等对样品进行表征。结果表明: 当 x 为 0.6 时, $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光性能最好, 发光强度与 $YBO_3:Eu^{3+}$ 和 $GdBO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉相比分别提高了 39.47% 和 75.77%, 量子效率与 $YBO_3:Eu^{3+}$ 和 $GdBO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉相比分别提高了 60.53% 和 93.11%; 当 K^+ 的掺杂量为 1% 时, $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+}; K^+$ 荧光粉的发光性能最好, 掺杂后发光强度提高了 55.73%, 量子效率提高了 49.83%。该研究表明适量的 K^+ 离子的掺入可以改善 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的光致发光性能。

关键词: $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$; K^+ 掺杂; 发光强度; 量子效率; 荧光粉

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 07-0445-08

Preparation and fluorescence properties of

$Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ phosphors

ZHANG Yongfei, WU Guangjie, KANG Shuo, YU Zhikui, WANG Longcheng

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the luminescent property and quantum efficiency of red phosphors, the author prepared composite matrix $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ phosphors by hydrothermal method. The effects of different x values on the morphology, luminescent property and phase structure of $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ phosphors were studied. Based on the best x value, different numbers of K^+ ions were doped to prepare $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}; K^+$ phosphors. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray fluorescence (XRF) spectrometry, etc. The results showed that when x was 0.6, $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ phosphors had the best luminescent property. Compared with $YBO_3:Eu^{3+}$ and $GdBO_3:Eu^{3+}$ phosphors, the luminescent property increased by 39.47% and 75.77%, respectively. Compared with $YBO_3:Eu^{3+}$ and $GdBO_3:Eu^{3+}$ phosphors, the quantum efficiency grew by 60.53% and 93.11%, respectively. When the doping content of K^+ was 1%, $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+}; K^+$ phosphors had the best luminescent property. After doping, the luminescent property increased by 55.73% and the quantum efficiency increased by 49.83%. The results show that the doping of an appropriate number of K^+ ions can improve the photoluminescence performance of $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ phosphors.

Key words: $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$; K^+ doping; luminescent property; quantum efficiency; phosphors

0 引言

稀土硼酸盐荧光粉具备较好的稳定性以及良好的发光性能,其在高清晰度投影电视、无汞荧光灯、等离子平板显示(PDP)等众多产品中得到了广泛应用^[1-2]。硼酸盐中的 B-O 有多种配位方式,这使得硼酸盐可以被不同光源激发,且硼酸盐结构稳定,因而非常适合做基质材料^[3-4]。

由于 Eu^{3+} f-f 跃迁受外层电子影响较小,容易被外界能量激发,所以 Eu^{3+} 经常被用做荧光粉的激活剂。以硼酸盐为基质、 Eu^{3+} 为激活剂,可以合成发光性能稳定的荧光粉^[5-7]。红色荧光粉中 YBO_3 : Eu^{3+} 和 GdBO_3 : Eu^{3+} 是最常用的硼酸盐基质荧光粉。因为单基质的荧光粉发光性能不太理想,所以复合基质荧光粉的研究备受关注^[8]。此外,研究者们还通过在基质材料中引入非稀土金属离子作为敏化剂对荧光粉进行改性,从而改善其发光性能^[9]。

目前常用的制备荧光粉的方法有溶胶-凝胶法^[10-11]、喷雾热解法^[12]、高温固相法^[13]以及水热合成法^[14-16]等,其中水热法具有操作简单、合成温度低、反应条件可控、所制备样品分散性好等优势。龚旺达^[17]采用水热法制备出了白光 LED 用的高效发光性能的 $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$: Eu^{3+} ($\text{R}=\text{La}, \text{Gd}$ 和 Y) 荧光粉。李群等^[18]采用水热法制备出了发光性能良好的复合基质 $\text{Gd}_x\text{Y}_{(2-x)}\text{O}_3$: Eu^{3+} 荧光粉,并进行金属离子(K^+ 、 Li^+ 和 Mg^{2+})掺杂,发现适量的掺杂后其发光性能都得到了一定的改善。Liao 等^[19]采用水热法制备出了非稀土金属离子 Li^+ 掺杂的 Y_2O_3 : Eu^{3+} 荧光粉,与未掺杂前相比,荧光粉的结晶度和发光强度都得到了提高。张雪^[20]采用水热法制备出了 YBO_3 : Eu^{3+} : M^{n+} 荧光粉,并研究了金属离子 M^{n+} (Al^{3+} 、 Li^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+})对 YBO_3 : Eu^{3+} : M^{n+} 荧光粉发光性能的影响,其中当 K^+ 离子的掺杂量为 5% 时, YBO_3 : Eu^{3+} 荧光粉的发光性能得到了明显的提高。由此可见,金属阳离子的掺杂可以改善荧光粉的光致发光性能。

