

掺杂 Li^+ 对荧光粉 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响

缪翔, 曾红春, 杨静静, 王龙成, 金达莱

(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 Li^+ 掺杂的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。通过掺入不同量的 Li^+ 研究其对荧光粉 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的物相结构、微观形貌及光致发光特性的影响。用 X 射线衍射(XRD), 场发射扫描电镜(FESEM), 荧光分光光度计及 X 射线能量色散谱仪(EDS)等手段表征材料性能。结果表明: Li^+ 掺杂能够提高荧光粉 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度, 最大能提高近 20%。发光增强与 Li^+ 掺杂量的多少有关, 同时也可能与 Li^+ 改变 YBO_3 晶体场环境有一定关系。

关键词: $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$; 水热法; Li^+ 掺杂; 光致发光

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A

0 引言

近年来, 随着光电技术的进一步发展, 超大屏幕等离子平板显示器(PDP)受到人们的极大关注, 其对荧光粉的发光性能提出了更高的要求。而稀土硼酸盐由于具有稳定的物理化学性质, 相对较低的合成温度及优良的发光性能成为近几年发光材料的研究热点。 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是一种高效的红色荧光材料, 其在真空紫外(VUV)波段激发光谱有一个 140~170 nm 的激发峰^[1], 与荧光粉在 PDP 中所受的激发波长较为匹配, 使得其发光效率优于传统的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉^[2], 但是其发光强度仍不够理想, 尤其在晶粒尺寸较小的情况下其发光强度的衰减也很快^[3-5]。众所周知, 荧光粉的晶粒尺寸越小对 PDP 的空间分辨率提高越有利。因此提高小晶粒尺寸的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度是改善其性能的一个重要方面。Xu Huibing 等^[6]用固相反应法合成了 Li^+ 掺杂的 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉, Li^+ 显著促进了荧光粉的发光效率。Sang Hoon Shin 等^[7]也用固相反应法合成出掺有 Li^+ 的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 发现其发光效率相对于未掺杂的荧光粉显著提高, 并对其发光效率增强的原因进行了深入的研究。Sun Lingdong 等^[8]采用了燃烧法制

备出 Li^+ 掺杂的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的纳米颗粒, 同样也发现掺杂后的发光效率显著提高。到目前为止, 使用水热法合成 Li^+ 掺杂 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉还鲜有报道。

制备稀土硼酸盐的方法主要有固相反应法^[6-7], 溶胶凝胶法^[9], 喷雾热解法^[10], 燃烧法^[8, 11]及水热法^[12]等。其中水热法具有反应条件温和, 反应温度低, 产物晶体缺陷不明显, 体系稳定等优点。因此本实验采用水热法制备掺杂锂离子的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 通过研究锂离子掺杂量的多少、产物的形貌特征及物相结构来探讨掺杂 Li^+ 对荧光粉 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性能的影响。

1 实验部分

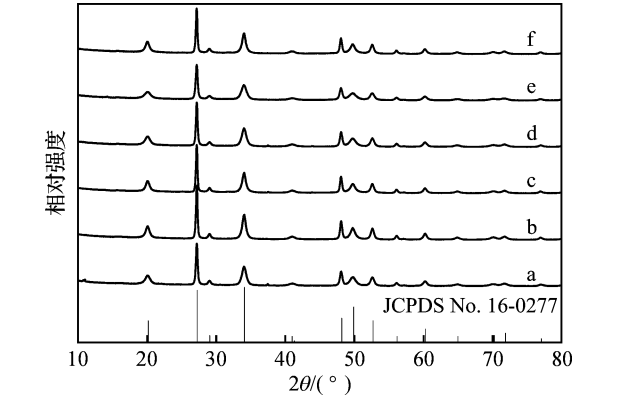
本实验初始原料为 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (山东鱼台清达精细化工厂, 分析纯), 硼酸(太仓美达试剂有限公司, 分析纯)和 LiNO_3 (上海山海工学团实验二厂, 分析纯)。分别配置成溶液, 将 Y, Eu 和 B 按化学计量比 19 : 1 : 20 混合后再将 LiNO_3 按 $\text{Li}/(\text{Y} + \text{Eu})$ 摩尔比分别为 0, 1%, 3%, 5%, 7%, 9% 剂量混合进溶液, 用氨水调节体系的 pH 值约为 9。将混合好的溶液转入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 在 200℃ 水热的条件下保温 12 h。反应结束后, 等反应釜冷却至室温, 将反

