

文章编号: 1000-7032(2012)10-1101-06

# 退火温度对 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$ 薄膜形貌和发光性质的影响

杨 智<sup>1\*</sup>, 鲁 芳<sup>1</sup>, 温亚林<sup>1</sup>, 李建业<sup>2</sup>, 陶 冶<sup>3</sup>

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500;

2. 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083;

3. 中国科学院高能物理研究所 北京同步辐射装置, 北京 100049)

**摘要:** 利用水热反应和高温退火, 在 100 nm 孔径的多孔氧化铝 (AAO) 模板表面制备了  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  发光薄膜。通过 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和光致发光 (PL) 等手段表征了  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  薄膜的结构、形貌和发光性质。SEM 显示  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  的形貌可通过调节退火温度控制。XRD 和 PL 的结果表明, 在 AAO 模板的表面所组装的  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  为六方碳钙石型 (Vaterite-type) 结构。PL 的结果表明:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  和  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的相对发射强度与退火温度有关,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  红色发射与  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  橙色发射之比值随退火温度的降低而增加, 降低退火温度可使  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  样品的色纯度得到改善。

**关键词:**  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  薄膜; 水热反应; 高温退火; 形貌; 发光性质

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123310.1101

## Influence of The Annealing Temperature on The Morphologies and Luminescent Properties of $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$ Thin Films

YANG Zhi<sup>1\*</sup>, LU Fang<sup>1</sup>, WEN Ya-lin<sup>1</sup>, LI Jian-ye<sup>2</sup>, TAO Ye<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. Department of Physical Chemistry, University of Science &amp; Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

\* Corresponding Author, E-mail: kmyangz@hotmail.com

**Abstract:**  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  thin films were successfully prepared on porous anodic aluminum oxide (AAO) template surface with a pore size of 100 nm by using a hydrothermal process combined with high-temperature annealing. The morphology, crystal structure, and luminescent properties of the as-prepared  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  thin films were characterized. The morphologies of the as-prepared  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  thin films could be controlled through adjusting the annealing temperature. X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) results show the as-prepared  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  materials are vaterite-type  $\text{GdBO}_3$  phase. PL results indicate the relative intensities in  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  and  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  transitions are very sensitive to the annealing temperature, the ratio value of the red emission ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) to the orange emission ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) of  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  samples increase with the decrease of the annealing temperature. The color purity improvement of  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  thin films is obtained by decreasing the annealing temperature.

**Key words:**  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  thin films; hydrothermal process; high-temperature annealing; morphologies; luminescent properties

收稿日期: 2012-06-25; 修订日期: 2012-08-16

基金项目: 云南省自然科学基金(2007B201M)资助项目

作者简介: 杨智(1965-), 男, 云南景东人, 博士, 教授, 主要从事无机材料化学的研究。

E-mail: kmyangz@hotmail.com

## 1 引 言

具有六方碳钙石 (Vaterite) 结构的稀土正硼酸盐 ( $REBO_3$ ,  $RE = Gd, Y$ ) 在真空紫外光谱区域有很好的透明性和高的损伤阈值以及在 VUV 光谱区有强的吸收, 可以作为一种重要的 VUV 荧光材料基质<sup>[1-2]</sup>。( $GdY$ ) $BO_3: Eu^{3+}$  是最好的 VUV 红色荧光材料之一, 被广泛应用于等离子显示屏 (PDP) 和无汞荧光灯中。在  $REBO_3$  结构中, 稀土离子处于中心对称的格位<sup>[3]</sup>。用固相反应合成的  $REBO_3: Eu^{3+}$  样品的特征发射为  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  磁偶极跃迁, 而  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  电偶极跃迁相对较弱<sup>[2,4]</sup>。因此,  $REBO_3: Eu^{3+}$  不是理想的 PDP 和无汞荧光灯用荧光材料。

