

K⁺掺杂对Y₂O₃:Eu³⁺粉末发光强度与量子效率的影响

郑贤火,马非凡,王龙成

(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

摘 要:采用水热法制备Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉。首先,制备不同配比的Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉,确定Eu³⁺的最佳掺杂比例,在此基础上引入不同掺杂量的K⁺,研究K⁺对Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉性能的影响。用X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、荧光光谱仪(PL)等测试手段来表征荧光粉的物相结构、微观形貌及荧光性能。结果表明:K⁺的最佳掺杂比是n(Y³⁺):n(Eu³⁺):n(K⁺)为25:1:1,其发光强度比未掺杂K⁺之前提高了19.1%,量子效率比未掺杂K⁺之前提高了27.1%。

关键词:Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉;水热法;K⁺掺杂;荧光性能

中图分类号: O611.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)05-0691-05 **引用页码:** 090205

0 引言

由于独特的电子层结构,稀土材料在光学、电学及磁学等方面都表现出了独特的性能,尤其在光学领域具有其他元素所不具备的光谱特性,因此,稀土发光材料的研究成为了这几年研究的热点。稀土发光材料^[1-2](包括稀土掺杂的发光材料)广泛地应用于照明设备、显示设备、医学研究等方面。其中,照明设备和显示设备是稀土发光材料最主要的两个应用领域。

在众多稀土发光材料中,Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉由于其较强的发光强度和较高的量子效率而吸引了多数人的目光。其制备方法有很多种,其中最常见、应用最多的有溶胶-凝胶法、燃烧法^[3]、沉淀法、高温固相法^[4-5]、热分解法和水热法^[6-8]等。为了提高Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉的发光性能,研究人员开始向Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉中掺杂金属离子。例如,Liao等^[9]采用水热法制备出了Li⁺掺杂的Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉,结果发现掺杂了Li⁺的Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉其荧光性能大幅提高,且结晶度也有所提高。司伟

等^[10]采用超声波法制备出了Ca²⁺掺杂的Y₂O₃:Eu³⁺纳米荧光粉,结果发现其发光性能显著优于未掺Ca²⁺的Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉。近年来,通过掺杂金属离子来增强荧光材料发光性能的研究已被广泛报道,掺杂效果的好坏主要取决于掺杂离子的种类以及掺杂量。

本文采用水热法制备Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉,首先制备不同配比的Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉,确定Y³⁺与Eu³⁺的最佳掺杂比例,在此基础上引入不同掺杂量的K⁺,研究K⁺对Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉发光性能的影响。

1 实验

1.1 实验药品

六水合硝酸钇(分析纯,山东鱼台清达精细化工厂)、六水合硝酸铕(分析纯,山东鱼台清达精细化工厂)、硝酸钾(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、氢氧化钠(分析纯,杭州萧山化学试剂厂)。

1.2 样品制备

首先,采用水热法制备Y₂O₃:Eu³⁺粉末,探究Y³⁺与Eu³⁺的最佳掺杂比例。配制浓度均为0.1

mol/L 的硝酸钇与硝酸铕溶液,配制浓度为 1 mol/L 氢氧化钠溶液。按照 $Y(NO_3)_3$ 与 $Eu(NO_3)_3$ 摩尔比 40 : 1、35 : 1、30 : 1、25 : 1、20 : 1、15 : 1、10 : 1、5 : 1 配制溶液(量取的 $Eu(NO_3)_3$ 溶液体积均为 1 mL)。根据不同溶液中 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的含量加入 NaOH 溶液滴定使之形成悬浊液,搅拌 15 min 后转移到水热反应釜中,滴加去离子水至填充度约为 85%(水热釜体积为 100 mL),拧紧密封;将水热反应釜放入马弗炉中,在 200 °C 下反应 12 h 后冷却至室温;将产物离心、水洗、过滤 3 次;将所得粉末烘干后放入管式炉中,在大气气氛下进行热处理,3 h 升温到 800 °C,在 800 °C 条件下热处理 2 h 后冷却至室温。测试制备好的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉末样品的发光性能,发光性能最好的样品所对应的配比就是 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的最佳掺杂比例。

按 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的最佳掺杂比例配制 $Y(NO_3)_3$ 与 $Eu(NO_3)_3$ 的混合溶液(量取的 $Eu(NO_3)_3$ 溶液体积均为 1 mL),在其他实验条件不变的基础上加入不同量的 KNO_3 溶液(浓度为 0.1 mol/L),依次量取的体积为 0、0.1、0.5、1、5、10、15 mL,再分别加入 7.8 mL 的 NaOH 溶液,重复前文制备步骤,制备得到 7 个样品。

