

文章编号: 1000-7032(2012)09-0949-05

$\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质及能量传递

张园园, 夏志国*, 吴微微

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉, 并研究了其发光性质与能量传递过程。 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉在 300 ~ 400 nm 的近紫外光有效激发下产生 489, 544, 594, 614, 624 nm 的发射谱线, 分别对应于 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的特征跃迁。荧光寿命测试表明, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大, Tb^{3+} 寿命逐渐缩短, 证实该体系中存在 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程, 能量传递效率最大值为 20.53%。在对 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级结构进行分析的基础上, 进一步探讨了 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递过程。 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉具有良好的红色发光性质, 是潜在的可以应用于白光 LED 的光转换材料。

关键词: 白光 LED; $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123309.0949

Luminescence Properties and Energy Transfer of $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$

ZHANG Yuan-yuan, XIA Zhi-guo*, WU Wei-wei

(School of Materials Sciences and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

* Corresponding Author, E-mail: xiazg@cugb.edu.cn

Abstract: Series of $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ phosphors were prepared by the high temperature solid-phase method, and their luminescent properties and the energy transfer process were investigated. $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ phosphors can produce 489, 544, 594, 614, 624 nm emission lines under near-ultraviolet light (300 ~ 400 nm) excitation. The lifetime of Tb^{3+} decreased with the increasing addition of Eu^{3+} , which proved there exist energy transfer process from Tb^{3+} to Eu^{3+} . When the mole fraction of Eu^{3+} was 0.07, the lifetime of Tb^{3+} dropped to 1.20 ms and the energy transfer efficiency was calculated to be 20.53%. Meanwhile, the energy transfer process from Tb^{3+} to Eu^{3+} was further studied by analyzing energy level structures of Tb^{3+} and Eu^{3+} . The phosphors exhibit good red luminescence properties, which can be used in white light emitting diodes (LEDs).

Key words: LED; $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$; energy transfer

1 引 言

以白光 LED 为代表的固体照明一直以来受

到了世界各国的广泛关注, 经过几十年的发展, 目前正朝功率化的方向和普通照明领域发展^[1]。与传统的照明工具(白炽灯, 荧光灯)相比, 白光

收稿日期: 2012-06-03; 修订日期: 2012-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(51002146); 中央高校基本科研业务费专项基金(2010ZY35, 2011YYL131); 中国地质大学(北京)大学生创新性实验计划(2012AG0025)资助项目

作者简介: 张园园(1989-), 女, 陕西人, 主要从事稀土发光材料方面的研究。

E-mail: 939394352@qq.com

LED 具有良好的光利用率、高稳定性和颜色调节性,被认为是新一代的光源^[2-3],白光 LED 用光转换荧光粉因而也成为发光材料领域的一个重要研究内容。

硼酸盐类化合物种类繁多,为新的材料探索提供了十分有利的条件。此类材料能有效掺杂 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Nd^{3+} 等稀土离子,具有较好的物理化学稳定性和发光性能。在三硼酸盐的结构中,含有 1 个非 BO_3^- 的“自由氧”原子,可沿着掺杂的稀土离子链形成快速的一维能量传递,使之具有优良的发光性能,是很好的发光基质。因此,三硼酸盐化合物在白光 LED 荧光粉的设计合成领域引起了越来越多的关注^[4-7]。杨志平等^[8]制备了 $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,发现该体系中存在能量传递,样品在 Eu^{3+} 的低掺杂量下即能产生很强的红光发射;周立亚等^[9]也对 $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光性质进行了研究。

然而,以 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 为基质的荧光粉,其在紫外光下的光学性质以及在白光 LED 方面的应用研究还非常少。 Eu^{3+} 的发光属于窄带发射,在长波区有良好的发光特性,是应用最多且研究最为成熟的激活剂。荧光粉从受外界激发到产生发射光前这一过程中激发能的传输,是发光材料发光机理研究的重要方面^[10-12]。本文以 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 为基质制备了不同含量 Eu^{3+} 掺杂的系列荧光粉,对其发光性质及其能量传递进行了研究。对制得的 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ 荧光粉进行了荧光光谱分析及寿命分析,得到 Eu^{3+} 的最佳掺杂摩尔分数为 0.07,同时证明在 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ 体系中存在 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程。

2 实 验

2.1 样品的制备

实验中使用的原料主要有 SrCO_3 (A. R.)、 H_3BO_3 (A. R.)、 Gd_2O_3 (99.99%)、 Tb_4O_7 (99.99%) 和 Eu_2O_3 (99.99%)。采用高温固相法,按化学式 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ 所示的计量比分别称取 SrCO_3 、 H_3BO_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Eu_2O_3 等原料,在玛瑙研钵中充分研磨,使之混合均匀后放入刚玉坩埚。实验采用先预烧后成烧的烧成方法,首先将混合均匀的原料于 500 °C 下预烧 8 h,冷却、

