

Eu³⁺/Dy³⁺共掺Sr₃Y₂(BO₃)₄荧光粉的发光性质研究

胡欣妍¹, 曹龙菲¹, 李金华^{1, 2, 3}, 李霜^{1*}

1. 长春理工大学物理学院, 吉林 长春 130022
2. 跨尺度微纳米制造教育部重点实验室, 吉林 长春 130022
3. 纳米光子学与生物光子学吉林省重点实验室, 吉林 长春 130022

摘要 稀土掺杂发光材料一直是科研领域研究的热点, 被广泛应用于白光LED、温度传感、显示显像、新能源和激光等领域。基质的结构对于稀土离子光致发光特性有非常重要的影响, 在众多发光基质材料中, 硼酸盐具有透光范围宽、光学损伤阈值高、较好的热稳定性和化学稳定性等优点。碱土-稀土金属硼酸盐Sr₃Y₂(BO₃)₄具有出色的光学性能, 对其发光性能的研究具有重要意义。稀土离子Eu³⁺具4f⁶电子层, 是一种典型的下转换发光中心离子, 常被选作红色发光材料的激活剂。Dy³⁺具4f⁹电子层, 也是一种典型的下转换发光中心离子, 在紫外光激发下, 在蓝色光区和橙色光区有较强的荧光发射。采用高温固相法合成了Sr₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺/Dy³⁺荧光粉, 通过XRD和SEM对样品的结构和形貌进行了表征, XRD结果表明, 1000℃烧结5h, H₃BO₃过量20%为最佳制备条件, 且少量的Eu³⁺和Dy³⁺掺杂并未改变Sr₃Y₂(BO₃)₄的晶格结构。SEM图像表明Sr₃Y₂(BO₃)₄基质的平均晶粒尺寸为2~4μm, 10%Eu³⁺单掺和5%Eu³⁺/5%Dy³⁺双掺样品与基质Sr₃Y₂(BO₃)₄的SEM图像相比, 形貌和尺寸并没有发生明显的改变。Sr₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺荧光粉的发光结果表明, 分别在395和466nm激发下, 浓度为5%, 10%和15%的Eu³⁺单掺Sr₃Y₂(BO₃)₄荧光粉的主要发光位于593和613nm的红光发射, 峰强度随着Eu³⁺浓度的增加呈现先增加后降低的变化形式, 掺杂浓度为10%时发光强度最大, 说明存在浓度猝灭现象。色坐标结果显示, 激发波长由395nm变化到466nm, Sr₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺荧光粉的发光颜色从橙红色向红色转变。引入Dy³⁺后, Sr₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺/Dy³⁺样品的发射光谱出现Dy³⁺的486nm的蓝光发射(⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2})和576nm的橙光发射(⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}), 并且随着Dy³⁺浓度的增加, 对Eu³⁺的⁵D₀→⁷F_{1, 2, 3, 4}跃迁有抑制作用。色坐标结果显示通过调整掺杂离子Eu³⁺和Dy³⁺的比例可实现Sr₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺/Dy³⁺荧光粉的颜色从红色区域向橙色区域转变, 说明其在显示方面具有良好的应用前景。

关键词 Sr₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺/Dy³⁺; 颜色可调; 下转换发光

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2063-06

引言

近年来, 由于硼酸盐具有较低的合成温度、稳定的物理化学性能以及稀土离子掺杂硼酸盐荧光粉的发光性能优良等优点, 使得以硼酸盐为基质无机发光材料的研究得到了广泛关注^[1-3]。其中, Sr₃Y₂(BO₃)₄晶体具有良好的发光性能与发光性能, 对其发光性能的研究具有重要意义^[4-5]。