记 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的摩尔比为 M ,加入的 KNO_3 溶液的体积为 H 。对制得的荧光粉样品进行编号,如表 1 所示。

表 1 加入的 KNO_3 溶液体积与对应的编号

KNO_3 溶液体积 H/mL	编号
0	1
0.1	2
0.5	3
1	4
5	5
10	6
15	7

1.3 样品表征

使用 HORIBA 公司生产的 FluoroMax-4 型荧光光谱仪(PL)测量荧光粉粉末的发光强度和量子效率;使用 ARL-XTRA 型 X 射线衍射仪(X 光源为 $Cu-K\alpha$ 射线($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)),扫描 2θ 范围为 $10 \sim 70^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 对制备的荧光粉粉末进行物相结构分析;使用日立 S-4800 场发射扫描电镜测试观察荧光粉粉末的形貌特征。通过比较不同配比 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉的发光强度和量子效率,确定 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的最佳掺杂比例;通过比较 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉样品 XRD 图谱和 $Y_2O_3:Eu^{3+}:K^+$ 荧光粉样品 XRD 图谱的差异,分析引入 K^+ 是否对荧光粉结晶性

能和物相结构造成的影响;通过观察、比较发光性能最好样品和其他样品表面形貌的差异,以此来了解掺杂不同量 K^+ 对荧光粉表面形貌造成的差异。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能和物相结构

图 1 为 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Y_2O_3:Eu^{3+}:K^+$ 荧光粉的 XRD 图谱对比。不同 Eu^{3+} 掺杂比例的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉粉末样品的 XRD 图谱基本上是一致的。样品的主要衍射峰根据标准卡片(JCPDS NO. 16-0277)进行标注,如图 1 所示,样品的特征衍射峰细而尖,所有的特征衍射峰都能归属到立方晶相 Y_2O_3 的特征衍射峰,且无其他明显的杂峰,说明水热法制备的粉末为立方结构^[11],并具有良好的结晶性能。两者 XRD 图谱衍射峰位置相同,说明 K^+ 的掺杂并未改变 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的物相结构。

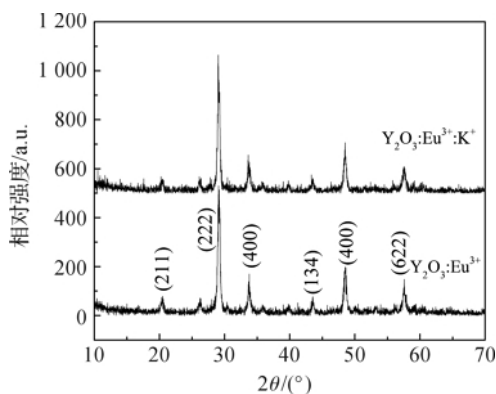
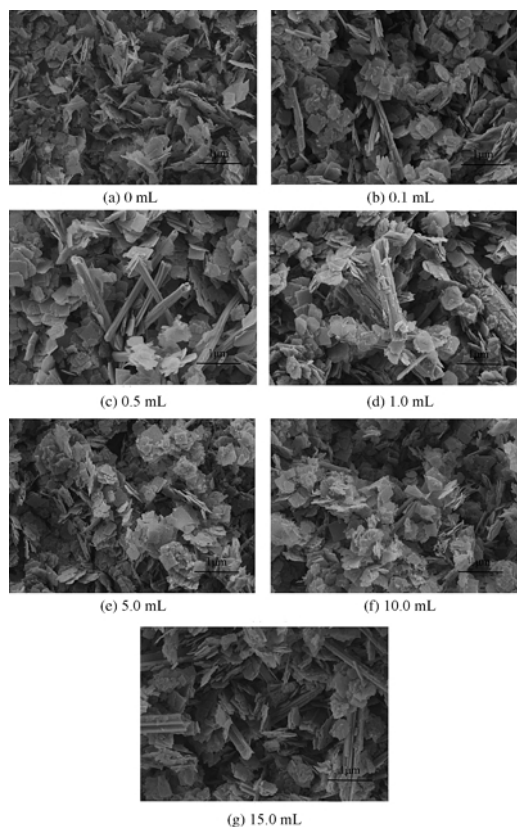
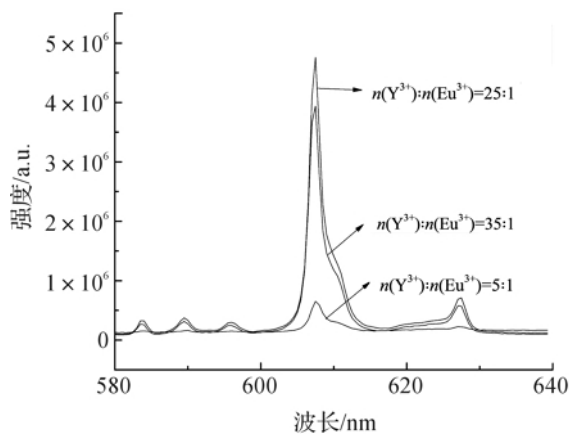


