浙江理工大学学报(自然科学版),第 35 卷,第 5 期,2016 年 9 月 Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences) Vol. 35, No. 5, Sept. 2016

DOI:10.3969/j.issn.1673-3851.2016.09.012

# Li<sup>+</sup>对 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 荧光粉发光性能的影响

# 廖世才,马非凡,王广发,王龙成

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要: 通过水热法,按照不同的  $Gd^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 浓度配比制备  $Gd_2\,O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉,在  $800^{\circ}$ C 热处理后,通过荧光光谱测试发现  $Gd^{3+}$ 与  $Eu^{3+}$ 浓度比为 20:1 时候发光性能最优。在此基础上,研究了掺杂  $Li^+$  离子对  $Gd_2\,O_3$ :  $Eu^{3+}$  的结晶性能、晶粒形貌和发光特性的影响。以 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、发射光谱等手段表征材料性能。 XRD 测试结果表明: 所得产物是立方晶系,扫描电镜分析产物主要有长片状和短片状两种形貌,短片状形貌  $Gd_2\,O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的荧光强度更高。  $Li^+$  的掺入能提高  $Gd_2\,O_3$ :  $Eu^{3+}$  量子效率、增强  $Gd_2\,O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光强度、缩短光衰减时间。

关键词:共掺;荧光强度;浓度淬灭;量子效率

中图分类号: O63 文献标志码: A 文章编号: 1673-3851 (2016) 05-0702-06 引用页码: 090101

# 0 引 言

稀土氧化物本身发射峰窄,色度纯,因此稀土氧 化物发光材料在 X 射线发光和阴极发光领,高清晰 度投影电视 (HDPTV)和平板显示等领域的应用广 泛[1-2]。氧化钆本身具有独特的电子结构,具有多样 性的电子能级和谱线,是一种性能优秀的光学材料, 同时具有耐高温耐腐蚀的性能,机械强度高,化学性 能稳定,禁带宽度 E<sub>g</sub> 大,可实现高浓度的稀土离子 掺杂[3-4]。Eu3+f-f 跃迁受外场影响较小,以氧化钆 为基质,Eu3+作为激发剂[5-7],可以合成所需的发光 性能稳定的荧光粉。Eu3+单掺到氧化钆中发光性 能不是特别理想,可以通过掺杂如 Li+离子等进行 电荷补偿后改善发光性能,缪翔等[8]通过水热法合 成 YBO3:Eu3+的荧光粉,其发光强度相对于传统的 红色荧光粉有了较大提高, Dhananjaya 等[9]采用低 温溶液燃烧法合成掺杂 Li+的 Gd2O3: Eu3+的荧光 粉,其发射波长在 612 nm, 其发光强度得到很大提 高。但是对于水热法合成的掺杂  $Li^+$  的  $Gd_2O_3$ : Eu3+的荧光粉研究报道较少。

常见的荧光粉末材料一般采用高温固相法、溶胶凝胶法、沉淀法等方法合成[10-11],高温固相法是将反应温度在 1100~1500 °C,易造成颗粒团聚,因此要得到适中的粒度就必须进行研磨,但这样会造成发光亮度的降低。溶胶凝胶法则需要对反应的工艺进行严格控制,对反应环境有较高要求。沉淀法在合成的时候粒度难以控制容易积聚,雾热解法发光强度较高但不适合大规模的工业生产。相对其他反应方法,水热法反应条件温和,合成温度低,产物粒度和形貌可控。本文采用水热法合成 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>以及相关的掺杂样品。

## 1 实验部分

## 1.1 实验材料及设备

材料:硝酸铕(分析纯,纯度 99.9%,山东鱼台清达精细化工厂);硝酸钆(分析纯,纯度 99.9%,太仓美达试剂有限公司);硝酸锂(分析纯,上海山海工学团实验工厂);氢氧化钠(分析纯,上海山海工学团实验工厂)。

设备:XRD 衍射仪(瑞士 Therm ARL 公司,Cu K<sub>a</sub>线,波长为 1.54 nm,扫描范围 20°~80°,扫描速

收稿日期:2015-11-20

作者简介:廖世才(1987-),男,湖北武汉人,硕士研究生,主要从事稀土材料方面的研究。

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

度 4°/min);FL4600 荧光光谱仪;热场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd);CJJ78-1 磁力搅拌器(上海梅香仪器公司)。

1.2 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> 和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> 掺杂 Li<sup>+</sup> 荧光粉 的制备