稀土离子掺杂到基质晶格中会成为发光中心, 产生不同的发光性能。其中, Eu³⁺离子具有4f⁶电子层, 是一个典型

的下转换发光中心离子, 常被选作红色发光材料的激活剂^[6-7]。在613nm处红色光发射对应于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂的电偶极跃迁, 593nm处橙色光发射对应于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₁的磁偶极跃迁^[8-10]。Dy³⁺具有4f⁹电子层, 也是一种典型的下转换发光中心离子, 在紫外光激发下, 在蓝色光区和橙色光区有较强的荧光发射, 其中在487nm处的蓝光发射主要来源于Dy³⁺的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}跃迁, 在576nm处的橙色发射来源于⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}能级跃迁^[11-13]。Eu³⁺单掺Sr₃Y₂(BO₃)₄荧光粉近年受到关注^[14]。Shyichuk等制备并分析了Eu³⁺掺杂Sr₃Y₂(BO₃)₄化合物的晶体结构, 确定了掺杂离子Eu³⁺

收稿日期: 2021-06-02, 修订日期: 2021-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(62174015)资助

作者简介: 胡欣妍, 女, 1997年生, 长春理工大学物理学院硕士研究生 e-mail: 503066339@qq.com

* 通讯作者 e-mail: lishuang_317@126.com

在基质晶格中占据 Y^{3+} 位。2019 年, Shi 等通过高温固态反应成功地合成了 $Sr_3Gd_2(BO_3)_4 : Eu^{3+}$ 和 $Sr_3Y_2(BO_3)_4 : Eu^{3+}$ 磷光体^[4]。根据文献查阅, 在基质 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 中, 稀土离子 Dy^{3+} 和 Eu^{3+} 双掺杂的发光性能研究仍鲜有报道。

本文采用高温固相法合成了 $Sr_3Y_2(BO_3)_4 : Eu^{3+}/Dy^{3+}$ 荧光粉, 通过 XRD 和 SEM 对样品的结构和形貌进行了表征。研究了 $Sr_3Y_2(BO_3)_4 : Eu^{3+}/Dy^{3+}$ 荧光粉的下转换发光性质, 研究了 Eu^{3+} 与 Dy^{3+} 的掺杂比例对材料发光性能的影响, 探索其在显示方面的应用前景。

1 实验部分

按化学计量比称量适量的 $SrCO_3$ (99%, 阿拉丁), Y_2O_3 (99.99%, 阿拉丁), H_3BO_3 (分析纯, 北京化工厂), Eu_2O_3 (99.99%, 阿拉丁) 和 Dy_2O_3 (99.9%, 上海化学试剂站分装厂), 在本实验中 $SrCO_3$ 与 H_3BO_3 和 Y_2O_3 的摩尔比为 1.5 : 2 : 0.5。将混合粉末在玛瑙研钵内研磨 1h 使其充分混合, 将研磨好的混合物移入氧化铝坩埚并置于马弗炉中, 在空气气氛下以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度下烧结 5 h, 随炉冷却至室温, 因为 H_3BO_3 易挥发, 制备时采用 H_3BO_3 过量的方法来避免产物偏离理想配比。选择最适宜的烧结温度和最佳 H_3BO_3 量, 进行 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 双掺比例分别为 3 : 7, 5 : 5 和 7 : 3 的 Eu^{3+}/Dy^{3+} 掺杂 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 荧光粉的合成。

