

La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺荧光材料的制备及其光致发光性能

李世龙 吕 超 闵 鑫* 房明浩 黄朝晖 刘艳改

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 非金属矿物与固废资源材料化
利用北京市重点实验室, 矿物岩石材料开放应用国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 采用优化的高温固相方法制备了稀土离子 Eu³⁺和 Tb³⁺掺杂的 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂ 系荧光材料, 并对其物相行为、晶体结构、光致发光性能和热稳定性进行了详细研究。结果表明, La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Eu³⁺材料在紫外光激发下能够发射出红光, 发射光谱中最强发射峰位于 616 nm 处, 为 ⁵D₀→⁷F₂ 特征能级跃迁, Eu³⁺的最优掺杂浓度为 0.08, 对应的 CIE 坐标为(0.610 2, 0.382 3); La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Tb³⁺材料在紫外光激发下能够发射出绿光, 发射光谱中最强发射峰位于 544 nm 处, 对应 Tb³⁺的 ⁵D₄→⁷F₅ 能级跃迁, Tb³⁺离子的最优掺杂浓度为 0.15, 对应的 CIE 坐标为(0.317 7, 0.535 2)。此外, 对 2 种材料的变温光谱分析发现 Eu³⁺和 Tb³⁺掺杂的 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂ 荧光材料均具有良好的热稳定性。

关键词: 荧光材料; 光致发光; Eu³⁺; Tb³⁺; La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)05-0761-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.086

Preparation and Luminescence Properties of La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Tb³⁺/Eu³⁺ Phosphors

LI Shi-Long LÜ Chao MIN Xin* FANG Ming-Hao HUANG Zhao-Hui LIU Yan-Gai

(Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials,
School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Tb³⁺ and La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Eu³⁺ phosphors were prepared by a high-temperature solid state reaction, and the phase behavior, crystal structure, luminescence properties and thermal stability were investigated. The La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Eu³⁺ phosphors emitted a red light under the ultraviolet excitation. The emission maximum was at 616 nm, corresponding to the ⁵D₀-⁷F₂ transition of Eu³⁺. The concentration quenching phenomenon was observed when the doping concentration of Eu³⁺ ion was beyond 0.08. The corresponding CIE coordinates were calculated to be (0.610 2, 0.382 3). The La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Tb³⁺ phosphors emitted a green light under the ultraviolet excitation. The emission maximum was at 544 nm, corresponding to the ⁵D₄-⁷F₅ transition of Tb³⁺. Concentration quenching phenomenon was observed when the concentration of Tb³⁺ ion was beyond 0.15, and its CIE coordinates are calculated to be (0.317 7, 0.535 2). Based on the analysis of temperature-dependent emission spectra of La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Tb³⁺ and La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Eu³⁺ phosphors, it can be found that both phosphors possess good thermal stability.

Keywords: phosphors; photoluminescence properties; Eu³⁺; Tb³⁺; La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂

收稿日期: 2016-12-22。收修改稿日期: 2017-03-13。

中国地质大学(北京)大学生创新项目(No.201511415023)资助。

*通信联系人。E-mail: minx@cugb.edu.cn

固态照明技术在近年来得到了飞速的发展,其中白光LED相对于普通照明设备具有相对更高的发光效率、长的使用寿命和低的能耗,被誉为新一代照明技术的主要研究方向^[1-2]。目前,商业化的照明器件获得白光的方式主要有2种:一种是将蓝光LED芯片与黄色荧光粉YAG:Ce相结合,利用LED芯片产生的蓝光与荧光粉产生的黄光复合得到白光,但由于荧光粉的发射光谱中缺乏红光部分,该方式存在着显色性差和色温高的缺点^[3-4];另一种是在紫外芯片表面涂覆红、绿、蓝3种荧光粉,利用LED芯片发射的紫外光来分别激发3种荧光粉,通过三基色光复合得到白光,该方法相较于前一种方法具有更为优异的显色性,具有更为重要的现实应用价值^[5-6]。对于红、绿、蓝三基色荧光灯来说,其绿光成分主要作用于荧光灯的光效和光通维持率,而红光成分对荧光灯的显色指数影响较大,但在实际应用中这类荧光粉发光效率和稳定性仍较低,尤其是对于高性能的红色荧光粉需求更是十分迫切,因此针对三基色荧光粉中的绿光和红光组展开相应的研究具有重要的意义^[7-8]。

稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 在紫外和近紫外光区域均具有强的吸收作用,其中 Eu^{3+} 离子发射光谱主要集中在红光区域,而 Tb^{3+} 离子的发射光谱则以绿光为主,可作为三基色荧光粉中红光和绿光成分的主要来源之一,因此针对 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 开展相关荧光粉的基础研究工作具有潜在的应用价值^[9-11]。荧光粉的基质材料主要为稀土离子的电子跃迁和光谱发射提供必须的晶体场环境,是决定稀土离子发光性能的重要影响因素^[12-13]。稀土离子硼磷酸盐 $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 是 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系中的一种新型三元化合物材料体系,其中Ln原子可以被常见稀土元素La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd和Yb等取代,具备独特的结构和优越的性能,在催化剂、分子筛和光磁学等方面进行了大量的合成及性能研究工作,但由于稀土磷硼酸盐化合物的发展起步较晚,其荧光粉方面的研究报道还非常少^[14]。因此,本论文提出以稀土硼磷酸盐 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 为荧光粉基质材料,采用高温固相法分别制备三价稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的红色和绿色荧光材料,并对其物相行为、光致发光性能、荧光寿命和热稳定性等展开了详细研究。