# 1.2.1 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>的制备

称取一定  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  和  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  溶 液 配 置 成 0. 2 mol/L 的 溶 液,将  $Gd(NO_3)_3$ 、 $Eu(NO_3)_3$  按照体积比 40:1、35:1、30:1、25:1、20:1、15:1、10:1、5:1 混合,然后滴 人适量的 1 mol/L 的 NaOH 溶液,放在磁力搅拌器上搅拌 3 min,得到絮状沉淀后倒入反应釜,放入马弗炉中在 200 °C 加热 12 h,冷却至室温后然后取出,用无 水乙醇和蒸馏水洗涤,过滤后放入干燥箱干燥,干燥温度设置为 80 °C。干燥完毕后取出倒入反应舟放进马弗炉,在 800 °C 加热 3 h,降温冷却后在室温打开。1、2、2  $Gd_2O_3$ : $Eu^{3+}$  掺杂  $Li^+$  的制备

将  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  和  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $LiNO_3$  按照体积比 20:1:0.5,20:1:1,20:1:5,20:1:10,20:1:15,20:1:20 加入,重复上述 <math>1.2.1 中实验操作,制备掺杂  $Li^+$  的  $Gd_2O_3$ : $Eu^{3+}$  荧光粉。

1.3 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Eu<sup>3+</sup>和 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Eu<sup>3+</sup>掺杂 Li<sup>+</sup>荧光粉 的性能表征

采用 XRD 分析两类样品的结晶性;采用 SEM 分析样品的表面形貌;采用 FL 光谱仪分析两类样品的发光强度、荧光衰减时间,采用 QY-2000 测量样品的量子效率。

# 2 分析与讨论

#### 2.1 晶型分析

 $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉和掺杂  $Li^+$ 的  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的 XRD 测试结果如图 1 和图 2 所示。

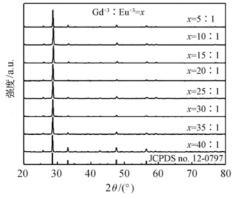


图 1 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:E u<sup>3+</sup>的 XRD 测试结果

图 1 为  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的 XRD 检测结果。 图谱中第一衍射峰对应(222)晶面,第二衍射峰对应(400)晶面,第三衍射峰对应(440)晶面,XRD 的检测结果跟 JCPDS 卡(12-0797 对比发现基本一致,因此可知得到的是立方晶系。当  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}=20$ : 1时,衍射峰强度最大, $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}=25$ : 1次之。XRD 结果表明衍射峰的强度随着  $Eu^{3+}$ 的增加而发生一个先增加,至  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}=20$ : 1 的时候达到最强,然后随着  $Eu^{3+}$ 的继续增大衍射峰强度又降低。

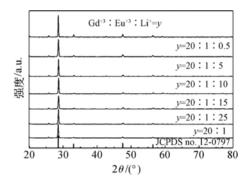


图 2 掺杂 Li<sup>+</sup>的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:E u<sup>3+</sup>的 XRD 测试结果

图 2 是掺杂  $Li^+$ 的  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的 XRD 测试结果。XRD 分析表明所合成的物质中没有  $Li_2O$  杂峰,跟 JCPDS(12-0797)标准卡对比发现基本吻合,表明掺杂  $Li^+$ 后仍为立方晶系,且晶体发育良好。按照不同的掺杂浓度比例发现,当  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}$ :  $Li^+$ =20:1:0.5 时候,衍射峰强度最高, $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}$ :  $Li^+$ =20:1:1次之,随着浓度的继续增大,衍射峰的强度逐渐减小。当  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}$ :  $Li^+$ =20:1:20 时,已经和未掺杂前衍射峰强度接近。说明了  $Li^+$ 的掺入对  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$ 的结晶性能有一定影响。

# 2.2 形态分析

 $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉和掺杂  $Li^+$ 的  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的 SEM 测试结果如图 3 和图 4 所示。 SEM 分析发现,未掺杂  $Li^+$  时候  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉样貌多星窄片状,宽  $0.6\sim1.2~\mu m$ ,长  $30\sim50~\mu m$ 。随着  $Li^+$ 的加入,片状物质的长度逐渐变短  $2\sim5~\mu m$ ,宽度仍为  $1~\mu m$  左右。随着  $Li^+$ 的掺杂量继续增多,片状样品逐渐堆叠在一起形成团聚。  $Li^+$ 的掺杂量越多,团聚现象越明显。 说明未掺杂时候, $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的晶粒是沿着某一方向优先生长,而加入  $Li^+$  之后,由于  $Li^+$ 的助溶剂效果使得  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉晶粒的生长均匀化。