研磨后再于 1 000 °C 弱还原气氛 (CO) 下成烧 3 h,冷却后将其研磨获得 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ 系列荧光粉样品。

2.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪 (辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),在工作电压 40 kV、工作电流 30 mA 的条件下测定样品的粉末衍射图。采用日本 Hitachi 公司 F-4600 荧光光谱仪测量样品的激发与发射光谱,激发光源为 150 W 汞灯,光电倍增管电压为 400 V。采用荧光光谱仪 (FluoroLog-3, HORIBA) 测定材料荧光寿命。所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 由下到上依次为 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 以及 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}(\text{BO}_3)_3$ 的 X 射线衍射 (XRD) 图。从图中可以看出,实验制得的 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5-x}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 样品的衍射峰的位置与 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}(\text{BO}_3)_3$ 以及 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ 的基本吻合。由于目前未能找到 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 的标准卡片,所以采用和 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 同结构的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 标准卡片 (ICSD-246230) 与 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 样品进行对比。由图 1 可以发现,二者衍射峰位置基本吻合,说明在所制得的 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 样品中,少量的 Eu^{3+} 进入基质晶格没有改变基质的晶体结构。

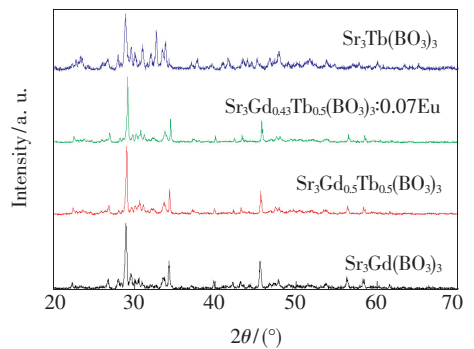


图 1 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of sample $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$

3.2 荧光光谱分析

图 2 是不同 Gd/Tb 比的 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BO}_3)_3$

样品的荧光激发 (PLE) 光谱和发射 (PL) 光谱。从图中可以看出, 激发光谱在 350 ~ 400 nm 处有较强的线状激发峰, 主峰位于 377 nm 处, 对应于 Tb^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 电子跃迁吸收。样品的发射光谱主要由位于 544, 589, 624 nm 的 3 组发射峰组成, 源于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=5, 4, 3)$ 跃迁, 属于 f-f 跃迁发射。比较 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BO}_3)_3$ 的荧光发射 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁发射) 的相对强度, 发现随着 Tb^{3+} 掺杂量的增加, 样品的发光强度呈现先增大后减小的趋势。当 Tb^{3+} 的摩尔分数为 0.5 时, 荧光粉的发光强度达到最大值。

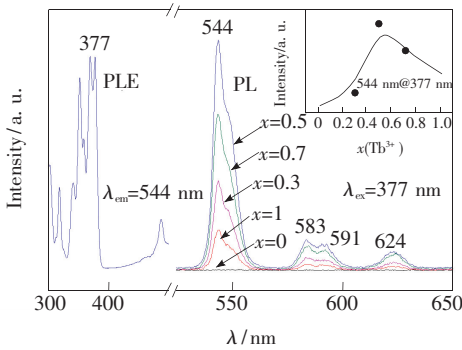


图2 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BO}_3)_3$ 的荧光光谱

Fig. 2 PLE and PL spectra of $\text{Sr}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{BO}_3)_3$ phosphors

Tb^{3+} 离子的主要荧光发射来源于亚稳态能级 $^5\text{D}_4$ 到能级 $^7\text{F}_j$ 的跃迁, 主要猝灭过程是 $^5\text{D}_3$ - $^5\text{D}_4$ 与 $^7\text{F}_6$ - $^7\text{F}_0$ 能级对之间的交叉弛豫过程。当晶体中离子的掺杂量较低时, 可以同时观察到 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 能级发出的荧光, 随着离子掺杂量的增加, $^5\text{D}_3$ 能级发出的荧光逐渐消失, $^5\text{D}_4$ 能级发出的荧光逐渐增强, 这是由于 $^5\text{D}_3$ 能级的粒子交叉弛豫过程被倒空并转移到 $^5\text{D}_4$ 能级上。故实验选用 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 作为进一步研究掺杂 Eu^{3+} 发光的合适基质。

3.3 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质

3.3.1 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 与 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 的荧光光谱分析

图3为 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 与 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 的荧光光谱图。从图3(a)中可以看出, $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 的发射光谱主要由位于 489, 544, 583, 591, 624 nm 处的发射峰组成, 主发射峰位于 544 nm 处。上述发射源自 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{5,4,3}$ 跃迁, 发光颜色为绿色^[10]。