应所得产物离心并用蒸馏水洗涤 3 次,放入 80℃烘箱内烘干 6 h 即得最终产物。6 种样品依次编号为 a,b,c,d,e,f。

本实验采用 D8 Discover Series 2 型 X 射线衍射仪(铜靶的 K_α 线,λ=0.154 05 nm,电压 40 kV,电流 40 mA)来测试荧光粉 Li_xY_{1.90}Eu_{0.10}BO₃ 的物相结构,其微观形貌用日立的 S-4800 场发射扫描电镜进行观察,采用 F-4600 荧光分光光度计测定样品 PL 光谱,激发波长为 240 nm,氙灯功率为 150 W。

2 结果与讨论

XRD 的测试结果如图 1 所示, Li_xY_{1.90}Eu_{0.10}BO₃ 的 XRD 谱图与标准 JCPDS 卡号 16-0277 相吻合,为六方结构 YBO₃,其晶格常数为 a=b=0.322 8 nm, c=0.881 0 nm。谱图上没有多余的峰,亦即没有新的物相生成,应认为掺杂离子是以进入 YBO₃ 晶体之中的形式存在。



Li/(Y+Eu)摩尔比:a, 0, b, 1%, c, 3%, d, 5%, e, 7%, f, 9%
图 1 Li_xY_{1.90}Eu_{0.10}BO₃ 的 XRD 谱图

对实验样品 b 进行能谱(EDS)测试,结果如图 2 所示,样品中存在 Y、Eu、O 等元素,如表 1 所示。表 1 可知, Eu 与 Y 原子比约为 1 : 15,与实验添加量大致相符,可认为 Eu³⁺ 确已掺入 YBO₃ 晶体之中。因此同样可认为在其余样品中 Eu³⁺ 均已掺入 YBO₃ 晶体之中。

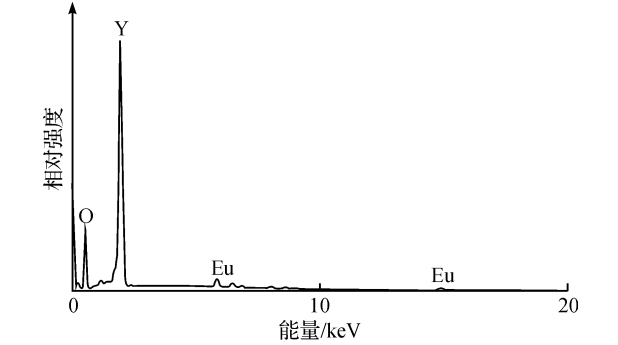


图 2 样品 b 的 EDS 谱图
表 1 样品 b 的 EDS 测试结果表

元素	质量/%	原子/%
O	37.76	77.88
Y	55.81	20.72
Eu	6.43	1.40
总计	100.00	100.00

采用 SEM 观察了荧光粉 Li_xY_{1.90}Eu_{0.10}BO₃ 的形貌,结果如图 3 所示。图 3 可见,所制得的荧光粉的主要形貌特征是颗粒,都是由片层结构叠加而成的球形颗粒,锂离子的掺杂浓度对球形颗粒的大小、片层结构的厚薄及球形颗粒的均匀程度都有显著的影响。样品(b)、(d)和(e)颗粒大小比较均匀,片层厚度较薄,其中样品(b)的颗粒尺寸较大,约为参照样(a)的两倍,(d)和(e)与参照样(a)的颗粒尺寸大