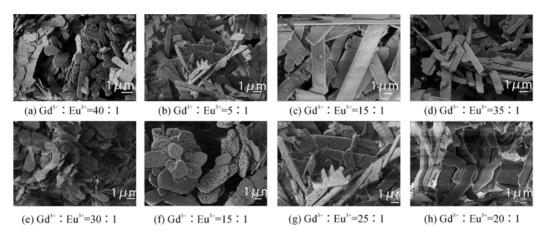


图 3 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 荧光粉 SEM 扫描照片

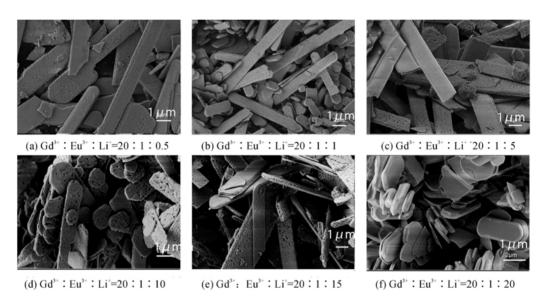


图 4 掺杂 Li<sup>+</sup>的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>的 SEM 扫描照片

## 2.3 荧光光谱分析

 $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉和掺杂了  $Li^+$  的荧光粉的 荧光光谱图如图 5 和图 6 所示。

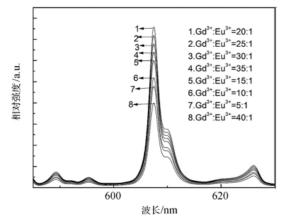


图 5 未掺杂 Li<sup>+</sup>的荧光光谱

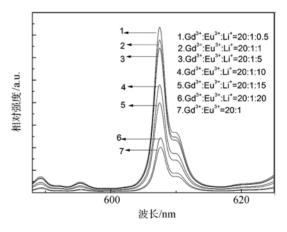


图 6 掺杂 Li<sup>+</sup> 的荧光光谱

在图 5 中,显示的  $Eu^{3+}$  的特征荧光图。最强发射峰对应的 608 nm,也就是发生 $^5D_0-^7F_2$  跃迁所发射的光对应的波长,为重点研究的对象同时还可观

察到位于 579 nm( ${}^5D_0 - {}^7F_0$ )、587 nm、591 nm、597 nm( ${}^5D_0 - {}^7F_1$ )和 628 nm( ${}^5D_0 - {}^7F_4$ )的发射。通过PL图谱测量结果可以发现,荧光光谱的强度随着Eu $^{3+}$ 的掺入而发生变化。当 Gd $^{3+}$ : Eu $^{3}$  = 40:1 时,荧光光谱强度最低,直到 Gd $^{3+}$ : Eu $^{3+}$  = 20:1 时,强度达到最高值,而随着 Eu $^{3+}$ 的继续增大,强度逐渐降低。当 Gd $^{3+}$ : Eu $^{3+}$  = 40:1 时,中荧光强度最弱。

掺杂 Li<sup>+</sup>之后荧光光谱图如图 6 所示,掺杂后显示的仍然是 Eu<sup>3+</sup> 特征峰。相应的发射峰的位置没有发生变化。但是发射峰的强度发生变化。当 Gd<sup>3+</sup>: Eu<sup>3+</sup>: Li<sup>+</sup>=20:1:0.5 时,其发光强度是未掺杂 Li<sup>+</sup>发光强度的 2.5 倍。当 Gd<sup>3+</sup>: Eu<sup>3+</sup>: Li<sup>+</sup>=20:1:1 时候,荧光强度为未掺杂时候的2.3 倍。随着 Li<sup>+</sup>的继续增加,荧光强度的增幅逐渐降低,强度依次为原来的 1.8 倍、1.5 倍、1.3 和 1.1 倍。荧光强度测试的结果说明: Li<sup>+</sup>的掺入能够提高发光强度,且最高为原来的两倍。过多的 Li<sup>+</sup>的掺入使得强度的增幅减弱。

### 2.4 量子效率分析

 $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉和掺杂了  $Li^+$  的  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的量子效率测试结果如图 7 和图 8 所示。