1 实验部分

1.1 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 材料制备

$\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 基质材料的制备:原料采用

La_2O_3 (高纯试剂4N)、 H_3BO_3 (AR)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (AR)。由于 La_2O_3 放置过程中极易吸收空气中水分,本实验开始前先将 La_2O_3 样品置于马弗炉中,1 000℃条件下保温2 h处理,待炉内温度降至150℃时取出并密封保存。原料按化学配比用量为0.014 mol La_2O_3 、0.004 mol H_3BO_3 和0.008 mol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,称取各原料对应用量,同时置于玛瑙研钵内充分研磨(15 min),使得原料混合均匀,后置于刚玉坩埚中,处于500℃马弗炉中保温2 h,待炉温降至室温取出样品并在玛瑙研钵中再次研磨15 min,然后将其放入高温管式炉中并在不同的合成温度($T=1\ 300$ 、 $1\ 350$ 、 $1\ 400$ 、 $1\ 450$ 、 $1\ 500$ ℃)下保温3 h,待管式炉温度冷却至室温后取出样品磨细,封存备用。

Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 分别掺杂 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 材料的制备:在制备 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 原料的基础上,新增 Eu_2O_3 (高纯试剂4N)和 Tb_4O_7 (高纯试剂4N),以制备 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:y\text{Tb}^{3+}$ 样品,其中 $x=y=0.01$ 、 0.03 、 0.05 、 0.08 、 0.10 、 0.15 、 0.20 。以 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子分别取代La为计算依据来计算 La_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Tb_4O_7 的用量,分别称取不同原料并按照前述的制备 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 材料方法,高温固相反应得到 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:y\text{Tb}^{3+}$ 两种荧光材料。

1.2 性能表征

在室温下采用D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD, Bruker Corporation, Germany)分析制备样品的物相,采用Cu靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)作为辐射源,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,扫描范围为 $20^\circ\sim 60^\circ$ 。利用F-4600型荧光光谱仪(Hitachi, Japan)检测制备荧光粉在室温下的激发光谱和发射光谱,激发光源为Xe灯,功率为450 W。在相同的荧光光谱仪上配套了一个自动加热组件,对荧光粉在不同温度下(298、323、373、423、473 K、523、573 K)的发射光谱进行了表征。采用TBX-PS荧光分光光度计(HORIBA Jobin Yvon, France)对样品的光衰减寿命进行了表征,采用的激发光源是波长为374 nm的脉冲激光器。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 基质合成条件探讨

图1(a)为不同煅烧温度合成 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 基质材料的XRD图及其标准卡片的特征衍射峰。对比标准卡片(PDF No.52-1542)可知,当煅烧温度为

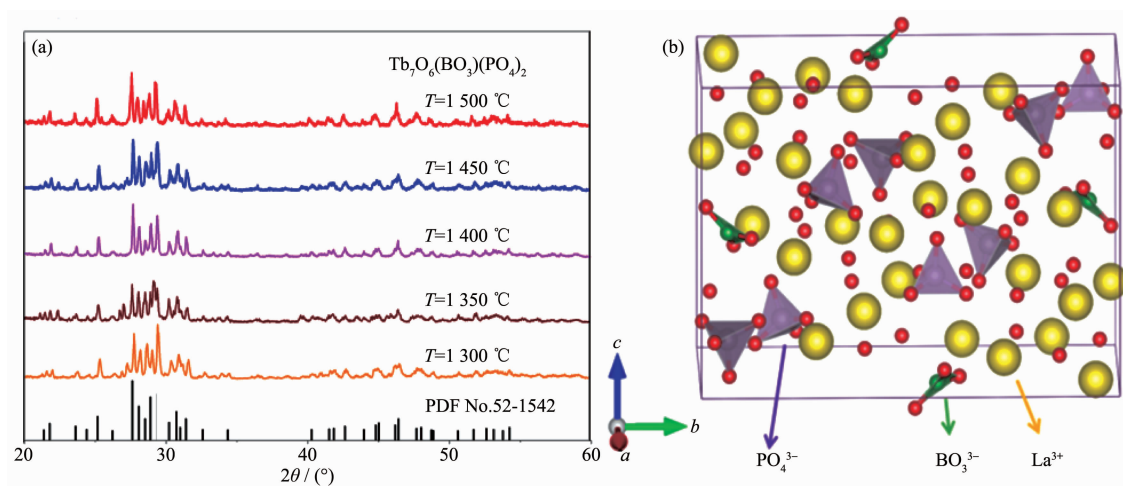


图1 (a) 不同温度合成 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 材料 XRD 图; (b) $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 晶胞结构图

Fig.1 (a) XRD patterns of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ materials at different calcination temperatures;

(b) Crystal cell structure of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$