本文采用水热法,在 200 °C 的条件下制备出 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} 荧光粉,通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜和荧光光谱仪等表征方法对该荧光粉的量子效率、物相组成、表面形貌特征、发光强度进行分析,从而找到具有最佳光致发光性能的 x 取值。在最佳 x 取值的基础上进行非稀土金属离子 K^+ 掺杂,探究 K^+ 掺杂量对 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} : K^+ 荧光粉光致发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂

硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津科密欧化学试剂有限公司),氨水(国药集团化学试剂有限公司),硝酸钆($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津科密欧化学试剂有限公司),硼酸(H_3BO_3 , 国药集团化学试剂有限公司),硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津科密欧化学试剂有限公司),硝酸钾(KNO_3 , 天津科密欧化学试剂有限公司),实验所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

本文采用水热法制备 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} 荧光粉。本课题组张雪^[20]采用水热法制备出了 YBO_3 : Eu^{3+} 荧光粉并得出当 Y^{3+} : Eu^{3+} 为 20:1 时其发光强度最高;马非凡^[21]采用水热法制备出了 GdBO_3 : Eu^{3+} 荧光粉并得出当 Gd^{3+} : Eu^{3+} 为 20:1 时其发光强度最高。基于本课题组之前相关研究所得结果,本文以 Y^{3+} : Eu^{3+} 和 Gd^{3+} : Eu^{3+} 最佳掺杂比例为 20:1 进行复合基质 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} 荧光粉的制备。

将浓度为 0.2 mol/L 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液添加体积固定为 1.5 mL,然后将浓度均为 0.2 mol/L 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液按照不同 x ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$) 值所对应的体积比进行均匀混合,再加入与混合溶液等体积的 H_3BO_3 溶液。然后进行搅拌,搅拌的同时进行 pH 调节,用氨水调节 pH 值为 9.0,继续搅拌 30 min。之后将溶液转移到水热反应釜中,填充体积为 80%,加盖拧紧使反应釜保持良好的密封性。将密封好的水热反应釜转移到恒温箱中在 200 °C 下反应 12 h,之后自然降温至室温。接着将所得产物离心分离,用去离子水洗涤沉淀 5~6 次,65 °C 下干燥 24 h,即可得到 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} 荧光粉。对制备好的 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} 荧光粉进行发光强度的测试,找出最佳的 Y^{3+} 与 Gd 掺杂比例。

以最佳的 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 掺杂比进行 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} : K^+ 荧光粉的制备。使 K^+ 的掺杂量与总的稀土阳离子的量之比(即 $\text{K}^+ / (\text{Y}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$) 分别为 0、1%、3%、5%、7%、9%。重复第一步的实验操作流程制备出非稀土金属离子掺杂的 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3$: Eu^{3+} : K^+ 荧光粉。

1.3 测试与表征

采用美国 ARL 公司生产的 XTRA 型 X 射线

衍射仪来分析样品的物相结构(测试条件为: $\lambda = 0.154\text{ nm}$,扫描速度为 $5\text{ }(^{\circ})/\text{min}$);采用场发射扫描电镜(日立 S-4800 型)来观察分析样品的表面特征;采用荧光光谱仪(FluoroMax-4 型)对样品的量子效率与发射光谱进行测试。

2 结果与讨论

2.1 复合基质 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的性能分析

2.1.1 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的物相结构分析

不同 x 取值时 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的 XRD 曲线如图 1 所示。从图 1 中可以看出,不同 Y^{3+} 与 Gd^{3+} 摩尔比制备的复合基质 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉与单基质的 $YBO_3:Eu^{3+}$ 和 $GdBO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉 XRD 图谱基本保持一致,谱图中均没有多余的杂峰出现,并且(100)晶面所对应的衍射峰峰型尖锐,这说明制备出的 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉结晶好且为纯相。由于 $GdBO_3$ 与 YBO_3 属于同一空间群都归属到六方晶系具有相同的晶体结构^[22-24],所以复合基质 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉晶体具有六方结构。XRD 谱图中最强的衍射峰所对应的晶面属于(100)晶面。其他晶面所对应的衍射峰相对较弱分别是(002)、(102)、(110)、(104)、(112)、(200)、(202)等晶面。当 Y^{3+} 与 Gd^{3+} 的摩尔比为 6:4(即 $x=0.6$)时,(100)晶面所对应的衍射峰最高且峰型尖锐。由此说明,当 $x=0.6$ 时, $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的结晶性能最好。