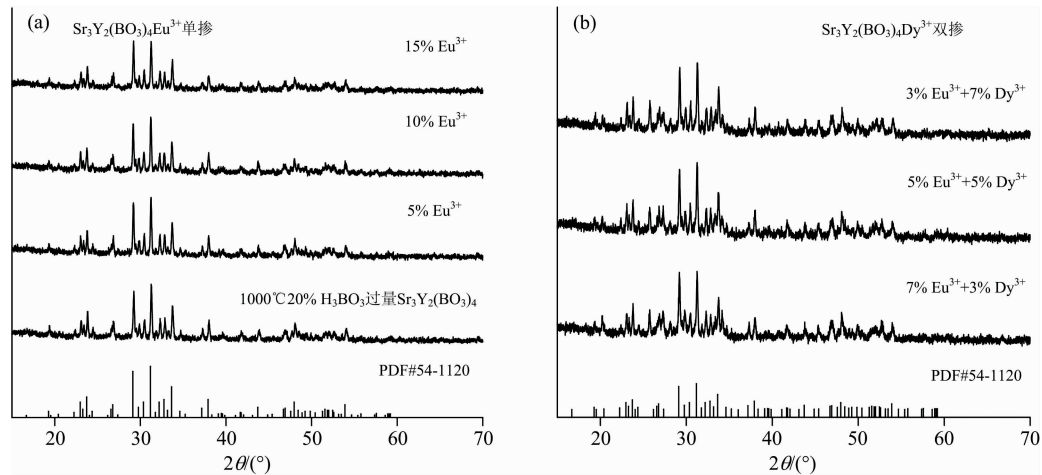


图 1 (a) 不同浓度 Eu^{3+} 单掺杂 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 样品的 XRD; (b) 不同浓度比例 Eu^{3+}/Dy^{3+} 共掺杂 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 样品的 XRD 图

Fig. 1 (a) XRD of different concentrations of Eu^{3+} single-doped $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ samples; (b) XRD patterns of samples co-doped with $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ with different concentration ratios of Eu^{3+}/Dy^{3+}

2.2 稀土掺杂 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 样品形貌分析

采用 SEM 技术对 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 基质, $Sr_3Y_2(BO_3)_4 : 10\%Eu^{3+}$ 样品和 $Sr_3Y_2(BO_3)_4 : 5\%Eu^{3+}/5%Dy^{3+}$ 样品的形貌与尺寸特征进行了表征。结果如图 2(a) 所示, 当样品被放大 2 000 倍后, 可见制备的 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 基质由尺寸较大的晶粒组成, 晶粒形状不规则, 平均晶粒尺寸为 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$, 由

采用具有 $CuK\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154\text{ nm}$) 的 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max2500) 表征样品的晶体结构, 扫描电子显微镜 (JMS-6010) 表征样品形貌。用荧光分光光度计 (RF-5301PC) 测试样品的激发光谱和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 样品 XRD 分析

通过改变烧结温度和 H_3BO_3 加入量对产物的成相条件进行了探索, 结果表明, 最佳烧结温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, H_3BO_3 过量 20% 时基质材料的 XRD 结果与标准 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 样品的衍射图 (PDF # 54-1120) 完全匹配, 因此在稀土离子掺杂实验中也采用上述最佳制备条件。不同掺杂浓度的 Eu^{3+} 单掺 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 样品的 XRD 结果如图 1(a) 所示, 结果表明, 掺杂离子 Eu^{3+} 浓度从 5% 增加到 15%, 样品主相保持基质 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 的晶体结构, 但随着 Eu^{3+} 浓度的增加, 当 Eu^{3+} 浓度为 15% 时, XRD 图谱中在 29° 附近出现 Y_2O_3 的峰, 说明 Y_2O_3 有剩余。在双离子掺杂 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 的研究中, 保持掺杂离子总浓度为 10% 不变, 离子 Eu^{3+}/Dy^{3+} 的比例分别为 3 : 7, 5 : 5 和 7 : 3, XRD 结果如图 1(b) 所示, 所有样品的衍射峰均与基质 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 的标准卡 (PDF # 54-1120) 匹配, 没有其他衍射峰, 说明 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 已经进入 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 基质晶格中, 因为 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 半径分别为 0.095 和 0.090 8 nm, 与 Y^{3+} 半径 0.088 nm 接近, 掺杂过程中替代了基质中的 Y^{3+} , 对基质的晶格结构没有产生影响。

图 2(b) 和 (c) 可知, $10\%Eu^{3+}$ 单掺和 $5\%Eu^{3+}/5%Dy^{3+}$ 双掺样品与基质 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 相比, 形貌和尺寸并没有发生改变。

2.3 发光特性分析

我们首先对不同浓度 Eu^{3+} 单掺杂 $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ 样品进行了发光特性研究。由于 Eu^{3+} 的发射峰在 613 nm 附近, 因

此我们先测得了在监测波长为 613 nm 的激发光谱。如图 3 (a)所示, 激发峰主要位于紫外光波段 350~400 nm 以及蓝光波段 450~475 nm。紫外波段的激发峰分别为 362, 383 和 395 nm, 其中, 最佳激发峰为 395 nm, 对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{I}_6$