1 300 °C时,样品中最主要的特征衍射峰已经出现,但是存在许多杂峰;温度 1 350 °C时,主要衍射峰比较明显,仍存在较少 LaPO_4 和 La_3PO_7 杂相;温度为 1 400 °C时,样品中的衍射峰均为 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 的特征峰,几乎没有观察到其他杂相衍射峰;随着合成温度继续升高,衍射峰的强度逐渐增加、峰宽变小,表明样品的结晶度逐渐增加。综合 XRD 的分析结果,认为在 1 400 °C 的温度下保温 3 h 是合成 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 单相材料的最佳条件。图 1(b)所示为采用 VESTA 软件依据标准卡片获得的 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 晶胞结构示意图,所得 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶格常数 $a=0.7019\text{ nm}$ 、 $b=1.7915\text{ nm}$ 、 $c=1.2653\text{ nm}$ 、 $\beta=97.52^\circ$,晶胞体积 $V=1.57727\text{ nm}^3$ [15]。

2.2 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 材料的物相分析

图 2(a)和(b)为在 1 400 °C 保温 3 h 制备得到 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:y\text{Tb}^{3+}$ ($x=y=0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20$) 样品的 XRD 图。通过与标准卡片对比分析,各样品的衍射峰与标准卡片的峰位基本一致,不同浓度三价稀土离子 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的样品均没有出现明显的杂质峰,表明稀土离子掺杂没有生成新的杂质物相,因此认为少量掺杂 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 并没有明显改变 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 基质的晶体结构。分析其原因可能为, Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 与 La^{3+} 价态一致,均为 +3 价,在发生离子取代时能够满足电荷平衡;此外,当配位数为 8 时, Tb^{3+} 离子的半径 0.104 nm, Eu^{3+} 离子的半径 0.107 nm, La^{3+}

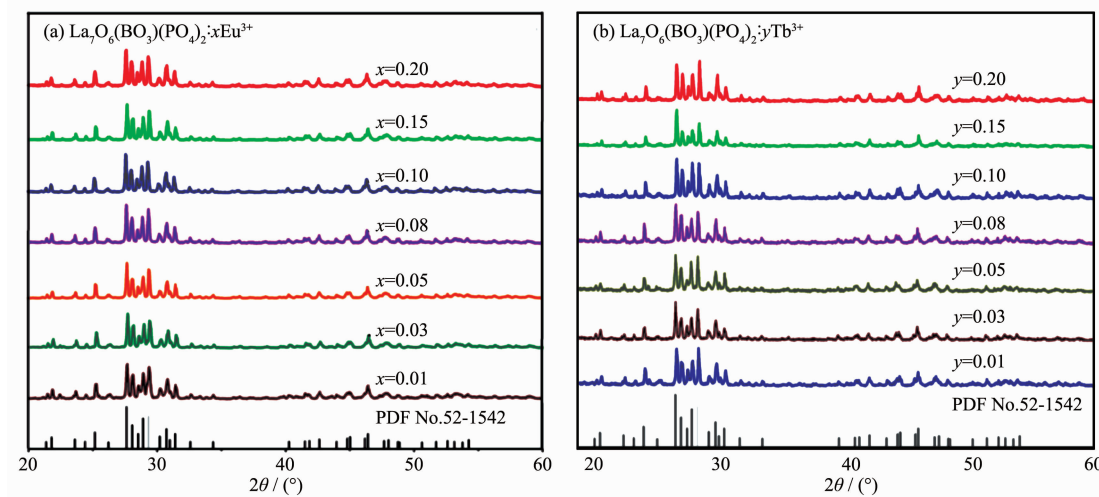


图2 在 1 400 °C 保温 3 h 制得 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ (a) 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:y\text{Tb}^{3+}$ (b) 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:y\text{Tb}^{3+}$ (b) samples prepared at 1 400 °C for 3 h

离子的半径 0.116 nm, 即 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 离子的半径均与 La^{3+} 离子较为接近, 而在本结构中 P^{5+} 在四配位时的离子半径为 0.017 nm, 而 B^{3+} 离子在三配位时的半径为 0.001 nm, 二者均与稀土离子的半径差距较大, 因此认为稀土离子 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 在掺杂时主要是代替 La^{3+} 离子进入晶格中, 但又由于电荷和半径差异较小, 未引起 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 材料晶体结构的变化。

2.3 Eu^{3+} 掺杂 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 材料的光致发光性能

2.3.1 Eu^{3+} 掺杂 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 样品的激发光谱和发射光谱

图 3(a) 所示为 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱。由图 3(a) 左侧的谱线可以看出, 当监测波长为 616 nm 时, 所得激发光谱的范围为 200~500 nm, 主要可以分为 2 个区域: 一是波长在 215~325 nm 范围内的 1 个宽的吸收带, 对应电子从 O^{2-} 全充满的 $2p^6$ 轨道向 Eu^{3+} 未充满的 $4f^6$ 空轨道的转移, 而产生 $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$ 电荷迁移带(CTB)^[16]; 二是波长在大于 325 nm 范围的 4 个尖的吸收峰, 峰的中心分别位于 362、381、394 和 465 nm, 分别对应 Eu^{3+} 离子中 $4f$ 层电子 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ 、 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 的能级跃迁^[16]。其中, Eu^{3+} 离子在 394 nm 的特征吸收峰较强, 在实际中能够很好地与近紫外 LED 芯片匹配使用。以波长为 271 nm 的紫外光作为激发光, 得到 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱如图 3(a) 中右侧的谱线所示, 其发射光谱可以分为中心处在 533、556、590、616 和 657 nm 处的