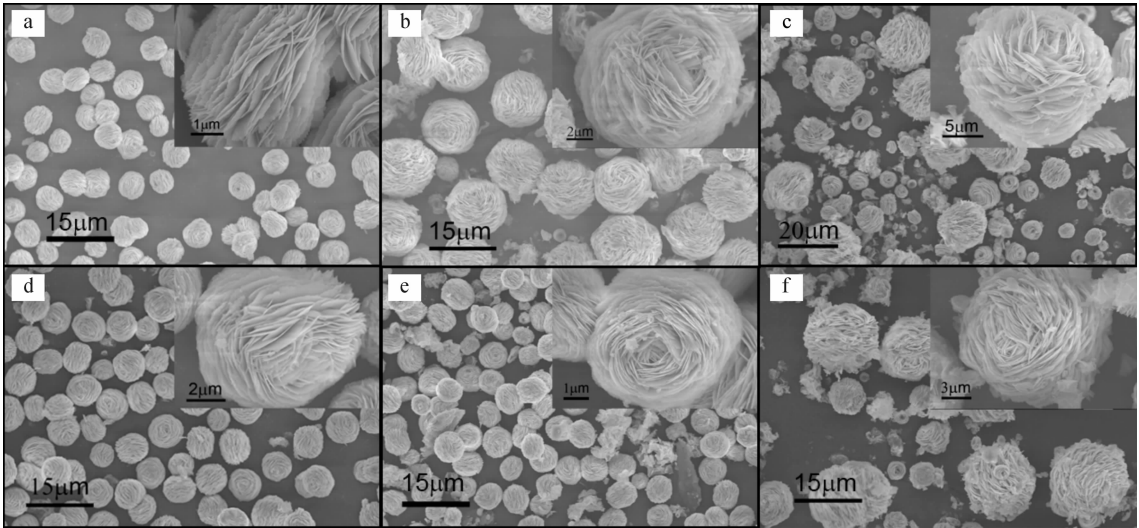


图 3 荧光粉 Li_xY_{1.90}Eu_{0.10}BO₃ 的电镜照片

小相仿。样品(b)的颗粒较大的原因应归结 Li^+ 掺杂的影响,少量的 Li^+ 促使产物结晶性能提高,粒径增大。样品(c)和(f)球形颗粒不均匀,大至十几微米,小至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下。结合图 1 的 XRD 谱图,认为样品 c、e、f 中, Li^+ 离子以进入 YBO_3 晶体之中的形式存在,由此可能改变原来的 YBO_3 晶体场环境从而影响 YBO_3 晶体结晶和生长,继而使产物的最终形貌大小不一,均一性较差。

图 4 为荧光粉 $\text{Li}_x\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{BO}_3$ 的荧光发射光谱,激发波长为 240 nm ,发射光谱的谱图类型是典型的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的三峰形式,包括 595 nm 左右的最强峰($^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ 磁偶跃迁)和位于红光区的 612 nm 左右和 626 nm 左右的两个次强峰($^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ 电偶跃迁)^[2]。

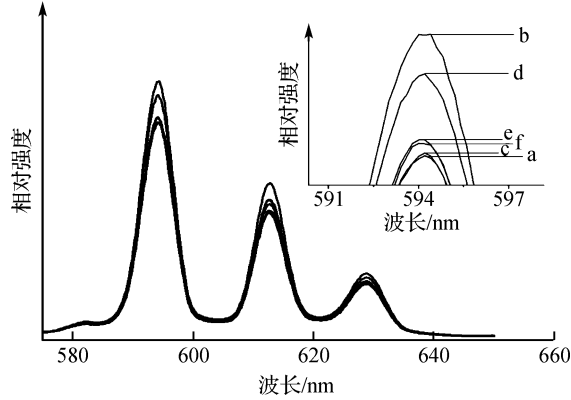


图 4 紫外激发($\lambda_{\text{ex}}=240\text{ nm}$)下的荧光粉 $\text{Li}_x\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{BO}_3$ 的荧光发射光谱

如表 2 所示,以 a 为参照样,样品 b、c、d、e、f 的荧光强度都强于参照样,说明掺杂锂离子能够提高荧光粉 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光效率。其中以掺杂 1% 的锂离子荧光粉的发光强度最高,相对于参照样增强了 $(191.3-160.7)/160.7=19.03\%$,掺杂 5% 的次之。其相对发光强度顺序为 $b>d>e>f>c>a$ 。根据 XRD 和 SEM 结果,掺杂 1% 的 Li^+ 的 b 的

表 2 各样品荧光相对强度最大值的对比

样品编号	a	b	c	d	e	f
荧光相对强度最大值	160.7	191.3	161.4	181.3	164.7	163.8

颗粒大而且比较均匀,其原因应归结于少量的 Li^+ 对 YBO_3 晶体生长的促进作用。据文献报道,晶粒尺寸的增大有利于降低晶粒表面态的荧光猝灭^[13],同时还可提高光学跃迁的震荡强度^[14],故而使得 b 的发光强度增强最明显。相比较而言,样品 c、d、e、f 掺杂了较多量的 Li^+ ,但是从 XRD 测试结果来看并没有新的物相的生成,因此应认为掺杂的 Li^+ 已经进入了 YBO_3 晶体之中,从而改变了 YBO_3 的晶体

场环境。这种晶体场环境的改变促进了发光体系的能量传递,使得掺杂 Li^+ 后的样品发射光谱的相对发光强度得到提高。而晶体场的改变程度强烈依赖于 Li^+ 掺杂量的多少,因此掺杂量的不同其发射光谱的相对发光强度也不同。掺杂 3% 的 Li^+ 的样品 c 明显的由于晶体场环境的改变使得其形貌极不均一,致使其发光强度要弱于样品 d、e、f。另外, Li^+ 的掺杂增强了 B-O 键对紫外光的吸收,促进了 Eu^{3+} 对所吸收的能量的传递^[6],对发光强度也有一定增强作用。