吸收。蓝光波段的最佳激发峰为 466 nm, 对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 吸收。随 Eu^{3+} 浓度的增加, 激发峰强度先增加后降低, 掺杂浓度为 10% 时, 样品的激发峰强度最强。

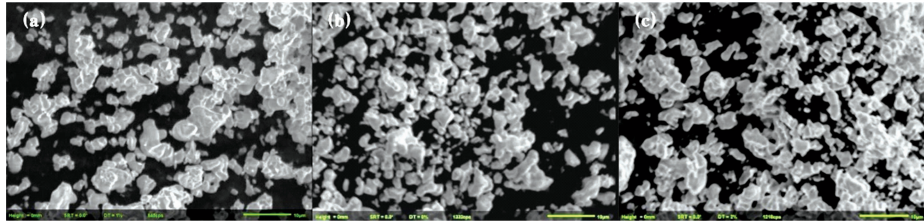


图 2 (a) $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 基质; (b) $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} 样品; (c) $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} /5% Dy^{3+} 样品的 SEM 图

Fig. 2 (a) $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ Matrix; (b) $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} sample; (c) $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: SEM image of 5% Eu^{3+} /5% Dy^{3+} sample

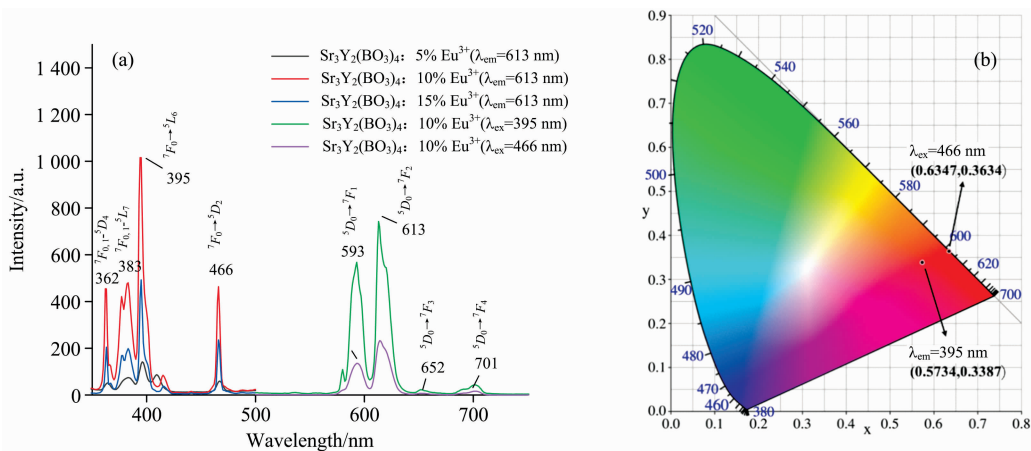


图 3 (a) 不同掺杂浓度 Eu^{3+} 单掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 的激发光谱以及 395 和 466 nm 激发下 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} 的发射光谱; (b) $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} 样品在 395 和 466 nm 激发下的色坐标

Fig. 3 (a) The excitation spectra of different doping concentrations of Eu^{3+} single-doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ and the emission spectra of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} under excitation at 395 and 466 nm; (b) The CIE chromaticity coordinates of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} sample under excitation at 395 and 466 nm

图 3(a)在 395 nm 激发下的发射光谱中, 发射峰主要位于 593, 613, 652 和 701 nm, 对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,3,4}$ 能级跃迁。其中最佳发射峰位于 613 nm, 对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁。改变 Eu^{3+} 的掺杂浓度, 发射峰的峰值并未发生改变, 峰强度随着浓度的增加先增加后降低, 在三种浓度下, Eu^{3+} 浓度为 10% 时发光强度最大, 可见, Eu^{3+} 浓度从 5% 增加到 15%, 存在浓度猝灭现象。图 3(a)在蓝光 466 nm 激发下的发射光谱中, 与紫外 395 nm 激发下的发射光谱相比, 除了发光强度有所降低外, 发光特性基本相同。图 3 (b)为 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} 样品分别在 395 和 466 nm 激发下的色坐标图, 395 nm 激发的坐标为 (0.579 4, 0.326 2) 位于橙红色发光区域, 466 nm 激发的坐标为 (0.639 5, 0.358 3) 位于红色发光区域, 说明通过改变激发波长, $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Eu^{3+} 荧光粉的发光颜色存在从橙红色向红色转变的现象。这是由于在 395 nm 激发下, Eu^{3+} 在 593 和 613 nm 处的橙红光发射强度占比较大, 而在 466 nm 激发下, 橙红