图 1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉和 $Y_2O_3:Eu^{3+}:K^+$ 荧光粉的 XRD 图谱对比

2.2 微观形貌

使用场发射扫描电镜(FE-SEM)来观察荧光粉样品的微观形貌。不同 Eu^{3+} 掺杂比例的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉粉末的微观形貌均为片状形貌,图 2(a)为 $M=25$ 的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉 FE-SEM 照片,这些片状粒子大小不一,没出现团聚现象。

随着 K^+ 的掺入, $Y_2O_3:Eu^{3+}:K^+$ 荧光粉粉末的微观形貌发生改变。如图 2 所示,当 K^+ 的掺杂量为 0.1 mL 时,粉末出现少量针状形貌;当 K^+ 的掺杂量为 0.5 mL 时,粉末的针状形貌明显增多;当 K^+ 的掺杂量为 1 mL 时,荧光粉针状形貌不仅增多了,针状的长度和宽度也明显增加;当 K^+ 的掺杂量大于 1 mL 后,荧光粉粉末又呈现为片状形貌,且颗粒出现了严重的团聚现象。针状形貌具有良好的结晶性能,而且针状形貌相比片状形貌更有利于吸收能量,所以针状形貌有利于提升荧光粉的发光性能。

图 2 不同量 K⁺ 掺杂荧光粉的 FE-SEM 照片(a) 不同掺杂比例的Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉发射光谱

2.3 发光性能

不同 Y³⁺ 与 Eu³⁺ 掺杂比例的 Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉,具有相同的发射峰位置,但强度不同。如图 3(a) 所示,Y³⁺ 与 Eu³⁺ 掺杂比例分别为 5 : 1、25 : 1 与 35 : 1 的样品,强度最高的发射峰均在 607.5 nm 处,对应的是⁵D₀—⁷F₂ 能级跃迁。在 Y₂O₃:Eu³⁺ 晶体中 Eu³⁺ 和 Y³⁺ 一样也可以占据 C₂ 和 S₆ 两种格位,不过只有位于反对称中心的 C₂ 格位上的 Eu³⁺ 发射属于允许电偶极子跃迁^[12-13],产生高效的、颜色纯正的红色发射,也就是 607.5 nm 处的⁵D₀—⁷F₂ 能级跃迁。

如图 3(b) 所示,Y³⁺ 与 Eu³⁺ 的摩尔比(M)对 Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉发光强度起着决定性作用。从图 3(b)可以直观的看出,随着 Eu³⁺ 含量的增加,荧光粉的发光强度先缓慢增强,达到最高值后,发光强度随 Eu³⁺ 含量增加迅速下降。在 Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉中,在 Eu³⁺ (激活剂)浓度较低时,Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉发光强度随着 Eu³⁺ 的增加而增加;当 Eu³⁺ 浓度超过临界值时,因为 Eu³⁺ 浓度淬灭^[14] 的原因,将导致 Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉发光强度直线下降。图 3(b) 中,当 M=25 时,也就是 Y³⁺ 与 Eu³⁺ 的摩尔比为 25 : 1 时,其发光强度处于曲线的顶点,达到最大值。