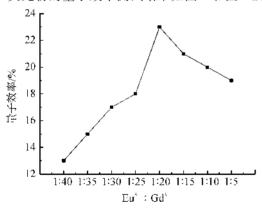


图 7 未掺杂 Li<sup>+</sup>量子效率随着 Eu<sup>3+</sup>: Gd<sup>3+</sup>变化的关系

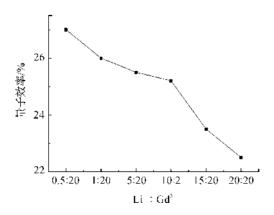


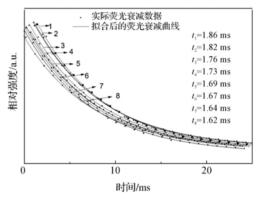
图 8 掺杂 Li<sup>+</sup>量子效率随着 Li<sup>+</sup>: Gd<sup>3+</sup>变化的关系

图 7 反应了  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的量子效率随着  $Eu^{3+}$  变化关系图,随着  $Eu^{3+}$  的含量增大,量子效率逐渐增大,当  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}=20$ : 1 达到最大值,随着  $Eu^{3+}$  的继续增大量子效率降低。随着  $Eu^{3+}$  浓度的继续增加,量子效率依次下降了 1%、2%、3%。

在图 8 中,选取  $Eu^{3+}:Gd^{3+}=1:20$  掺入  $Li^+$  量子效率均有不同幅度增大。最高点为  $Gd^{3+}:Eu^{3+}:Li^+=20:1:0.5$ ,随着  $Li^+$  的掺入量增大,量子效率的增幅减缓。表明掺杂  $Li^+$  可能促使了  $Gd^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Li^+$ 之间有能量转移, $Li^+$ 起到了助溶剂的效果,而当  $Li^+$ 继续增大  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  荧光粉会发生团聚,因而量子效率降低。

#### 2.5 荧光衰减曲线表征

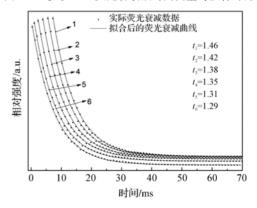
 $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉和掺杂了  $Li^+$  的荧光粉的 荧光衰减测试结果如图 9 和图 10 所示。



$$\begin{split} &1.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}\!=\!40:1;2.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}\!=\!5:1;\\ &3.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}\!=\!15:1;4.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}\!=\!35:1; \end{split}$$

5.  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+} = 30$ : 1;6.  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+} = 15$ : 1; 7.  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+} = 25$ : 1;8.  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+} = 20$ : 1

图 9 Gd<sub>2</sub> O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> 荧光粉衰减时间测量与拟合对比



$$\begin{split} &1.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}:Li^{+}=20:1:20;2.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}:Li^{+}=\\ &20:1:15;3.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}:Li^{+}=20:1:10;\\ &4.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}:Li^{+}=20:1:5;5.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}:Li^{+}=\\ &20:1:1;6.\,Gd^{3+}:Eu^{3+}:Li^{+}=20:1:0.5 \end{split}$$

图 9 是  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉的衰減曲线图。本文测量了 608 nm 发射波长随时间的荧光衰减变化,采用单指数拟合得到了相应的荧光衰减时间。当  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}=40:1$  时,荧光衰减时间为 1. 86 ms,当  $Eu^{3+}$  的含量继续增大,荧光衰减时间逐渐缩短,当  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}=20:1$  时,荧光衰减时间逐渐缩短至最短的 1. 62 ms,随着  $Eu^{3+}$  的再次增大,荧光衰减时间开始增加,当  $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}=5:1$  时,荧光衰减时间为 1. 76 ms,整个过程中荧光衰减经历了先缩短然后增加的变化。说明了  $Eu^{3+}$  的含量与荧光衰减时间的长短之间有某种联系。

为了进一步探索 Li<sup>+</sup>在  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$ 光致发光中所起到的作用,测量了在 393 nm 激发下 608 nm 发射波长的荧光衰减曲线图,采用单指数拟合得到了相应的荧光衰减时间。掺杂前衰减时间随着  $Eu^{3+}$ 的含量不同而变化,范围波动变化为 1. 62~1. 86 ms,掺杂后荧光衰减时间均发生不同幅度缩短,波动范围为 1. 29~1. 46 ms。衰减时间的减少与 Li<sup>+</sup>的助溶剂效果存在一定关联,进一步的研究正在进行中。