色发光峰迅速降低, 而 652 和 701 nm 处的红光发射变化较小, 导致颜色向红色过渡。

在进行 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 双离子掺杂 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 研究中, 我们选用掺杂离子总浓度为 10%, 改变 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 的离子比例, 来研究样品的发光特性。

图 4(a)是 395 nm 激发下, $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: 5% Dy^{3+} 荧光粉的发射光谱, 由图可见, Dy^{3+} 掺杂 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 荧光粉的特征发光位于 486 nm 的蓝光发射 (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) 和 576 nm 波长处橙光发射 (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$)。图 4(a)是在 613 nm 监测波长下测得的不同浓度比 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱。结果表明, 双掺样品的激发峰主要位于可见波段 350~425 nm 以及蓝光波段 450~475 nm, 与单掺样品的激发特点相似, 这是因为双掺样品在紫外区和蓝光区的吸收主要来自于 Eu^{3+} 的能级跃迁, 位于 364, 384, 397, 417 和 467 nm 的吸收峰, 分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ 以及 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ 跃迁, 其中, 最佳

激发峰为 395 nm。在 395 nm 紫外激发下, 双掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 样品的发光特性结果如图 4(b) 所示, Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 双掺比例分别为 3 : 7, 5 : 5 和 7 : 3 时, 随着 Dy^{3+} 所占比例的增加, Dy^{3+} 的特征发光逐渐增强, Eu^{3+} 的特征发光逐渐减弱。 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4 : 5\% \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉、 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4 : 5\% \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉和 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4 : 5\% \text{Eu}^{3+} / 5\% \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱

如图 4(c) 所示, 结果表明, 单掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 593 和 613 nm 波长处存在较强的红光发射, 单掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4 : \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的特征发光位于 486 nm 的蓝光发射 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 和 576 nm 波长处橙光发射 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), 两种离子双掺后的特征发射峰均保留, Eu^{3+} 的发光峰强度明显降低, Dy^{3+} 的发光峰强度有所增强。说明 Dy^{3+} 对 Eu^{3+} 的