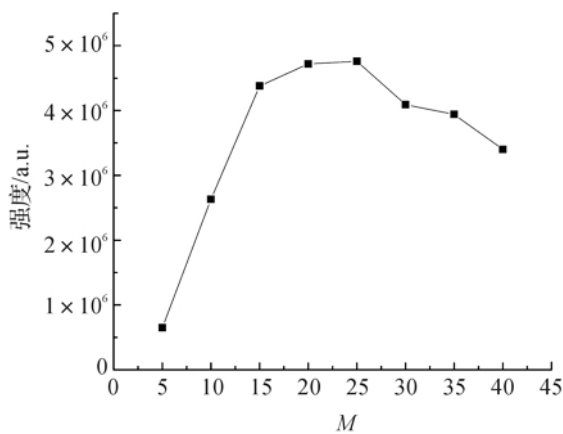
(b) 不同掺杂比例的Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉样品在⁵D₀—⁷F₂ 能级跃迁处发光强度

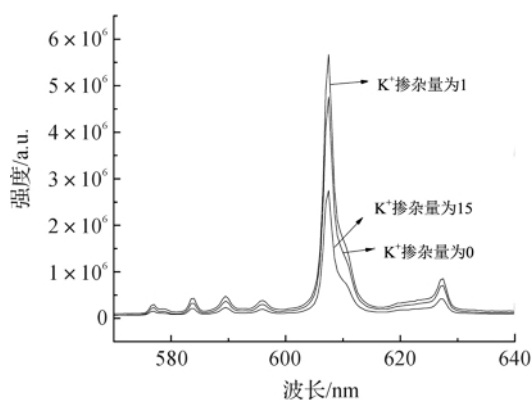
图 3 发射光谱和发光强度图谱

另外一个表征荧光粉发光性能很重要的参数是量子效率。量子效率测试结果如图 4 所示,当 M 由 5 增大到 40,量子效率整体上是随 M 的增加先增大后减小的。当 M=25 时,荧光粉的量子效率达到最大值。再根据前文发光强度的分析,当 M=25 时,荧光粉的发光强度和量子效率均达到最大值,故

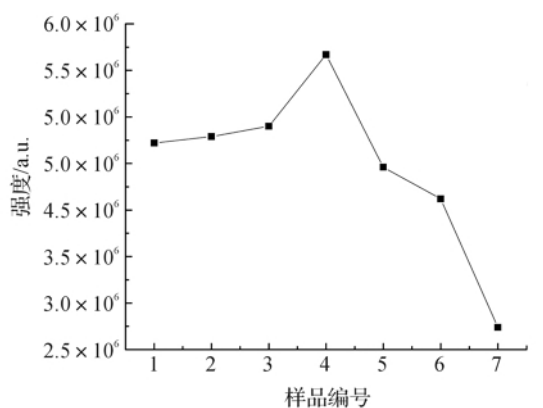
Y³⁺ 与 Eu³⁺ 的最佳掺杂比例是 25 : 1。在最佳掺杂比的基础上,引入不同量的 K⁺,看对荧光粉的发光性能是否有进一步的提升。

选择三个有代表性的样品(分别是未掺杂 K⁺ 的 Y₂O₃:Eu³⁺ 荧光粉、掺杂 K⁺ 之后发光强度最强的 Y₂O₃:Eu³⁺ : K⁺ 荧光粉和发光强度最弱的

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{K}^+$ 荧光粉), 将其发射光谱绘于同一个图上, 如图 5(a) 所示, 其光谱的类型和主要发射峰的位置与典型的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发射光谱十分类似。图 5(b) 中, 2、3、4 号样品的发光强度均比 1 号样品强, 其中 4 号样品的发光强度是最强的。图 6 中, 2、3、4、5 号样品的量子效率都比 1 号样品高, 其中量子效率最高的也是 4 号样品。4 号样品的发光强度比未掺杂 K^+ 的参照样提高了 19.1%, 量子效率比未掺杂 K^+ 的参照样提高了 27.1%。故 $\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{K}^+$ 的摩尔比为 25:1:1 是 K^+ 的最佳掺杂比。



(a) 不同量 K^+ 掺杂的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{K}^+$ 荧光粉发射光谱



(b) 不同编号样品在 $4\text{F}_7/5\text{D}_0-7\text{F}_3$ 能级跃迁处发光强度

图 5 不同 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}:\text{K}^+$ 粉末发光强度

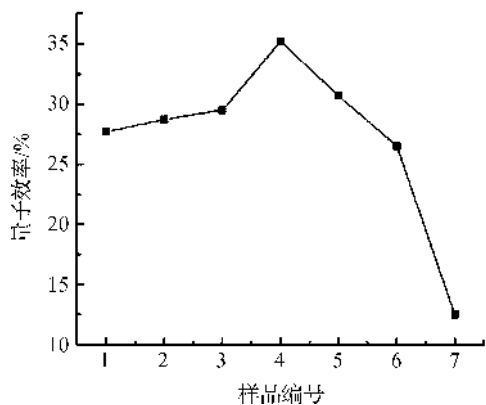


图 6 不同编号样品量子效率对比

3 结论

a) 实验采用水热法制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉有良好的结晶性能和发光性能。掺杂适量的 K^+ 能够进一步提高荧光粉的发光强度和量子效率。