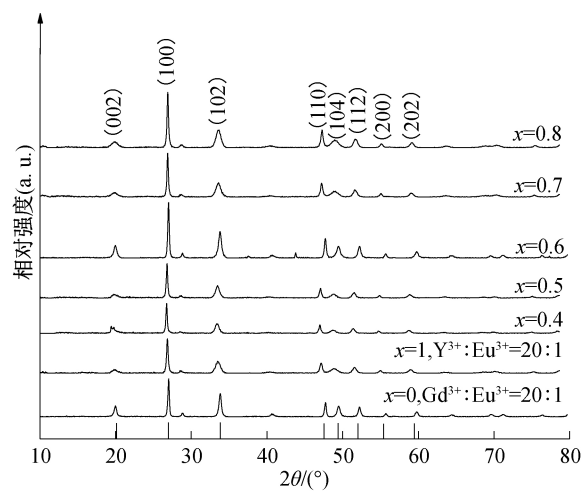


图 1 不同 x 取值时 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱

2.1.2 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的表面形貌分析

荧光粉的表面形貌、晶粒尺寸大小也会对其荧光性能产生影响^[25]。荧光粉的 SEM 测试结果如图 2 所示。从图 2 中可以发现,不同 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 比例的 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉均为球状颗粒。随着 Y^{3+} 掺杂量的增加, $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的直径和表面形貌都有所变化。当 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 摩尔比为 1:9 和 3:7 时,球状颗粒物的直径大小不均匀,有一些片状颗粒附着在表面上,还伴有一些由片状构成的无规则的颗粒;当 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 摩尔比为 5:5 时,球状颗粒物的直径大小均匀,但球状颗粒表面不光滑有一些小的碎片,并且颗粒分散性不好;当 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 摩尔比为 6:4 时,球体直径大小均匀约

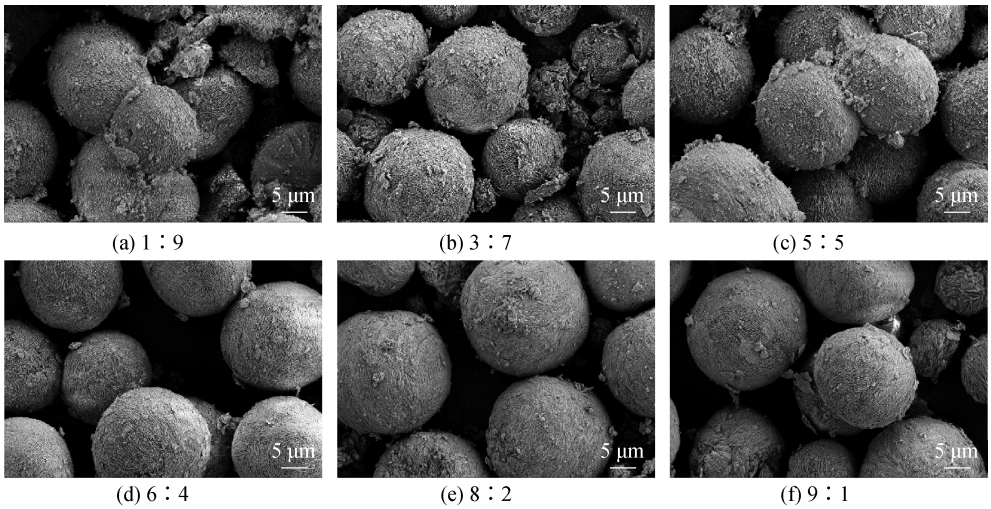


图 2 不同 Y^{3+} 与 Gd^{3+} 摩尔比下 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图像

为 20 μm 左右,球体表面比较光洁,片状结构堆积比较紧密球形结构比较饱满规整;当 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 摩尔比为 8:2 时,球体直径大小均匀,球体的表面一些凹陷和碎片;当 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 摩尔比为 9:1 时,球体直径大小不一,球体表面不光洁有细小的裂纹,并且有一些小的半球颗粒。结合前述的 XRD 图谱可知, Y^{3+} 和 Gd^{3+} 的比例对 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的晶体结构没有影响,只是对晶体最终的形貌产生了影响。