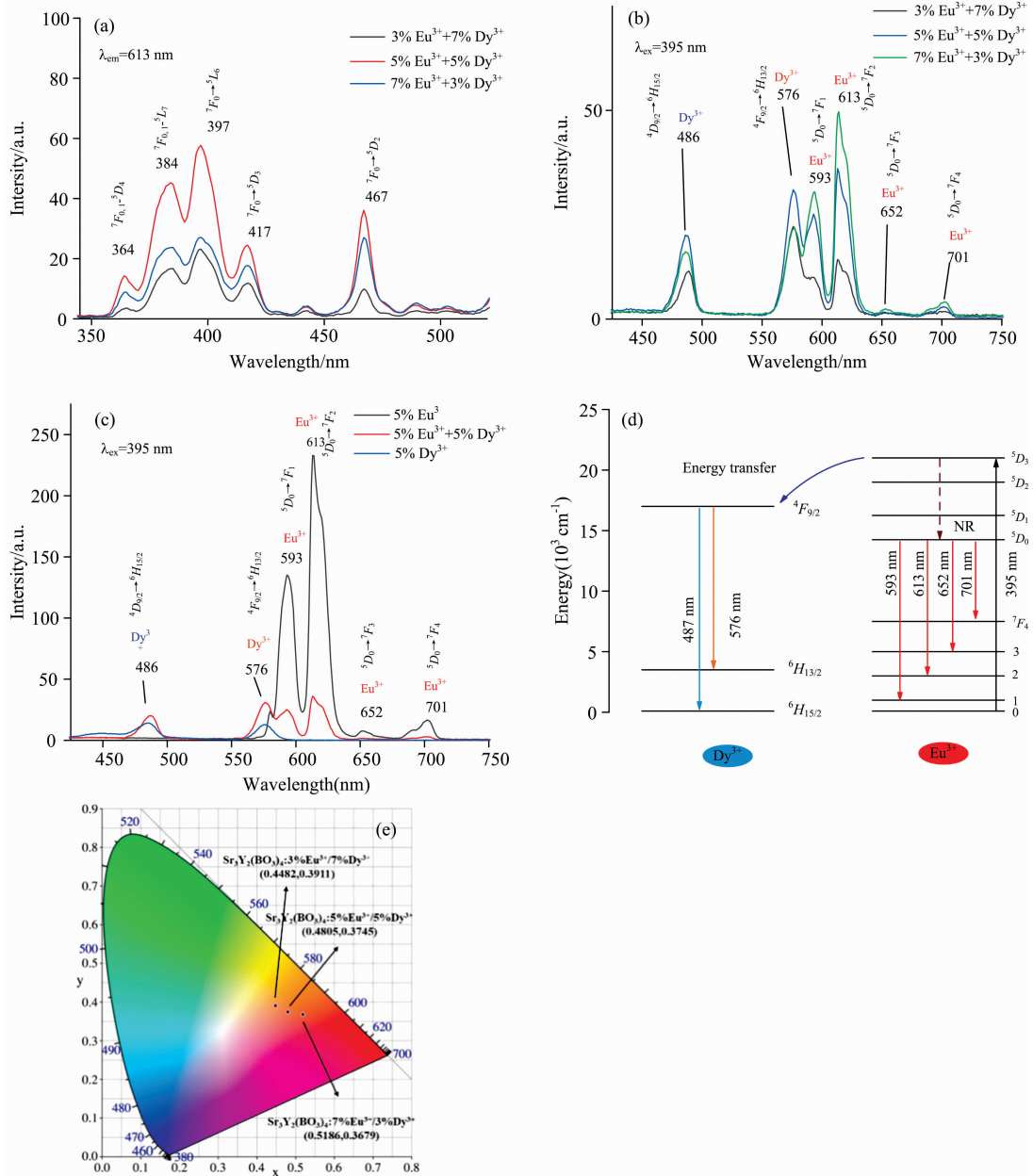


图 4 (a) 不同浓度比双掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 荧光粉激发光谱 ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$); (b) 395 nm 紫外激发下 $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 双掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 荧光粉的发射光谱; (c) 395 nm 紫外激发下 5% Eu^{3+} 单掺、5% Dy^{3+} 单掺以及 5% $\text{Eu}^{3+}/5\% \text{Dy}^{3+}$ 双掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 荧光粉的发射光谱; (d) Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 的能级跃迁图; (e) 395 nm 紫外激发下 $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 双掺 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ 样品的色度图

Fig. 4 (a) Excitation spectrum of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ double-doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphor with different concentration ratio ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$); (b) Emission spectra of double-doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors under 395 nm ultraviolet excitation; (c) Emission spectra of 5% Eu^{3+} single-doped, 5% Dy^{3+} single-doped and 5% $\text{Eu}^{3+}/5\% \text{Dy}^{3+}$ double-doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors under 395 nm ultraviolet excitation; (d) Energy level transition diagram of Eu^{3+} and Dy^{3+} ; (e) CIE chromaticity coordinates of double-doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ samples under 395 nm UV excitation