最近, 溶胶凝胶法<sup>[5]</sup>、喷雾热分解法<sup>[6]</sup>、燃烧合成<sup>[7]</sup>、水热/溶剂热合成<sup>[8-11]</sup>、共沉淀法<sup>[12]</sup> 等方法被用来降低  $REBO_3: Eu^{3+}$  材料的合成温度。 $REBO_3: Eu^{3+}$  纳米颗粒<sup>[8]</sup>、鼓状微晶<sup>[9]</sup>、环形状聚集<sup>[11]</sup>、纳米管/纳米带<sup>[13]</sup> 已被成功地合成出来,  $REBO_3: Eu^{3+}$  纳米材料的发光性质得到了明显的改善。一些研究小组报道<sup>[12-15]</sup>, 与块状  $YBO_3: Eu^{3+}$  相比,  $YBO_3: Eu^{3+}$  纳米材料的发光强度和色纯度都得到了显著改善, 有可能成为理想的 VUV 荧光材料。

纳米尺寸  $REBO_3: Eu^{3+}$  的合成、形貌和发光性质已被广泛研究<sup>[5-15]</sup>。水热/溶剂热方法被广泛地用来合成稀土正硼酸盐粉体和其微结构<sup>[8-11]</sup>。由于纳米材料新奇的性质在理论研究以及在光学、电子学、磁学和催化领域有潜在的应用前景, 所以, 具有特定尺寸和形貌的纳米材料的定向合成已引起人们的广泛兴趣<sup>[16-17]</sup>, 已有许多纳米材料控制合成的报道<sup>[18-19]</sup>。多孔氧化铝 (AAO) 模板具有孔径可以调控的高度有序多孔阵列, 被广泛用来制备一维材料和薄膜材料<sup>[20-22]</sup>。然而, 仅有少量文献报道用 AAO 模板通过水热法结合高温退火制备  $REBO_3: Eu^{3+}$  薄膜和一维材料<sup>[21-22]</sup>。我们报道了用 50 nm 孔径的 AAO 模板制备具有花瓣形  $YBO_3: Eu^{3+}$  薄膜<sup>[21]</sup> 和在 200 nm 孔径 AAO 模板的表面制备  $GdBO_3: Eu^{3+}$  一维纳米材料<sup>[22]</sup> 的研究工作。本文研究了退火温度对在 100 nm 孔径 AAO 模板表面组装的  $GdBO_3: Eu^{3+}$  样品的形貌及发光性质的影响。

## 2 实 验

用水热法制备  $Gd_{0.95}Eu_{0.05}BO_3/AAO$  样品<sup>[22]</sup>。将一定量的  $Gd_2O_3$  (99.99%)、 $Eu_2O_3$  (99.99%) 和  $H_3BO_3$  (A. R.) (过量 80%) 溶于稀  $HNO_3$  溶液中, 溶液中稀土离子的总量控制在 0.02 mol/L,  $n(Gd):n(Eu) = 0.95:0.05$ 。用  $V(NH_3):V(H_2O) = 1:1$  的稀氨水溶液调节溶液的 pH 为 7。最终的溶液和 AAO 模板被转移到反应釜中。将反应釜置于 240 °C 炉内保温 12 h, 然后冷却至室温。从反应釜中取出  $Gd_{0.95}Eu_{0.05}BO_3/AAO$  样品, 用蒸馏水和无水乙醇洗净, 在 80 °C 温度下烘干, 最后分别于 600, 800, 900, 1 000 °C 退火 10 h。

Whatman 公司提供 100 nm 孔径的 AAO 模板 (直径 25 mm), 样品的物相分析在国产 DX-2700 型 X 射线衍射仪上进行 (铜靶), SEM 图像在 XL30ESEM-TMP 型扫描电子显微镜上完成, 光谱测试在中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置 4B8 真空紫外光谱站进行<sup>[23]</sup>, 有关光谱仪器的参数 (分辨率) 参见文献<sup>[23]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $GdBO_3: Eu^{3+}/AAO$ ( $\phi = 100$ nm) 样品的 X 射线衍射分析

图 1 是 240 °C 水热反应 12 h 得到的  $GdBO_3: Eu^{3+}/AAO$  ( $\phi = 100$  nm) 样品经过不同温度退火后的 XRD 谱。经过 600, 800, 900 °C 退火的样品, 所有的衍射峰与六方碳钙石结构的  $GdBO_3$  的标