2.1.3 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的荧光性能分析

图 3(a) 是不同 x 取值下(即 Y^{3+} 与 Gd^{3+} 不同摩尔比), $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在激发波长为 393 nm 时的发射光谱图,从中可以看出有三个主要发射峰,三个发射峰都是 Eu^{3+} 的特征发射峰,并且随着 x 取值的不同三个主峰的位置和形状并没有发生改变,只是峰的强度发生了变化。三个主峰分别位于 589 nm 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁,此时 Eu^{3+} 处于反演对称中心格位上;另外两个发射峰位于红光区的 607 nm 和 623 nm 处,发生的是 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁此时 Eu^{3+} 处于非反演对称中心格位上。从发射光谱图中还可以看出当 x 取值为 0.6 时(即 $\text{Y}^{3+}:\text{Gd}^{3+}=6:4$), $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射峰强度达到最大值,并且发光强度比单基质的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉有了明显的提高。图 3(b) 是不同 x 取值下 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度图,图中可以看出 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度随着 x 取值的不断增大呈现出先增大后减小的趋势,当 x 的值为 0.6 时 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度达到了最大值,与单基质的 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x=0$) 荧光粉相比发光强度提高了 75.77%,与单基质的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x=1$) 荧光粉相比发光强度提高了 39.47%。

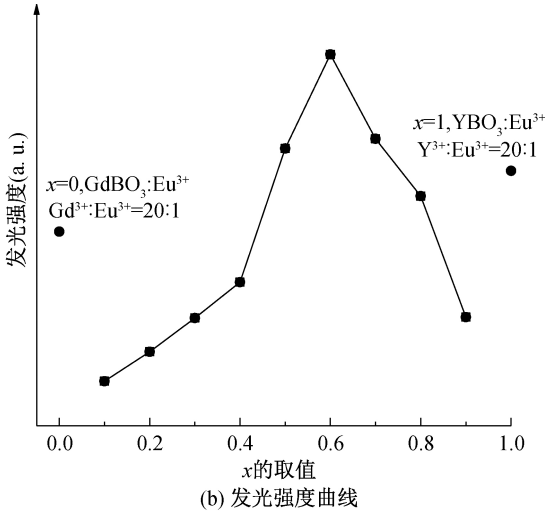
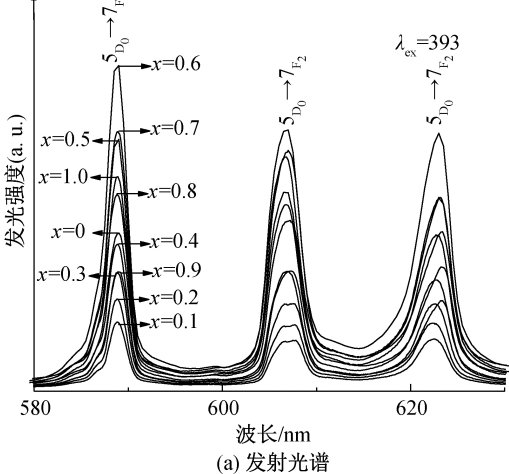


图 3 不同 Y^{3+} 与 Gd^{3+} 摩尔比下 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱和发光强度曲线

除了发光强度之外,量子效率也是研究样品光致发光特性的一个重要的指标。量子效率是指发光材料在一定波长入射光的激发下,发射光子数与吸收光子数的比值^[26]。图 4 是不同 x 取值时 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉所对应的量子效率图。从图 4 中可以看出, $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的量子效率随着 x 取值的不断增大呈现出先增大后减小的趋势,当 x 的值为 0.6 时 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的量子效率最大,与单基质的 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x=0$) 和 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x=1$) 荧光粉相比量子效率分别提高了 93.11% 和 60.53%。这与发光强度相吻合且两者是正相关的关系。结合图 3 和图 4,可以得出稀土基质离子 Y^{3+} 和 Gd^{3+} 的掺杂比例为 6:4(即 $x=0.6$) 时所制备的 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉光致发光性能最好。因此在 Y^{3+} 与