$^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,3,4}$ 跃迁有抑制作用。

由图 4(d) 的能级跃迁图可知, Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 共掺时, 荧光粉在 395 nm 处激发, Eu^{3+} 处于基态(7F_0) 电子吸收能量并转换为激发态(5D_3), 由于 5D_3 不稳定, 一部分电子通过非辐射方式达到 5D_0 能级, 然后返回 Eu^{3+} 的 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 和 7F_4 能级, 分别对应于图 4(b) 中的 593, 613, 652 和 701 nm 发射。同时, 由于能级接近, 能量从 Eu^{3+} 的 5D_3 转移到 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2}$ 能级, 然后返回 Dy^{3+} 的 $^6H_{15/2}$ 和 $^6H_{13/2}$ 能级, 分别对应于图 4(b) 中的 487 和 576 nm 发射^[15]。由于存在能量转移现象, 使得 Dy^{3+} 的引入抑制了 Eu^{3+} 的发光。

另外, 我们对 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 掺杂比例对发光的影响进行了比较, 由图 4(e) 可知, Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 双掺比例分别为 3:7, 5:5 和 7:3 时, 样品的坐标分别为 (0.448 2, 0.391 1), (0.480 5, 0.374 5) 和 (0.518 6, 0.367 9), 说明随着 Dy^{3+} 占比的增加, 荧光粉颜色由红色向橙红色转变。这是因为当 $\text{Eu}^{3+}:\text{Dy}^{3+}$ 比例为 7:3 时发射谱以 Eu^{3+} 红光发射为主, Dy^{3+} 发光较弱, 随着 Dy^{3+} 比例的增加, 抑制了 Eu^{3+} 的发光, 比例为 5:5 时, Dy^{3+} 的蓝光发射和 Eu^{3+} 的红光发射强度接近, 比例为 3:7 时发射谱以 Dy^{3+} 蓝光发射为主, Eu^{3+} 红光

发光较弱, 说明通过调控 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 比例, 可实现荧光粉颜色的调控。

3 结 论

采用高温固相法合成了 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉, 通过 XRD 和 SEM 对样品的结构和形貌进行了表征。研究了 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的下转换发光性质。结果表明, $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉在 395 nm 紫外光和 466 nm 蓝光激发下, 主要发光属于 Eu^{3+} 的 593 和 613 nm 的发射, 并且通过改变激发波长, 实现 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉颜色由橙红色到红色的转变。引入 Dy^{3+} 后, 发射光谱出现 Dy^{3+} 的 486 nm 的蓝光发射 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) 和 576 nm 的橙光发射 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), 对 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,3,4}$ 跃迁有抑制作用, 色坐标从红色区域向橙色区域过渡。 $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的颜色可调的下转换发光特性在显示方面具有良好的应用前景。

References

- [1] Si J Y, Liu N, Song S Y, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 719: 171.
- [2] Wu Xiulan, Zheng Jinle, Ren Qiang, et al. Polyhedron, 2019, 164: 17.
- [3] Chauhan A O, Bajaj N S, Omanwar S K. Bulletin of Materials Science, 2017, 40(1): 1.
- [4] Shi Lei, Han Yajie, Wang Shuang, et al. Journal of Electronic Materials, 2019, 48(8): 5143.
- [5] Klement R, Drdliková K, Kachlik M, et al. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41: 4896.
- [6] Qian B, Wang Z, Wang Y, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159273.
- [7] Marciniak L, Bednarkiewicz A, Strek W. Journal of Luminescence, 2017, 184: 179.
- [8] Qin Kailong, Sun Jingbo, Zhu Xudong, et al. Journal of Luminescence, 2021, 233: 117920.
- [9] Tang Qifeng, Yang Tao, Guo Biao, et al. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2021, 235: 166650.
- [10] Abdullahi I, Iashim S, Ghoshal S K, et al. Materials Chemistry and Physics, 2020, 247: 122862.
- [11] Li Wen, Fang Gaoyang, Wang Yan, et al. Vacuum, 2021, 188: 110215.
- [12] Zhu Rui, Jia Ke, Bi Zun, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2020, 290: 121592.
- [13] Niu Jialiang, Ding Heping, Zhou Wei, et al. Applied Physics A, 2020, 126: 378.
- [14] Qiao Xuebin, Xin Jing, Nie Xinming, et al. Dyes and Pigments, 2017, 143: 103.
- [15] Wu Yuheng, Yang Yaoyao, Liu Bingfa, et al. The Journal of Biological and Chemical Luminescence, 2021, 36(4): 914.