5 个发射峰, 分别对应 Eu^{3+} 离子中 $4f$ 轨道的电子在 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 特征能级跃迁^[16], 各个特征发射相应的能级跃迁图如图 3(b) 所示。根据上述研究结果, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的最强发射峰位于 616 nm, 属红光区域。因此, 采用高温固相法制备的 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 材料是一种能够被紫外或近紫外光有效激发并发射红光的新型荧光材料。

2.3.2 Eu^{3+} 掺杂浓度对 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 发光强度的影响

图 4 (a) 所示为在 271 nm 紫外光激发下不同 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱, 图中插图为中心位于 616 nm 发射峰的强度与 Eu^{3+} 掺杂浓度 x 的关系图, 其中 x 的值分别为 0.01、0.03、0.05、0.08、0.10、0.15、0.20。由图可以清楚地看出, 随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的增大, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度呈现出先增大后减小的变化趋势, 在 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度为 0.08 时, 其特征发射峰的强度达到最高。若 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度继续增大, 不同发光中心 Eu^{3+} 离子之间的距离将减小到一定的程度, 吸收的能量主要在激活剂离子间以非辐射弛豫形式耗散, 从而表现出发光强度随浓度继续增高而出现猝灭的现象^[17]。

浓度猝灭本质是杂质中心猝灭引起的发射强度下降, 随着激活剂浓度增加, 这些离子的能态会靠拢得足够近, 极易发生相近能态之间的能量传递, 而这种迅速广泛的能量传递将使能量通过猝灭杂质中心直接消耗于基质晶格中, 从而导致发光强

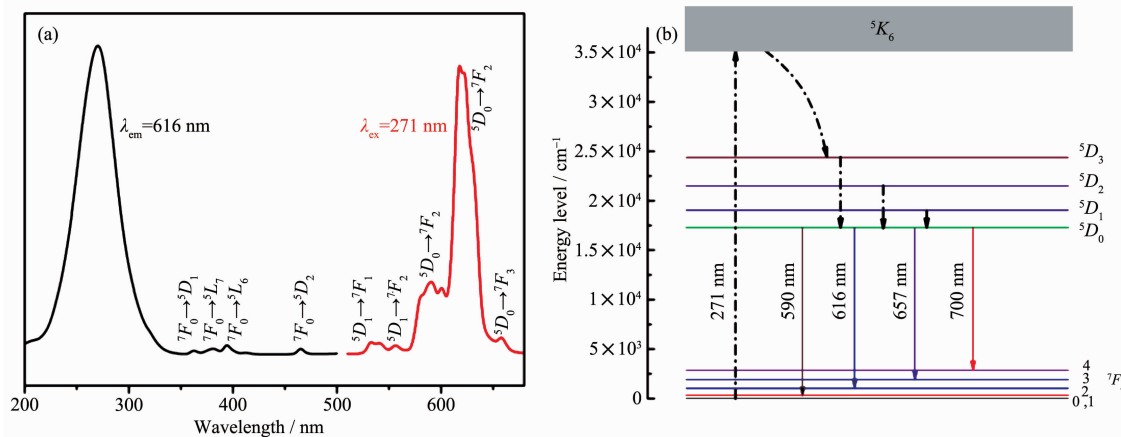


图 3 (a) $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱(左)和发射光谱(右); (b) $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的光致发光能级跃迁机制

Fig.3 (a) Excitation (left) and emission (right) spectra of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ phosphors; (b) Schematic energy level diagram for the luminescence properties of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ phosphors

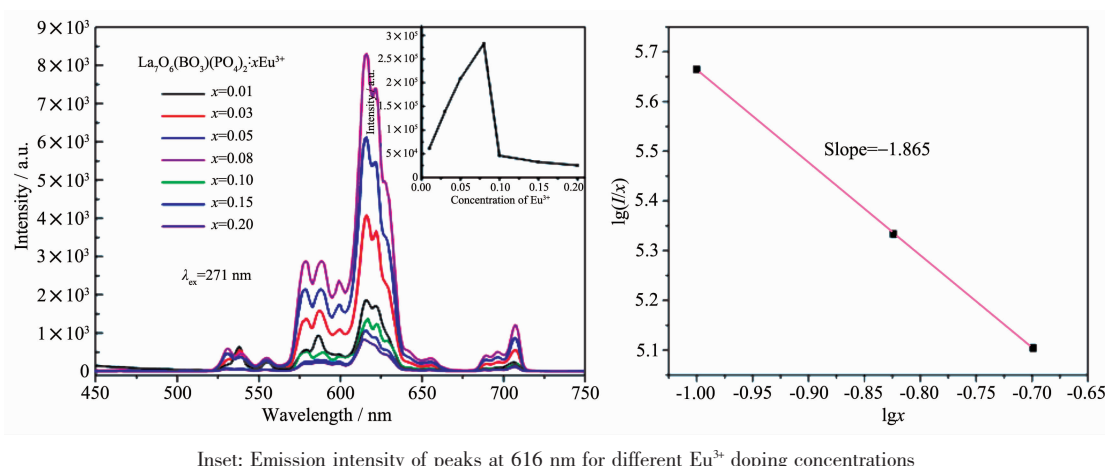


图4 (a) 在 271 nm 紫外光激发下 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 样品的发射光谱; (b) $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的线性拟合关系
Fig.4 (a) Emission spectra of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ under excitation at 271 nm; (b) Linear fitting of $\lg(I/x)$ vs $\lg x$ of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ phosphors