b) Y^{3+} 与 Eu^{3+} 的最佳配比是 25:1, 在 Y^{3+} 与 Eu^{3+} 最佳配比的基础上掺杂 K^+ , 当 $\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{K}^+$ 的摩尔比为 25:1:1 时, 发光性能是最好的, 其发光强度比未掺杂 K^+ 之前提高了 19.1%, 量子效

率比未掺杂 K^+ 之前提高了 27.1%, 所以 K^+ 的最佳掺杂比是 $\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{K}^+$ 的摩尔比为 25:1:1。

c) K^+ 的掺杂比例小于最佳掺杂比, 发光性能的增强效果不明显; K^+ 的掺杂比例大于最佳掺杂比, 荧光粉粉末出现团聚现象, 反而降低发光性能。

参考文献:

- [1] 谢国亚, 张友. 稀土发光材料的发光机理及其应用[J]. 压电与声光, 2012, 34(1): 110-113.
- [2] 刘荣辉, 黄小卫, 何华强, 等. 稀土发光材料技术和市场现状及展望[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(3): 265-270.
- [3] 邓科文. $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的燃烧合成研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2012: 10-43.
- [4] 董婷婷. 白光 LED 用稀土荧光粉体的制备及发光性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014: 23-59.
- [5] 李云青. 稀土离子掺杂 CaWO_4 荧光粉的近红外量子剪裁研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015: 13-29.
- [6] 刘晓璐, 刘华鼎, 石春山. 稀土发光材料的合成发法[J]. 合成化学, 2005, 13(3): 216-218.
- [7] CUI C E, JIANG G W, HUANG P, et al. Synthesis

- and characterization of Y₂O₃:Eu³⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ nanotubes via hydrothermal method [J]. Journal of Luminescence, 2014, 145(1): 665-668.
- [8] 宋洁, 徐晓, 张娜, 等. 水热法合成 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺, Dy³⁺ 长余辉发光材料及性能研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(1): 82-87.
- [9] LIAO N, SHI L Y, JIA H, et al. Study of the effect of Li⁺ concentration on the photoluminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors[J]. Inorganic Materials, 2010, 46(12): 1325-1329.
- [10] 司伟, 姜姐, 高宏, 等. Ca²⁺、La³⁺ 掺杂纳米 Y₂O₃:Eu³⁺ 的超声波制备及光致发光性能[J]. 稀土, 2008, 29(5): 24-29.
- [11] HIRATA G A, MCKITTRICK J. Physical properties of Y₂O₃:Eu³⁺ luminescent films grown by MOCVD and laser ablation[J]. Applied Surface Science, 1997, 114(1): 509-514.
- [12] MISBRA 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 Condensed Matter, 1992, 45(19): 10902-10906.
- [13] JONES S L, KUMAR D, SINGH R K, et al. Luminescence of pulsed laser deposited Eu doped yttrium oxide films[J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(3): 404-406.
- [14] 史凌云. 稀土掺杂氧化物荧光粉末的水热制备及荧光性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011: 15-33.

Effect of K⁺ Doping on Luminescent Intensity and Quantum Efficiency of Y₂O₃:Eu³⁺ Powder

ZHENG Xianhuo, MA Fei fan, WANG Longcheng

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

Abstract: In this paper, Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor was prepared by hydrothermal method. First of all, different ratio of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor was synthesized and the optimal doping ratio of Eu³⁺ was confirmed. And on the basis, different dosage of K⁺ was doped into Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor, and the effects of K⁺ on properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor were studied. XRD, FE-SEM and PL were used to characterize phase structure, microstructure and luminescent properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor. The results indicate that the best doping ratio of K⁺ is $n(Y^{3+}) : n(Eu^{3+}) : n(K^{+}) = 25 : 1 : 1$. The luminescent intensity increases by 19.1% and the quantum efficiency increases by 27.1% than Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor without K⁺ doping.

Key words: Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor; hydrothermal method; K⁺ doping; luminescent properties

(责任编辑: 许惠儿)