Eu³⁺ /Dy³⁺ Co-Doped Sr₃Y₂(BO₃)₄ Phosphor Luminous Properties Research

HU Xin-yan¹, CAO Long-fei¹, LI Jin-hua^{1, 2, 3}, LI Shuang^{1*}

1. School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. Key Laboratory of Cross-scale Micro-Nano Manufacturing, Ministry of Education, Changchun 130022, China

3. Jilin Provincial Key Laboratory of Nanophotonics and Biophotonics, Changchun 130022, China

Abstract Rare earth-doped luminescent materials have always been a hot spot in the field of scientific research and are widely used in the fields of white light LEDs, temperature sensing, display imaging, new energy and lasers. The matrix structure has a significant influence on the photoluminescence properties of rare-earth ions. Among many luminescent matrix materials, borate has the advantages of a wide range of light transmission, high optical damage threshold, better thermal stability and chemical stability. Alkaline-earth and rare-earth metal borates Sr₃Y₂(BO₃)₄ have excellent optical properties, and the study of its luminescence properties is of great significance. The rare-earth ion Eu³⁺ ions have a 4f⁶ electron layer, which is a typical down-conversion luminescence center ion, and is often selected as an activator of red luminescent materials. Dy³⁺ ions have a 4f⁹ electron layer, a typical down-conversion luminescence center ion. Under the excitation of ultraviolet light, there is a strong fluorescence emission in the blue and orange light areas. This paper synthesised, Sr₃Y₂(BO₃)₄ : Eu³⁺ /Dy³⁺ phosphors by high-temperature solid-phase method. XRD and SEM characterized the structure and morphology of the samples. XRD results showed that when sintered at 1 000 °C for 5 hours, 20% excess of H₃BO₃ is the best preparation conditions, and doping with a small amount of Eu³⁺ ions and Dy³⁺ ions did not change the lattice structure of Sr₃Y₂(BO₃)₄. The SEM image shows that the average grain size of the Sr₃Y₂(BO₃)₄ matrix is 2~4 μm, compared with the SEM image of the 10% Eu³⁺ single-doped sample and 5% Eu³⁺ /5% Dy³⁺ double-doped sample, the morphology and size of the matrix Sr₃Y₂(BO₃)₄ did not change significantly. The luminescence results of Sr₃Y₂(BO₃)₄ : Eu³⁺ samples show that the main luminescence of Eu³⁺ mono-doped Sr₃Y₂(BO₃)₄ phosphors at concentrations of 5%, 10% and 15% under excitation at 395nm and 466 nm is located at 593 and 613 nm. For red light emission, the peak intensity increases first and then decreases with the increase of Eu³⁺ concentration. When the doping concentration is 10%, the luminescence intensity is the highest, indicating a concentration quenching phenomenon. The CIE chromaticity coordinates results show that the excitation wavelength changes from 395 to 466 nm, and the emission color of Sr₃Y₂(BO₃)₄ : Eu³⁺ phosphor changes from orange-red to red. After the introduction of Dy³⁺, the emission spectrum of Sr₃Y₂(BO₃)₄ : Eu³⁺ /Dy³⁺ samples showed the 486 nm blue emission (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}) and 576 nm orange emission (⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}) of Dy³⁺, And with the increase of Dy³⁺ ions concentration, it has an inhibitory effect on the ⁵D₀→⁷F_{1, 2, 3, 4} transition of Eu³⁺. The CIE coordinates results show that by adjusting the ratio of doped ions Eu³⁺ and Dy³⁺, the color of Sr₃Y₂(BO₃)₄ : Eu³⁺ /Dy³⁺ phosphor can be changed from the red area to the orange area, indicating that it has a good application prospect in the display.

Keywords Sr₃Y₂(BO₃)₄ : Eu³⁺ /Dy³⁺; Color adjustable; Downconversion luminescence

(Received Jun. 2, 2021; accepted Nov. 21, 2021)

* Corresponding author