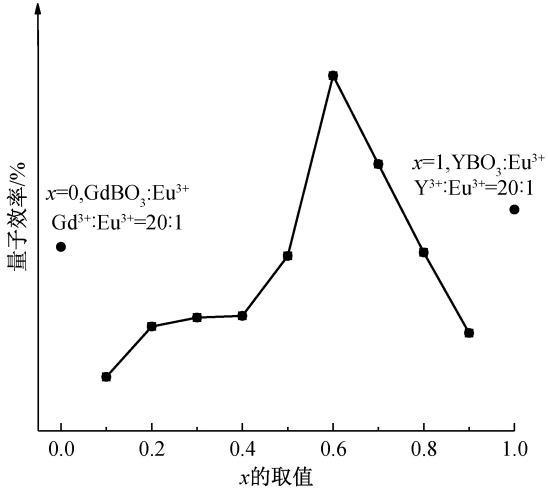


图 4 不同 x 取值下 $\text{Y}_x\text{Gd}_{(1-x)}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的量子效率变化曲线

Gd^{3+} 摩尔比为 6:4 时掺入不同含量的非稀土金属离子 K^+ , 制备出 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉, 进一步研究 K^+ 掺杂量对 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉发光性能的影响。

2.2 K^+ 离子掺杂 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的性能研究

2.2.1 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的结构分析

图 5 是 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的 XRD 测试结果。不同 K^+ 离子掺杂量的 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉所对应的 XRD 谱图与未掺杂前相比, 衍射峰的位置和形状均为发生变化, 并且没有多余的杂峰出现, 这说明 K^+ 离子的掺杂并未改变晶体结构, 仍为六方晶系, 且晶体发育良好没有杂质生成。当 K^+ 的掺杂量为 1% 时, (100) 晶面所对应的衍射峰高度均明显高于其他掺杂量且峰型尖锐。这说明少量 K^+ 的掺杂, 促进了 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+}$ 晶粒的形核, 提高了 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的结晶性能, 而过量的 K^+ 离子则不利于晶体生长。 K^+ 离子半径为 133 pm, Y^{3+} 离子半径为 90 pm 在固定晶格中掺杂半径不同的 K^+ 会引起一定的晶格畸变, 促进 Eu^{3+} 跃迁, 从而提高荧光粉的发光性能^[27]。

2.2.2 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的形貌分析

表面形貌是影响 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的发光性能的重要因素, $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的 SEM 图像如图 6 所示, $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的表面形貌主要为由片状构成的球形颗粒物。当 K^+ 离子掺杂量为 1% 时, 球体颗粒

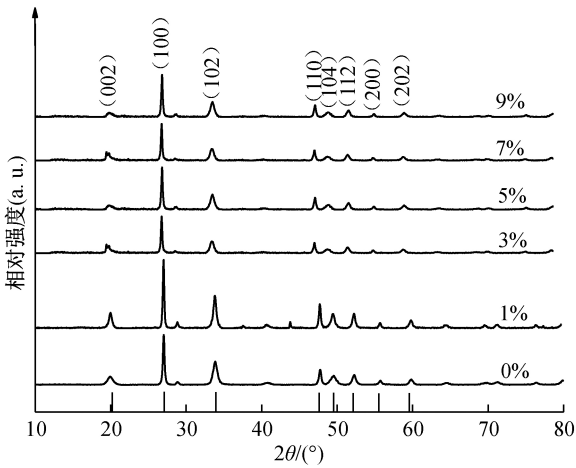


图 5 不同 K^+ 离子掺杂量时 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的 XRD 图谱

饱满粒径均匀直径约为 18 μm 左右, 球体表面光洁, 次级层片分明且层片之间间隙小堆积紧密, 球体比较规整分散性好; 当 K^+ 离子掺杂量为 3% 时, 球体直径略微变小且大小不均, 次级层片变厚, 层片之间间隙变大堆积密度不好; 当 K^+ 离子掺杂量为 5% 时, 球体直径变小约为 8 μm 左右, 次级层片比较厚, 有很多未成球的不规则的颗粒物, 球体的规整性不好; 当 K^+ 离子掺杂量为 7% 和 9% 时, 形貌变为大的片状结构堆积而成的花簇状球形颗粒, 次级层片较厚且层片之间间隙较大, 堆积比较松散; 当 K^+ 离子掺杂量为 9% 时有些球体出现了坍塌。结合前述的 XRD 图谱可知, K^+ 的掺杂没有改变 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的晶体结构, 只是对晶体最终的形貌产生了影响。