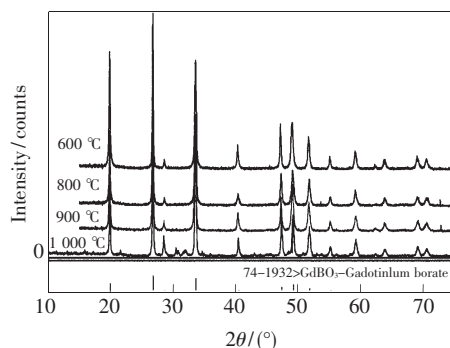


图 1 水热制备的  $GdBO_3: Eu^{3+}/AAO$  ( $\phi = 100$  nm) 样品经不同温度退火后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared  $GdBO_3: Eu^{3+}/AAO$  ( $\phi = 100$  nm) samples hydrothermally synthesized at 240 °C for 12 h after annealed at different temperatures for 10 h

准谱图(JCPDS, No. 13-0483 和 No. 74-1932)一致;在1 000 °C下退火的样品,XRD图中除了GdBO<sub>3</sub>相外,还有少量杂质相,但因杂质相的量少无法确定其可能的组成。XRD结果表明,在1 000 °C下退火时,AAO模板与产物GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>间发生了化学反应。为了防止AAO模板和GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>反应,退火温度应该低于1 000 °C。

### 3.2 GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO ( $\phi = 100$ nm) 样品的SEM图像分析

图2是在100 nm孔径AAO模板表面的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>经过不同温度退火10 h后的SEM图像。从图2(a)~(d)可以明显看出,有两层具有

不同形貌的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>沉积在AAO模板的表面,底层GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>的形貌为方块状,上层(表层)GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>具有一维形貌(纳米棒/纳米带)。图2(a)是沉积在AAO模板表面的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>经过1 000 °C退火10 h的SEM图像,表层有大量的纳米带和少量的纳米棒,大部分一维纳米材料的长度约为1 μm。图2(b)~(d)是沉积在AAO模板表面的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>分别经过900,800,600 °C退火10 h的SEM图像,所得到的纳米材料的形貌为纳米带。图2(e)是240 °C水热反应10 h制备的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO样品的SEM图像,AAO模板表面主要是一层方块状的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>。

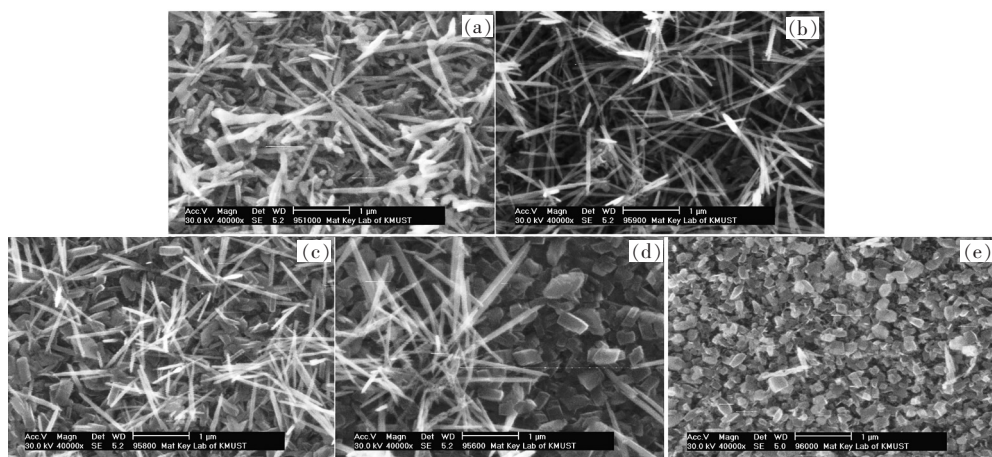


图2 沉积在AAO模板表面的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的SEM图像。(a) 1 000 °C;(b) 900 °C;(c) 800 °C;(d) 600 °C;(e) 未退火。

Fig. 2 SEM images of GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> samples deposited on the porous AAO template surface with 100 nm pore size after annealed at different temperatures for 12 h. (a) 1 000 °C, (b) 900 °C, (c) 800 °C, (d) 600 °C, and (e) not annealed.