度下降^[2]。这种能量传递作用极大地取决于激活剂离子之间的临界距离(R_c)，其计算方法如公式 1 所示^[2,18]：

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

其中 V 为单位晶胞体积, N 为单位晶胞中可被激活剂离子替代的原子的数量, x_c 为 Eu^{3+} 掺杂离子发生浓度猝灭的临界浓度。对于 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 而言, 晶胞体积 $V = 1.577\ 27\ \text{nm}^3$, $N = 28$, $x_c = 0.08$, 因此根据公式 1 计算得到其临界距离 R_c 为 1.104 nm。

根据 Dexter 理论, 非导电性无机材料中激活剂离子的浓度猝灭机理主要为电多极相互作用, 当荧光材料中掺杂的激活剂离子浓度大于浓度猝灭的值时, 其发光强度 I 与掺杂浓度 x 的关系可以由公式 2 来表示^[18]：

$$\frac{I}{x} \propto (\beta x^{\frac{\theta}{3}})^{-1} \quad (2)$$

式中, β 为常数, 当 θ 为 6、8、10 时分别表示电偶极-电偶极($d-d$)、电偶极-电四极($d-q$)和电四极-电四极($q-q$)相互作用。根据公式 2 对 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉中的发光强度 I 与掺杂浓度 x 关系进行了分析, 其 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 线性关系如图 4(b) 所示, 其中拟合线性关系的斜率($-\theta/3$)的值为 -1.873, 即 θ 值为 5.619, 非常接近于 6, 表明在 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 结构中 Eu^{3+} 离子的浓度猝灭作用机制主要为 $d-d$ 相互作用。

2.3.3 Eu^{3+} 掺杂浓度对 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 发光寿命的影响

图 5 为 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉在不同 Eu^{3+} 掺杂浓度下($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20$)的发光强度随时间衰减的曲线, 其激发光源的波长为 374 nm, 监测波长为 616 nm。由图可以看出, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉时间衰减曲线符合一次指数模型, 可利用公式 3 获得其荧光寿命(τ)：

$$I(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3)$$

其中, $I(t)$ 表示样品在 t 时间的发光强度, A 为常数。对衰减曲线进行拟合计算得到样品荧光寿命结果如图 5 中的插图所示, 当 Eu^{3+} 掺杂浓度较低时, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉的寿命值随着 Eu^{3+} 掺杂浓度增加而增加, 并在掺杂浓度 x 为 0.10 时其寿命

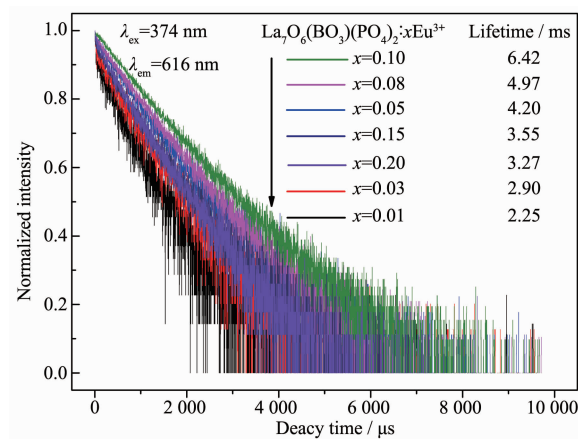


图5 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉的光强随时间衰减的曲线

Fig.5 Decay curves of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{3+}$ phosphors with different doping concentrations

值达到最大;继续增加其掺杂浓度,样品的寿命开始呈现出下降趋势,荧光寿命出现先增加后减小的变化趋势,其原因与前述浓度猝灭机制相类似,可能主要为激活剂离子间无辐射弛豫的作用在稀土离子间的距离小于临界距离时急剧增强所致^[19-20]。

2.4 Tb³⁺掺杂 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂ 材料的光致发光性能

2.4.1 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:0.10Tb³⁺样品的激发光谱和发射光谱

采用高温固相法(1 400 °C 保温 3 h)制备的 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:0.10Tb³⁺ 荧光粉的激发光谱和发射光谱如图 6(a)所示。由图 6(a)中左侧的曲线可以看出,当监测波长为 544 nm 时,La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:0.10Tb³⁺ 荧光粉的激发光谱覆盖波长 200~400 nm 的紫外/近紫外光区域,激发光谱可分为 2 部分:一部分是位于 200~300 nm 之间宽带激发峰,其峰的中心处于 246 nm,属于 Tb³⁺离子中 4f⁸→4f⁷5d 的能级跃迁;另一部分激发峰位于 310~400 nm 的波长