### 3 结 论

- a) Li<sup>+</sup>掺入并没有改变晶体的晶系结构,仍为 立方晶系。
- b) 掺杂 Li<sup>+</sup>使 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉的晶貌结构 发生变化。未掺杂 Li<sup>+</sup>时晶体析出呈方片状,随着 Li<sup>+</sup>的掺入量增大,方片状样品长度缩短。继续增 大 Li<sup>+</sup>的掺入量团聚现象明显。
- c) 水热法制备的  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  荧光粉发光强度随着  $Li^+$  掺杂量的变化而变化, $Gd^{3+}$ :  $Eu^{3+}$ :  $Li^+$  为 20:1:0.5 时发光强度达到最大,为未掺杂  $Li^+$  时候  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  发光强度的 2 倍。随着  $Li^+$  的含量继续增加,由于  $Li^+$  引起的晶粒团聚,发光强度相对未掺杂  $Li^+$  时增幅下降。
- d) Gd<sup>3+</sup>: Eu<sup>3+</sup>: Li<sup>+</sup>在20:1:0.5 时候最大,当Li<sup>+</sup>的继续增大量子效率相对未掺杂时增幅降低。

e) 掺杂 Li<sup>+</sup> 比未掺杂 Li<sup>+</sup> 有效缩短 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>荧光衰减时间 0.2~0.6 ms。

## 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]. 郑州大学学报,2015,29(5): 140-145.
- [2] 闫凤巧,肖林久,谢颖,等. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺 Yb<sup>3+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 荧光 粉的制备以及发光性能[J]. 信阳师范学院学报,2015,28(3):385-389.
- [3] 王进贤,车红锐,董相廷.静电纺丝技术制备  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  发光纳米纤维与表征[J]. 光学学报,2012,30(2): 472-475.
- [4] 蒲勇,刘碧桃,朱达川,等. 溶剂热-溶胶凝胶两步法合成 (Y,Gd)(P,V)O<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>,Bi<sup>3+</sup> 荧光粉及其发光研究[J]. 稀有金属材料工程,2015,44(10):2529-2533.
- [5] 周卫新,刘军,刘延雷. Ba<sub>3</sub>Gd(BO)<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的制备及其发光性能的研究[J]. 光源与照明,2015,(1):15-19.
- [6] 桑晓彤,雷明霞,连景宝.  $Gd_2O_2S$ :  $Eu^{3+}$  发光粉的还原法 合成与光致发光[J]. 中国陶瓷,2015,51(4):21-26.
- [7] 陶萍芳, 覃利琴, 庞起. 超声波辅助合成 YOF: Tb 荧光粉 及其荧光性能[J]. 广西大学学报, 2015, 44(2): 40-44
- [8] 缪翔,曾红春,杨静静,等.掺杂 Li<sup>+</sup>对荧光粉 YBO: Eu<sup>3+</sup> 发光性能的影响[J]. 浙江理工大学学报,2012,29(2): 270-273.
- [9] DHANANJAYA N, NAGABHUSHANA H, NAGABHUSHANA B M, et al. Effect of Li +-dopant on photoluminescence of Gd2O3: Eu3 + nanophosphor[J]. Aip Conference, 2011, 1349(1): 1247-1248.
- [10] TAMRAKAR R K, BISEN D P, BRAHME N, et al. Structural and luminescence behavior of  $Gd_2O_3$ :  $Er^{3+}$  phosphor synthesized by solid state reaction method [J]. Optik, 2015, 126:2654 2658.
- [11] TAMRAKAR R K, BISEN D P, UPADHYAY K, et al. Upconversion and colour tunability of  $Gd_2O_3$ :  $Er^{3+}$  phosphor preparedby combustion synthesis method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 655:423-432.

# Effect of Li<sup>+</sup> Doping on the Luminescent Properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>

LIAO Shicai, MA Feifan, WANG Guang fa, WANG Longcheng

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 30018, China)

Abstract:  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  phosphors with different concentration ratio of  $Gd^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  were prepared by hydrothermal method. After heat treatment at  $800^{\circ}C$ ,  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  phosphors with a 20: 1 ratio of  $Gd^{3+}$  to  $Eu^{3+}$  obtained the optimum fluorescence intensity. On this basis, the  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  doped with  $Li^+$  were synthesized by the same method. The effect of  $Li^+$  on the structural, morphological, and luminescent properties were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and PL spectra. XRD results showed that the samples have a cubic structure. SEM analysis showed that there are two main morphologies: long sheet and short sheet, and the fluorescence intensity of  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  phosphors with short sheet is higher. The doping of  $Li^+$  may improve the luminescent intensity and quantum efficiency of  $Gd_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  phosphors and shorten the fluorescence decay time.

Key words: co-doping; fluorescence intensity; concentration quenching; quantum efficiency

(责任编辑: 唐志荣)