我们曾用GdBO<sub>3</sub>的结构相变解释了经不同温度退火后在200 nm孔径AAO模板表面沉积的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>一维材料形貌的变化<sup>[22]</sup>。GdBO<sub>3</sub>具有高温相(HT相)和低温相(LT相)两种结构<sup>[3]</sup>。GdBO<sub>3</sub>的差热分析(DTA)结果显示,加热过程(曲线)在912 °C时有一吸热峰,表明GdBO<sub>3</sub>在912 °C存在固-固相转变,由低温相到高温相的相转变的起始温度为836 °C<sup>[3]</sup>。任敏等<sup>[3]</sup>用粉末衍射数据解析了GdBO<sub>3</sub>的高、低温相晶体结构,其高、低温相结构分别对应方解石型(Calcite-type)和六方碳钙石型结构,在这两种结构中稀土离子都占据对称中心的位置。在836 °C以下,低温相稳定,经过600 °C和800 °C退火后在AAO模板表面形成GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米带。退火温度高于912 °C,低

温相完全转变为高温相,所以经过1 000 °C退火后,AAO模板表面形成GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米棒。由于GdBO<sub>3</sub>高、低温相间的转变为重构式相变,涉及化学键的断裂和生成,需要较高的能量,所以在836 °C与912 °C间退火时,GdBO<sub>3</sub>的高低相共存。经过900 °C退火后,在200 nm孔径AAO模板表面形成了纳米带和纳米棒形貌的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>。然而,在100 nm孔径的AAO模板上沉积的样品经过900 °C退火后,通过SEM仅观察到了GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>纳米带。

与200 nm孔径AAO的结果比较可知<sup>[22]</sup>,在100 nm孔径AAO模板表面的一维纳米材料的量明显比200 nm孔径AAO模板表面的少。我们曾尝试在50 nm孔径AAO模板表面生长GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>一维材料,但没有获得成功。所以,我们认

为具有较大孔径的 AAO 模板对  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  一维材料的形成具有催化作用。

### 3.3 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$ ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) 样品的发光性质

为了研究沉积于 AAO 模板表面的  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  的发光性质与退火温度的关系,我们测定了不同温度退火处理后  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) 样品的发光性质。图 3 给出了  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) 归一化的 VUV 激发光谱图,监控波长为  $593 \text{ nm}$  ( $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ )。图中峰值为  $235 \text{ nm}$  的带谱是众所周知的  $\text{O}_2^- \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带(CT带),位于  $\sim 160 \text{ nm}$  的带谱为硼酸根基团的吸收(硼酸根基团成键轨道与反键轨道间的能量差),即硼酸根离子的吸收(BA)<sup>[2]</sup>。从图 3 可知,CT带的相对强度随退火温度的升高而降低,BA带的相对吸收强度则随退火温度的升高而增加。

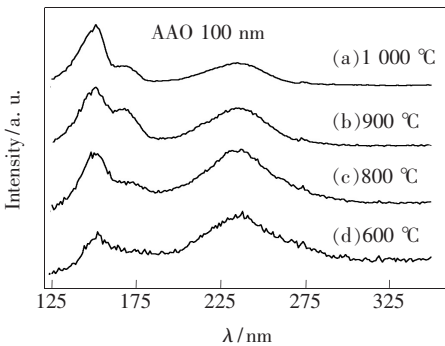


图 3  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) 样品的归一化激发光谱图,监控波长为  $593 \text{ nm}$ 。

Fig. 3 Normalized excitation spectra of  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) samples by monitoring the  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (at  $593 \text{ nm}$ ) emission after annealed at different temperatures