范围内,其强度偏低,该激发峰可分为 341、353、378 nm 3 个激发带,分别属于 Tb³⁺的 ⁷F₆→⁵L₇、⁷F₆→⁵L₉ 和 ⁷F₆→⁵G₆ 跃迁^[21]。图 6(a)中右侧的曲线为样品在波长为 246 nm 的紫外光激发下产生的发射光谱,该光谱主要由峰值位于 382、418、440、491、544、594 和 628 nm 的 7 个峰组成,分别归属于 Tb³⁺的 ⁵D₃→⁷F₆、⁵D₃→⁷F₅、⁵D₃→⁷F₄、⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₄ 和 ⁵D₄→⁷F₃ 特征跃迁^[21]。其中样品的最强发射峰位于 544 nm,属绿光区域,且其强度远高于其他发射峰,表明 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:Tb³⁺ 荧光粉是一种非常有应用潜力的紫外/近紫外激发的绿色荧光粉材料。图 6(b)所示为 Tb³⁺离子在 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂ 结构中特征发射峰对应的电子能级跃迁图,即 Tb³⁺离子的 4f 层电子在吸收 246 nm 的紫外光能量后,首先基态的最底端跃迁到激发态中较高的能级 ⁵K₈, 然后以非辐射弛豫的方式返回激发态中能量较低的能级 ⁵D₃ 和 ⁵D₄,最后返回不同的基态能级并释放出相应能量的光子,表现为不同的特征发射峰。

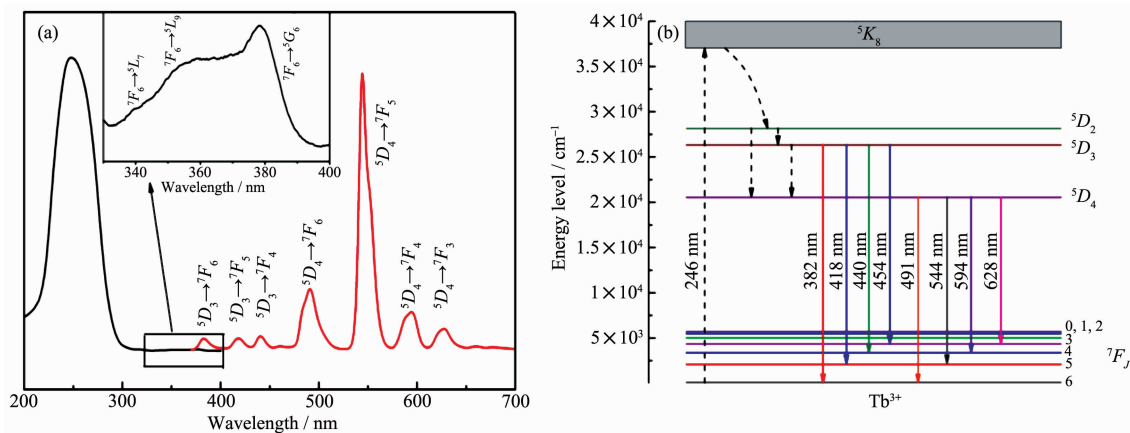


图 6 (a) La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:0.10Tb³⁺ 荧光粉的激发光谱(左)和发射光谱(右); (b) La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:0.10Tb³⁺ 的能级跃迁图

Fig.6 (a) Excitation (left) and emission (right) spectra of La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:0.10Tb³⁺ phosphors;

(b) Schematic energy level diagram for the emission of La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:0.10Tb³⁺ phosphors

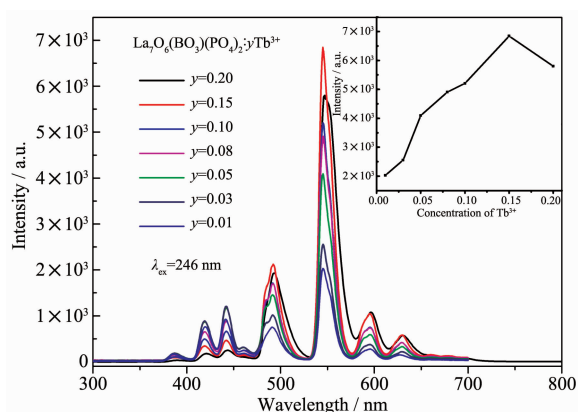
2.4.2 Tb³⁺掺杂浓度对 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:γTb³⁺ 发光强度的影响

图 7 所示为采用 246 nm 激发光源激发下不同 Tb³⁺ 掺杂浓度 (γ=0.01、0.03、0.05、0.08、0.10、0.15、0.20) 的 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:γTb³⁺ 样品的发射光谱,其中的插图表示位于 544 nm 特征峰的强度随 Tb³⁺ 离子掺杂浓度变化的曲线。由图可以看出,随着 Tb³⁺ 离子掺杂浓度逐渐增加,其发射光谱强度呈现出先增大后降低的变化趋势,其中当 Tb³⁺ 掺杂浓度为 0.15 时,样品的发射峰强度最大。当 Tb³⁺ 掺杂浓度继续增大时,激活剂发光中心间的距离逐渐减小,当其距

离低于临界值时,激活剂离子间的非辐射弛豫作用增强,Tb³⁺ 离子的特征发射强度出现浓度猝灭现象。根据公式 1 计算得到 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:γTb³⁺ 样品出现浓度猝灭的临界距离为 0.895 nm。