3 结 论

利用水热法制备出结晶性能优良的 Li^+ 掺杂的六方结构 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。锂离子的掺杂可以提高 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度,最大可提高近 20%。其中以掺杂 1% 的锂离子荧光粉的发光增强最为明显,掺杂 5% 的次之。根据 XRD 物相分析结果,和 SEM 观察产物形貌规律,推测 Li^+ 离子在掺杂过程中,并没有形成新的物相而是以进入 YBO_3 晶体晶格的形式存在,少量的 1% 的 Li^+ 掺杂显著促进了 YBO_3 晶体颗粒的生长从而降低了表面态的荧光猝灭,同时还提高光学跃迁的震荡强度,故而使得掺杂 1% 的发光强度最强。随着 Li^+ 的掺杂量的增大, Li^+ 显著影响了 YBO_3 晶体的晶体场环境。这种影响一方面改变 YBO_3 晶体继续生长的环境使得其最终形貌产生变化;另一方面也增强了荧光粉 $\text{Y}_{1.90}\text{Eu}_{0.10}\text{BO}_3$ 的荧光强度。此种掺杂 Li^+ 的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉有望在实际生产中得到应用。

参考文献:

[1] 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.

[2] 何 玲. 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, 2000.

[3] Byeon S H, Ko M G, Park J C, et al. Low temperature cryst alliz at ion and highly enhanced phot oluminescence of $\text{Gd}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ by Li doping[J]. Chem Mater, 2002, 14: 603-607.

[4] Qi Z M, Shi C S, Zhang W W, et al. Local structure and luminescence of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 2857-2860.

[5] Ray S, Pramanik P, Singha A, et al. Optical properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. J Appl Phys, 2005, 97: 4312-4316.

- [6] Xu Huibing, Zhuang Weidong, Wen Xiaofan, et al. Effect of Li^+ ions doping on structure and luminescence of $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}^{3+}$ [J]. J Rare Earths, 2010, 28: 701-704.
- [7] Sang Hoon Shin, Jong Hyuk Kang, Duk Young Jeon, et al. Enhancement of cathodoluminescence intensities of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphors by incorporation of Li ions[J]. Journal of Luminescence, 2005, 114: 275-280.
- [8] Sun Lingdong, Qian Cheng, Liao Chunsheng, et al. Luminescent properties of Li^+ doped nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [J]. Solid State Communications, 2001, 119: 393-396.
- [9] Boyer D, Bertrand-Chadeyron G, Mahiou R, et al. Christophe caperaa and jean-claude cousseins synthesis dependent luminescence efficiency in Eu^{3+} doped polycrystalline YBO_3 [J]. J Mater Chem, 1999, 9: 211-214.
- [10] Kim D S, Lee R Y. Synthesis and photoluminescence properties of $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ phosphor prepared by ultrasonic spray [J]. J Mater Sci, 2000, 35: 4777-4782.
- [11] 刘冰洁, 顾 牡, 刘小林, 等. Li^+ , Zn^{2+} 共掺杂对 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 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.
- [12] Jiang X C, Sun L D, Feng W, et al. Acetate-mediated growth of drumlike $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ crystals [J]. Cryst Growth Des, 2004, 4: 517-520.
- [13] 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]. Phys Rev, 1999, B60: R14012-14017.
- [14] Mishra K C, Berkowitz J K, Johnson K H, et al. Electronic structure and optical properties of europium activated yttrium oxide phosphor [J]. Phys Rev, 1992, B45: 10902-10906.

Effect of Li^+ Ions Doping on Structure and Luminescence of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

MIAO Xiang, ZENG Hong-chun, YANG Jing-jing, WANG Long-cheng, JIN Da-lai

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

Abstract: In this paper, Li^+ ions doped $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor is prepared by a hydrothermal method. Doping concentration of Li^+ ions is studied for its influence on the photoluminescence property of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$. The composition, microstructure and photoluminescence of the phosphors are investigated by X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and photoluminescence (PL), respectively. The results show that Li^+ doping can improve the PL emission of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor, maximum to around 20%. The enhanced luminescence property may be attributed to the amount of Li^+ and the change of the YBO_3 crystal field.

Key words: $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$; hydrothermal; Li^+ doping; photoluminescence

(责任编辑: 张祖尧)