图 4 给出了  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) 样品经  $152 \text{ nm}$  VUV 光激发后归一化的发射光谱图。 $580 \sim 720 \text{ nm}$  范围内的发射光谱归属于  $\text{Eu}^{3+}$  从  ${}^5\text{D}_0$  激发态到基态  ${}^7\text{F}_j$  ( $J=0,1,2,3,4$ ) 的发射过程, $593 \text{ nm}$  橙红色的发射为  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  磁偶极跃迁发射, $610 \text{ nm}$  和  $625 \text{ nm}$  的红色发射为  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  电偶极跃迁发射。 $\text{Eu}^{3+}$  离子从  ${}^5\text{D}_0$  激发态到基态  ${}^7\text{F}_j$  ( $J=0,1,2,3,4$ ) 的发射强度依赖于  $\text{Eu}^{3+}$  离子的局域环境的对称性。根据 Judd-Ofelt 理论<sup>[24]</sup>,磁偶极跃迁是允许的,电偶极跃迁过程是禁戒的;但对于大多数情况, $\text{Eu}^{3+}$  离

子的局部环境不是中心对称的,宇称禁戒部分被解除,如在  $\text{RE}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) 体系中, $\text{Eu}^{3+}$  占据  $\text{C}_2$  格位。当  $\text{Eu}^{3+}$  占据中心对称性格位时, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁发射相对较强;然而, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射是宇称禁戒的, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  的跃迁发射较弱。

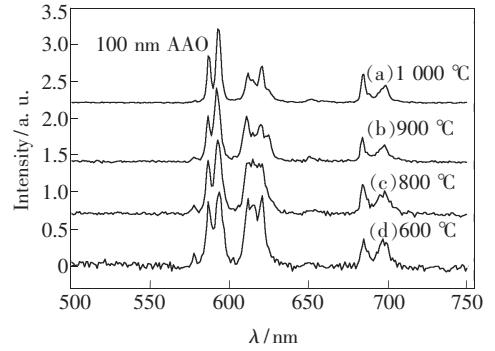


图 4  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) 样品的归一化发射光谱图,激发波长为  $152 \text{ nm}$ 。

Fig. 4 Normalized emission spectra of  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  ( $\phi = 100 \text{ nm}$ ) samples under  $152 \text{ nm}$  excitation after annealed at different temperatures

经过不同温度退火的  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  样品,其  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J=0,1,2$ ) 跃迁发射的强度和峰形明显不同。从图 4 可知:

- (1)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  ( $578 \text{ nm}$ ) 跃迁发射强度随退火温度的升高而减弱;
- (2)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  跃迁发射由  $587 \text{ nm}$  和  $592 \text{ nm}$  的双峰组成,位于  $587 \text{ nm}$  的发射峰的相对跃迁发射强度对退火温度不敏感;
- (3)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射强度随退火温度的降低而增大,尤其是当退火温度低于  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射强度明显增大。

对于低温退火的样品, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射的积分强度比  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的大,所以位于  $\sim 620 \text{ nm}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  红色跃迁发射是主要的;当退火温度高于  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时,位于  $593 \text{ nm}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  橙色跃迁发射较强。因此,  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{AAO}$  样品的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  红色发射与  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  橙色发射之比随退火温度的降低而增加。红橙比与退火温度的关系列于图 5 中。从图 5 可知,随着退火温度从  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,红橙比随退火温度增加而缓慢下降;然而,当退火温度为  $800 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  时,红橙比随退火温度增加迅速下降。因退火温度低于



600 °C时,GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO样品的发射强度弱,本文没有给出相应的红橙比。从图5可知,用不同的激发光源给出的红橙比与退火温度的关系是一致的。在较低温度退火后,GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO样品的红色发射增强。典型的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>电偶极跃迁强烈依赖于晶体结构中Eu<sup>3+</sup>离子的局部对称性。当Eu<sup>3+</sup>离子占据中心对称的格位时,电偶极跃迁是禁戒的;然而,当Eu<sup>3+</sup>离子占据非中心对称的格位时,宇称禁戒部分被解除。一些研究小组发现<sup>[12-15]</sup>,在YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>体系中,具有纳米尺寸的YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的红色发射得到改善。这一结果可用纳米效应来解释,当具有纳米尺寸的YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>表面的Eu<sup>3+</sup>的中心对称性被破坏时,Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射增强,发光颜色得到改善<sup>[12-15]</sup>。