2.4.3 Tb³⁺掺杂浓度对 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:γTb³⁺ 发光寿命的影响

图 8 所示为 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:γTb³⁺ 样品中 Tb³⁺ 离子在 544 nm 下的发射峰强度随时间的衰减曲线,其中激发光源的波长为 374 nm。由图可以看出,不同衰减曲线均符合一次指数模型,可以使用公式 3 来计算不同掺杂浓度 La₇O₆(BO₃)(PO₄)₂:γTb³⁺ 样品的



Inset: Intensity of emission peaks at 544 nm with different Tb^{3+} doping concentrations

图7 在 246 nm 紫外光激发 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{yTb}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱

Fig.7 Emission spectra of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{yTb}^{3+}$ under excitation at 246 nm

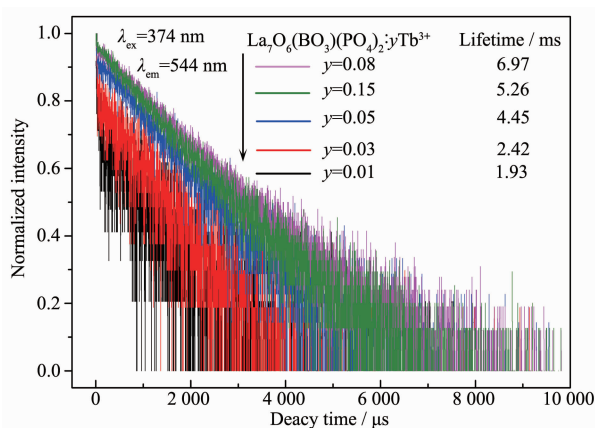
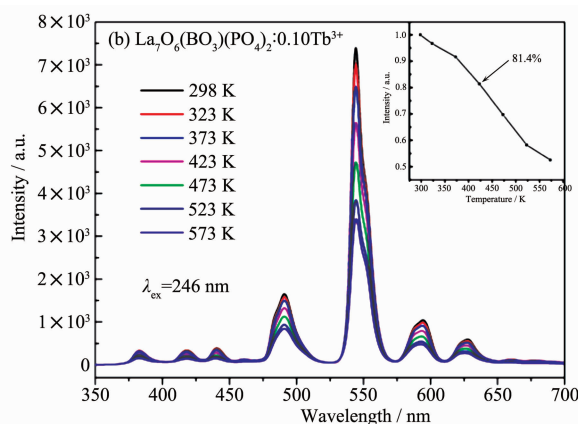
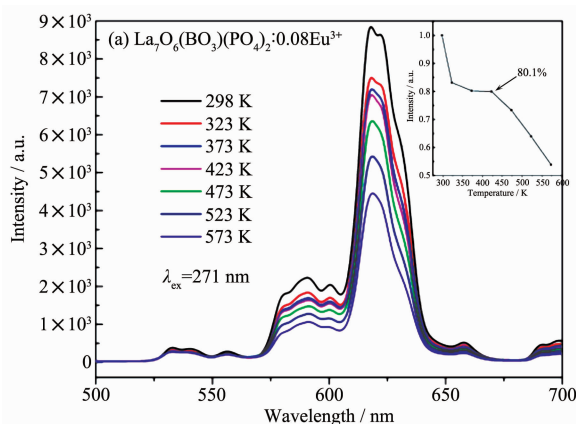


图8 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{yTb}^{3+}$ 样品发光强度的时间衰减曲线

Fig.8 Decay curves of the $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{yTb}^{3+}$ phosphors with different doping concentrations



Inset: Normalized emission intensity as a function of temperature

图9 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ (a) 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.10\text{Tb}^{3+}$ (b) 荧光粉在不同温度下的发射光谱

Fig.9 Emission spectra of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.10\text{Tb}^{3+}$ (b) phosphors at different temperatures

荧光寿命,其结果如图8中的表格所示。 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{yTb}^{3+}$ 样品的荧光寿命随着 Tb^{3+} 掺杂浓度增加的变化趋势与其发光强度随掺杂浓度增加的变化趋势相一致,也表现出先增加后降低的变化特征,当 Tb^{3+} 掺杂浓度为0.08时,其荧光寿命达到最大,其值为6.97 ms,其原因分析与前面部分中所述的内容相似。

2.5 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉发光性能的热稳定性及CIE坐标

荧光材料光致发光性能的热稳定性是衡量其是否能在白光LED领域中应用的重要因素。本论文分别研究了 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.10\text{Tb}^{3+}$ 两种荧光粉在不同温度下(298、323、373、423、473、523、573 K)的发射光谱,其结果分别如图9(a)和(b)所示,其中的插图为归一化的光谱积分强度随温度变化的曲线。由图可以看出,2种荧光材料的发射光谱强度均随着温度升高逐渐降低,当环境测试温度为423 K时, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光材料的发射光谱强度为常温条件下的80.1%,而 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.10\text{Tb}^{3+}$ 荧光材料的发射光谱强度则为其常温条件下的81.4%,结果表明本文研究的2种荧光粉均具有较好的热稳定性。

根据 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.15\text{Tb}^{3+}$ 两个样品的发射光谱数据,采用色坐标软件分别计算其CIE坐标,如图10所示。结果显示, Eu^{3+} 掺杂的 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉的CIE坐标为(0.610 2, 0.382 3),位于红光区,表明该系列样品可在紫外/近紫外光激发下发射红光; Tb^{3+} 离子掺杂 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉的CIE坐标为(0.317 7,