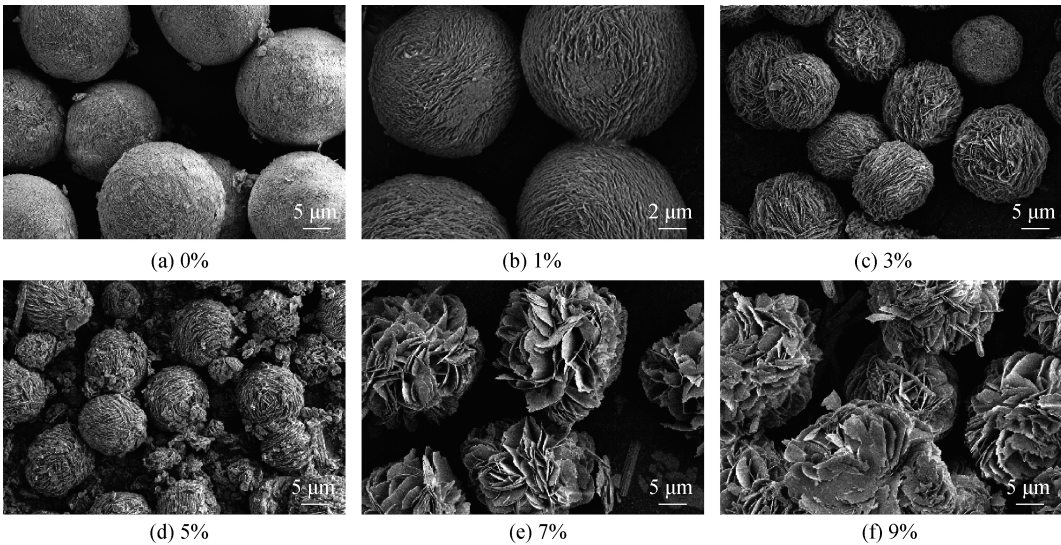


图 6 不同 K^+ 离子掺杂量时 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+};K^+$ 荧光粉的 SEM 图像

2.2.3 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的荧光光谱分析

图 7 为不同 K^{+} 离子掺杂量下 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的发射谱图和发光强度图。图 7(a) 是样品在激发波长为 393 nm 时的发射光谱图,其中可以看出有三个主要发射峰,三个主峰均为 Eu^{3+} 的特征发射峰,并且无论 K^{+} 的掺杂含量为多少,发射峰的形状和位置均与未掺杂前 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射峰相同,只是发射峰的强度有所不同。当 K^{+} 的掺杂量为 1% 时, $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的三个发射峰发强度比其他掺杂量下明显提高了很多。图 7(b) 是不同 K^{+} 掺杂量下样品所对应的发光强度图,其中可以看出随着 K^{+} 的掺杂含量的增多 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的发光强度是不断降低的, K^{+} 的掺杂量在 1% 和 3% 时发光强

度都高于未掺杂前, K^{+} 的掺杂量在 1% 时发光强度最高此时发光强度比未掺杂前提高了 55.73%。发射光谱和发光强度的分析结果表明:少量的 K^{+} 离子掺入可以增强发光效果,随着 K^{+} 掺杂浓度的升高使得这种增强效果降低。从能量的角度来说,当少量 K^{+} 掺入时 Eu^{3+} 吸收而来的能量能够高效的传递出去并放射出相应波长的光。此时,发射速率大于能量的传递速率。因此,在两者速率未达到平衡时还能允许 K^{+} 的继续掺入^[28],而当掺入量达到平衡的临界点时传递速率大于发射速率,造成了荧光强度的下降, K^{+} 的猝灭浓度即为此时的临界点。这种浓度猝灭与掺入金属离子的种类、半径、电负性以及基质的结构都有很大的关系^[29-30]。

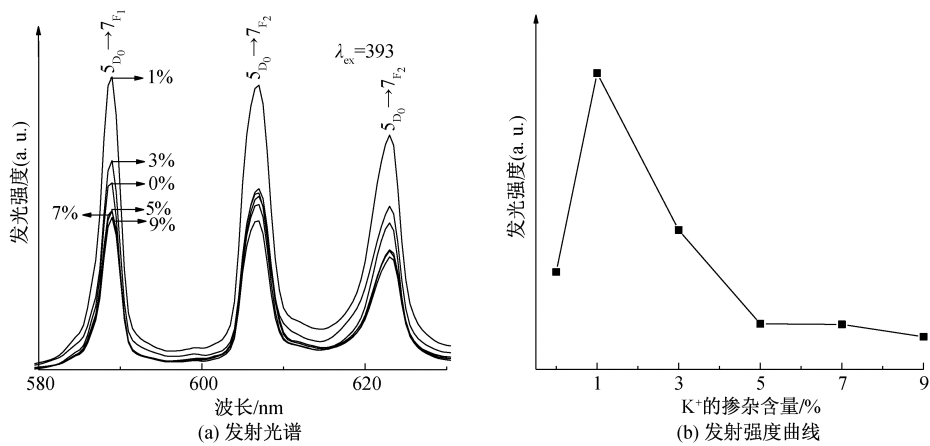


图 7 不同 K^{+} 离子掺杂量时 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的发射光谱图像和发射强度变化曲线