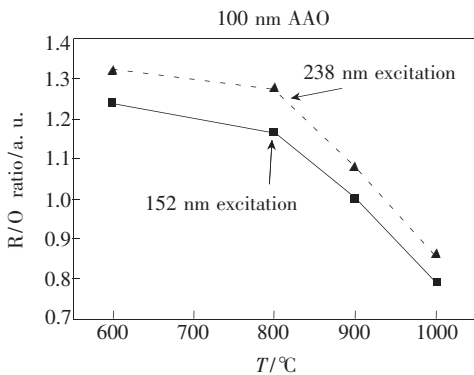


图5 GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO ( $\phi = 100$  nm)样品的红橙比与退火温度的关系

Fig. 5 Dependence of the ratio of the red emission (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>) to the orange emission (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>) of GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO ( $\phi = 100$  nm) samples on the annealing temperature. Solid line: by 152 nm VUV excitation; dash line: by 238 nm UV excitation.

在GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO体系中,Eu<sup>3+</sup>离子发射的红橙比可能与GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的结晶度有关:高温退火时,GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的结晶度高、表面缺陷少、晶格畸变小,Eu<sup>3+</sup>占据中心对称格位,导致<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>跃迁发射较<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射强,红橙比低,发光颜色为橙色;低温退火时,GdBO<sub>3</sub>:

Eu<sup>3+</sup>样品的结晶度差、表面缺陷多、晶格畸变程度高,处于晶格表面的Eu<sup>3+</sup>离子的环境明显与位于晶格内部的不同,对称性降低,Eu<sup>3+</sup>离子的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射较<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>的强,红橙比随退火温度的降低而增大,发光颜色以红色为主。基于以上讨论,降低退火温度能够使GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO样品的发光颜色得到改善。

从图3的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO的激发光谱图可知:升高退火温度导致BA带的强度增加和CT带的强度降低,即BA/CT比值随退火温度的升高而增大。根据上述发射光谱的分析,可以得出BA带和CT带的相对吸收强度与GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的结晶度有关,随着退火温度的升高,所合成的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品结晶度高、表面缺陷减少、晶格畸变程度降低,Eu<sup>3+</sup>几乎处于中心对称的格位,CT带的相对强度降低,BA带的相对强度增加,即BA/CT比值随退火温度升高而增大。因此,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>跃迁发射较<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射强,导致红橙比随退火温度的升高而减小。当退火温度降低时,GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的结晶度差、表面缺陷多、晶格畸变明显,位于样品表面的Eu<sup>3+</sup>的环境与处于晶格内部的离子不同,位于表面的Eu<sup>3+</sup>离子占据非中心对称的格位,即位于表面的Eu<sup>3+</sup>离子环境遭到破坏。降低退火温度的结果是导致CT带相对强度增加和BA带的相对强度降低。随着退火温度降低,CT/BA比值增大,<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>跃迁发射为主,红橙比增大,GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO样品发光的色纯度得到改善。

## 4 结 论

通过水热反应和高温退火,可以在100 nm孔径AAO模板的表面组装GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>材料。SEM结果表明GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>的形貌可以通过退火温度控制。XRD和PL的结果表明:沉积在AAO模板表面的GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>具有六方碳钙石型结构,GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>/AAO样品的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>和<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>相对发射强度可以通过退火温度调节。

## 参 考 文 献:

- [1] Veenis A W, Bril A. On the vacuum-ultraviolet excitation spectra and quantum efficiencies of luminescent powder, mainly rare earth activated borates [J]. *Philips J. Res.*, 1978, 33(3-4):124-132.
- [2] Yang Z, Ren M, Lin J H, et al. The crystal structure and VUV luminescent properties of the rare earth borates [J].

- Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2000, 21(9):1339-1343 (in Chinese).
- [ 3 ] Ren M, Lin J H, Dong Y, *et al.* Structure and phase transition of GdBO<sub>3</sub> [J]. *Chem. Mater.*, 1999, 11(6):1576-1580.
- [ 4 ] Boyer D, Bertrand-Chadeyron G, Mahiou R, *et al.* Synthesis dependent luminescence efficiency in Eu<sup>3+</sup> doped polycrystalline YBO<sub>3</sub> [J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9(1):211-214.
- [ 5 ] Jung K Y, Kim E J, Kang Y C. Morphology control and optimization of luminescent properties of YBO<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor particles prepared by spray pyrolysis [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(3):H69-H73.
- [ 6 ] Wang L S, Lin J, Zhou Y H. Synthesis of spherical YBO<sub>3</sub>:Eu phosphors by spray pyrolysis method [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2004, 25(1):11-15 (in Chinese).
- [ 7 ] Tukia M, Holsa J, Lastusaari M, *et al.* Eu<sup>3+</sup> doped rare earth orthoborates, RBO<sub>3</sub> (R=Y, La and Gd), obtained by combustion synthesis [J]. *Opt. Mater.*, 2005, 27(9):1516-1522.
- [ 8 ] Li Z H, Zeng J H, Li Y D. Solvothermal route to synthesize well-dispersed YBO<sub>3</sub>:Eu nanocrystals [J]. *Small*, 2007, 3(3):438-443.
- [ 9 ] Jiang X C, Sun L D, Feng W, *et al.* Acetate-mediated growth of drumlike YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> crystals [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2004, 4(3):517-520.
- [ 10 ] Guo X, Wang Y H, Zhang J C. Synthesis multifarious morphologies and sizes of YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors, and clarification of the crystal structure of YBO<sub>3</sub> [J]. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311(8):2409-2417.
- [ 11 ] Xu Y F, Ma D K, Chen X A, *et al.* Bisurfactant-controlled synthesis of three-dimensional YBO<sub>3</sub>/Eu<sup>3+</sup> architectures with tunable wettability [J]. *Langmuir*, 2009, 25(12):7103-7108.
- [ 12 ] Yadav R S, Dutta R K, Kumar M, *et al.* Improved color purity in nano-size Eu<sup>3+</sup>-doped YBO<sub>3</sub> red phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(9):1078-1082.
- [ 13 ] Song H W, Yu H Q, Pan G H, *et al.* Electrospinning preparation, structure, and photoluminescence properties of YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanotubes and nanowires [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(14):4762-4767.
- [ 14 ] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, *et al.* Fluorescence intensity and color purity improvement in nanosized YBO<sub>3</sub>:Eu [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(8):1447-1449.
- [ 15 ] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, *et al.* Size dependence of luminescent properties for hexagonal YBO<sub>3</sub>:Eu nanocrystals in the vacuum ultraviolet region [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(12):9783-9788.
- [ 16 ] Service R F. Molecules get wired [J]. *Science*, 2001, 294(5551):2442-2443.
- [ 17 ] Appell D. Wired for success [J]. *Nature*, 2002, 419(6907):553-555.
- [ 18 ] Zhou F, Zhao X M, Liu Y Q, *et al.* Synthesis of millimeter-range orthorhombic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires and impact of thermodynamic and kinetic properties of the oxidant on the synthetic process [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2008(16):2506-2509.
- [ 19 ] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. Cellulose-directed growth of selenium nanobelts in solution [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(1):159-163.
- [ 20 ] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structure of anodic alumina [J]. *Science*, 1995, 268(5216):1466-1468.
- [ 21 ] Yang Z, Song F, Wang X L. Preparation and characterization of flower-like YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin films [J]. *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2008, 29(8):1532-1534 (in Chinese).
- [ 22 ] Yang Z, Wen Y L, Sun N, *et al.* Morphologies of GdBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> one-dimensional nanomaterials [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 489(1):L9-L12.
- [ 23 ] Tao Y, Huang Y, Gao Z H, *et al.* Developing VUV spectroscopy for protein folding and material luminescence on beamline 4B8 at the Beijing synchrotron radiation facility [J]. *J. Synchrotron Rad.*, 2009, 16(6):857-863.
- [ 24 ] Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3):750-761.