0.535 2), 位于绿光区域, 表明该系列荧光材料在紫外/近紫外光激发下能够发射绿光。

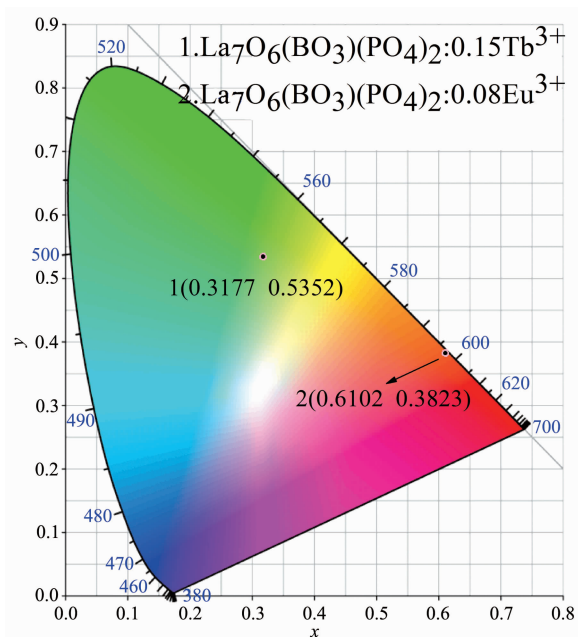


图 10 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 坐标图

Fig.10 CIE diagram of $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ and $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.15\text{Tb}^{3+}$ phosphors

3 结 论

采用优化的高温固相合成法制备了新型 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 系列红色荧光粉和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 系列绿色荧光粉。当 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度为 0.08 时, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发射强度最高, 随着掺杂浓度继续增加, 出现浓度猝灭现象, 其浓度猝灭机理为电偶极-电偶极的相互作用。 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:y\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱强度随着 Tb^{3+} 离子掺杂浓度的增加也表现出先增大后降低的变化趋势, 其猝灭浓度为 0.15。两种荧光粉的荧光寿命随着对应离子掺杂浓度的增加呈现出先增大后减小的变化趋势。其发光强度也随着温度增加逐渐降低, 在 423 K 时, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.08\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光强度为室温下强度值的 80.1%, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:0.10\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的则为常温下的 81.4%, 表明两种荧光材料具有良好的热稳定性。结果表明, $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉和 $\text{La}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ 系列荧光粉在三基色白光 LED 中具有较好的应用前景。

Acknowledgements: The author thanked the National

Natural Science Foundation of China (Grant No.51572245) and Student Innovation Project of China University of Geosciences (Beijing) (Grant No.201511415023) for the financial support.

参考文献:

- [1] Wakefield G, Holland E, Dobson P J, et al. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*:1557-1560
- [2] Min X, Fang M H, Huang Z H, et al. *Opt. Mater.*, **2014**, *37*: 110-114
- [3] Ji H P, Wang L, Molokeev M S, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*:2359-2366
- [4] Pasiński D, Zych E, Sokolnicki J. *J. Alloys Compd.*, **2015**, *653*:636-642
- [5] Huang H T, Tsai C C, Huang Y P. *J. Disp. Technol.*, **2010**, *6*:128-134
- [6] Li G, Zhang Y, Geng D, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *4*:296-305
- [7] TIAN Zhen-Yu(田振宇). *China Light Lighting*(中国照明电器), **2012**, *5*:21-23
- [8] Huang C H, Chen T M. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*:2349-2355
- [9] Hu X Y, Fan J, Li T, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2007**, *52*:444-449
- [10] Li K, Liu X, Zhang Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, *54*:323-333
- [11] Xiao X, Yan B. *J. Alloys Compd.*, **2008**, *456*:447-451
- [12] Kang J G, Hong J P, Yoon S K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**, *339*:248-254
- [13] CHU Ben-Li(初本莉), LIU Xing-Ren(刘行仁), WANG Xiao-Jun(王晓君). *Chin. J. Lumin.*(发光学报), **2001**, *22*(3): 263-267
- [14] SHI Chun-Ting(史春婷). *Thesis for the Master of Ningxia University*(宁夏大学硕士论文). **2006**.
- [15] Shi Y, Liang J, Zhang H, et al. *J. Solid State Chem.*, **1997**, *129*:45-52
- [16] Min X, Huang Z H, Fang M H, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*:6060-6065
- [17] Zhu H K, Fang M H, Huang Z H, et al. *J. Lumin.*, **2016**, *172*:180-184
- [18] Min X, Fang M H, Huang Z H, et al. *Ceram. Int.*, **2015**, *41*: 4238-4242
- [19] WANG Li(王丽). *Thesis for the Master of Inner Mongolia Normal University*(内蒙古师范大学硕士论文). **2014**.
- [20] LI Dan(李丹), LÜ Shao-Zhe(吕少哲), WANG Hai-Ning(王海宇), et al. *Chin. J. Lumin.*(发光学报), **2001**, *22*(3):227-231
- [21] WU Yu-Xiao(吴玉潇), SHAN Fa-Xian(单法宪), ZHANG Guo-Chun(张国春), et al. *J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2015**, *44*(10):2692-2695