图 8 是不同 K^{+} 离子掺杂量下 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的量子效率图。从图 8 中可以看出随着 K^{+} 的掺杂含量的增多 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的量子效率是不断降低的,但是当 K^{+} 的掺杂量在 1% 和 3% 时其量子效率都高于未掺杂前,这与前面发光强度分析得出的结果相吻合。当 K^{+} 的掺杂量为 1% 时样品的量子效率最高,与未掺杂前相比提高了 49.83%;当 K^{+} 的掺杂量为 3% 时,与未掺杂前相比样品的量子效率提高了 10.85%。结合前面的 XRD 谱图和 SEM 图像结果可知,在 K^{+} 离子的掺杂过程中样品中没有新的物相生成,当 K^{+} 离子掺杂量为 1% 时,球体颗粒饱满粒径均匀,球体表面光洁,次级层片分明且层片之间间隙小堆积紧密,球体比较规整分散性好,其他掺杂浓度下球体直径略微变小且大小不均,次级层片变厚,层片之间间隙变大堆积密度不好;当 K^{+} 离子掺杂量为 9% 时有些球体出现了坍塌,可能是由于 K^{+} 进入基质

晶格中,对晶体的生长产生了影响。颗粒的结晶和尺寸不好会引起一些缺陷从而影响发光强度。饱满光洁的球体可以减少表面缺陷的出现,大的晶粒尺寸还可以提高光学跃迁的震荡强度^[31],故而使得 K^{+} 掺杂量为 1% 时样品的荧光性能最好。

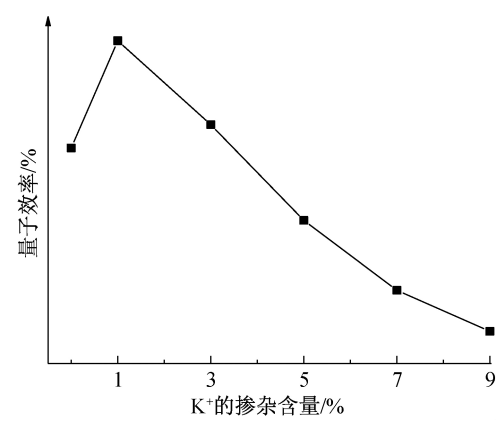


图 8 不同 K^{+} 离子掺杂量下 $\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+};\text{K}^{+}$ 荧光粉的量子效率变化曲线

3 结 论

本文主要采用水热合成法制备了复合基质的 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉,在最佳的 $Y^{3+}:Gd^{3+}$ 摩尔比下进行了金属离子 K^+ 掺杂,研究了金属离子 K^+ 掺杂量对 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉量子效率和光强度和量子效率的影响,得出如下结论如下:

a) 当 $Y^{3+}:Gd^{3+}$ 的摩尔比为 6:4 时(即 $x=0.6$),复合基质 $Y_xGd_{(1-x)}BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉具有最高的发光强度和量子效率值。与单基质的 $GdBO_3:Eu^{3+}$ ($x=0$)和 $YBO_3:Eu^{3+}$ ($x=1$) 荧光粉相比,发光强度分别提高了 75.77%和 39.47%,量子效率分别提高了 93.11%和 60.53%。

b) 在最佳的 $Y^{3+}:Gd^{3+}$ (6:4) 摩尔比下进行了金属离子 K^+ 的掺杂。随着 K^+ 离子掺杂量的增加 $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+}:K^+$ 荧光粉的发光强度与荧光粉的量子效率都表现出了相反的趋势均在逐步降低。当 K^+ 离子掺杂量为 1% 时, $Y_{0.6}Gd_{0.4}BO_3:Eu^{3+}:K^+$ 荧光粉的光致发光性能最好,发光强度与未掺杂前相比提高了 55.73%,量子效率则提高了 49.83%。

参考文献:

[1] 吴亚茹, 曹兴忠, 李玉晓, 等. 稀土铕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.

[2] Koparkar K A, Bajaj N S, Omanwar S K. Effect of partially replacement of Gd^{3+} ions on fluorescence properties of $YBO_3:Eu^{3+}$ phosphor synthesized via precipitation method[J]. Optical Materials, 2015, 39: 74-80.

[3] 杨智,任敏.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.

[4] Becker P. Borate materials in nonlinear optics [J]. Advanced Materials, 1998, 10(13): 979-992.

[5] Dubey V, Kaur J, Agrawal S, et al. Effect of Eu^{3+} concentration on photoluminescence and thermoluminescence behavior of $YBO_3:Eu^{3+}$ phosphor[J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 67: 156-171.

[6] Kim D S, Lee R Y. Synthesis and photoluminescence properties of $(Y, Gd)BO_3:Eu$ phosphor prepared by ultrasonic spray[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(19): 4777-4782.

[7] Priya R, Pandey O P, Dhoble S J. Review on the synthesis, structural and photo-physical properties of Gd_2O_3 phosphors for various luminescent applications

[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 135: 106663.

[8] 李群, 张文军, 张永飞, 等. $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的制备及其荧光性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2020, 43(3): 315-321.

[9] 廖苑滨. 碱土元素与铕共掺杂钒酸铋发光材料的制备及性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014: 12-33.

[10] 郑贤火. 非稀土金属离子掺杂对氧化钪粉末荧光性能的影响[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016: 22-48.

[11] 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.

[12] Jung K Y, Lee D Y, Kang Y C, et al. Size-dependent luminescent properties of hollow and dense $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ blue phosphor particles prepared by spray pyrolysis[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2004, 21(5): 1072-1080.

[13] Leow T Q, Liu H, Hussin R, et al. Effects of Eu^{3+} and Dy^{3+} doping or co-doping on optical and structural properties of $BaB_2Si_2O_8$ phosphor for white LED applications[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(1): 21-29.

[14] 王楠, 罗岚, 郭锐, 等. 新型 $Gd_2SiO_5:RE$ 荧光粉的制备和发光性能[J]. 发光学报, 2019, 40(1): 9-16.

[15] Byrappa K, Yoshimura M. Hydrothermal Technology-Principles and Applications [M]. Handbook of Hydrothermal Technology. Amsterdam: Elsevier, 2001: 30-52.

[16] Yoshimura M. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(4): 796-802.

[17] 龚旺达. 白光 LED 用掺铕钨酸盐红色荧光粉的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2011: 10-33.

[18] 李群. $Gd_xY_{(2-x)}O_3:Eu^{3+}$ 发光材料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020: 10-51.

[19] Liao N, Shi L Y, Jia H, et al. Study of the effect of Li^+ concentration on the photoluminescence properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors [J]. Inorganic Materials, 2010, 46(12): 1325-1329.

[20] 张雪. 稀土掺杂硼酸盐荧光粉末的制备及改性研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015: 16-65.

[21] 马非凡. 基于硼酸钪掺杂稀土发光材料的制备与改性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 40-62.

[22] Byeon S H, Ko M G, Park J C, et al. Low-temperature crystallization and highly enhanced photoluminescence of $Gd_{2-x}Y_xO_3:Eu^{3+}$ by Li doping [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(2): 603-608.

[23] Buijs M, Meyerink A, Blasse G. Energy transfer between Eu^{3+} ions in a lattice with two different crystallographic sites: $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ and Eu_2O_3 [J]. Journal

of Luminescence, 1987, 37(1): 9-20.

[24] 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.

[25] Koo H Y, Ko D R, Lee S H, et al. Fine size (Y, Gd) BO_3 : Eu phosphor powders prepared from precursor powders with hollow shape and large size[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 503(1): 260-265.

[26] Wang L C, Zhang W J, Li Q, et al. The effect of M (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) ions on the quantum efficiency of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. Optik, 2020, 207: 163787.

[27] 杨明珠. 稀土掺杂钇氧化物的发光性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 14-15.

[28] 马非凡, 郑贤火, 廖世才, 等. 钾离子对 $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 发光性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2017, 37(4): 506-511.

[29] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 25-35.

[30] 卢亚军, 王宏志, 李耀刚, 等. Eu^{2+} 、 Dy^{3+} 、 Li^+ 共掺杂 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 荧光粉的发光性能[J]. 无机材料学报, 2012, 27(10): 1195-1198.

[31] 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.

(责任编辑:刘国金)