$\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 的激发光谱由一系列处于 320 ~ 390 nm 的线状吸收峰所组成, 对应于 Tb^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 电子跃迁吸收。图3(b)为 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱。从图中可以看出, 监控 Eu^{3+} 的特征发射波长 614 nm, $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱由 350 ~ 390 nm 和 390 ~ 410 nm 的两组激发峰组成。在 350 ~ 390 nm 的宽带激发峰较强, 主峰位于 377 nm 处, 这一系列激发峰对应于 Tb^{3+} 的电子跃迁吸收, 由此也证实了 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递的存在; 而 390 ~ 410 nm 区间的谱带主峰位于 394 nm。 Eu^{3+} 的掺杂拓宽了基质的激发带。进一步地, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递的出现, 使得 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 在 489 nm 和 544 nm 处的发射峰均有一定程度减弱, 而 583, 591, 624 nm 处的发射被 Eu^{3+} 的谱线所覆盖, 发射谱主峰位于 614 nm。

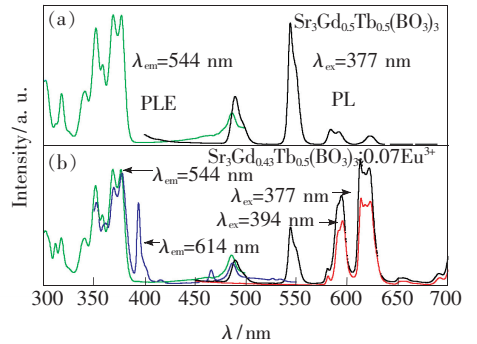


图3 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ 与 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 的荧光光谱

Fig. 3 PLE and PL spectra of $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3$ phosphors

3.3.2 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱分析

$\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 系列样品在 377 nm 激发下的发射光谱如图4所示, 可以看出, 489 nm 和 544 nm 主要源于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{5,6}$ 跃迁发射, 而 594, 614, 634 nm 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3}$ 跃迁。随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, Tb^{3+} 的发射强度逐渐降低, 当 Eu^{3+} 的摩尔分数为 0.07 时, 样品具有最大的发射值。这同时也进一步证实了 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 之间存在能量传递。 Tb^{3+} 在近紫外区的强的吸收带, 敏化 Eu^{3+} 的激发^[13], 使基质将吸收的能量传递给新的发光中心 Eu^{3+} 。

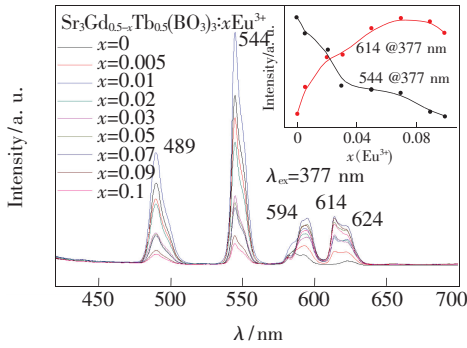


图 4 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ 样品的发射光谱

Fig. 4 The emission spectra of $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ samples

3.4 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ 的荧光寿命分析及 CIE 图

图 5 为 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0, 0.005, 0.02, 0.07$) 的荧光寿命曲线。采用以下二阶指数函数^[14]对荧光寿命曲线进行拟合:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

其中, I 是荧光强度, I_0 是初始荧光强度, A_1 和 A_2 是常数, τ_1 和 τ_2 是各部分的荧光寿命。 Tb^{3+} 的荧光有效寿命 τ^* 可以通过以下公式计算得到:

$$\tau^* = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2), \quad (2)$$

如图 5 所示, 当未掺杂 Eu^{3+} 时, Tb^{3+} 荧光寿命是 1.51 ms。随着 Eu^{3+} 掺杂量的增大, Tb^{3+} 寿命逐渐缩短。当 Eu^{3+} 的摩尔分数增加至 0.07 时, Tb^{3+} 的荧光寿命缩短到 1.20 ms。这证明随着 Eu^{3+} 掺杂量的增大, 在离子之间发生了 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递, 从而导致了 Tb^{3+} 寿命的缩短。而能量传递效率可由以下公式^[15]计算得到:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_0}{\tau_x}, \quad (3)$$

式中, τ_0 和 τ_x 分别表示不掺杂和掺杂 Eu^{3+} 时相应的 Tb^{3+} 的寿命, η_T 表示计算得到的能量传递效率。从图中计算得到的能量传递效率可以看出: 随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, 能量传递效率值增大; 当 Eu^{3+} 的摩尔分数为 0.07 时, 能量传递效率最大, 为 20.53%。

图 6 是 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 在 377 nm 波长激发下的 CIE 色度坐标图。通过计算得到 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 的色度坐标为 (0.570, 0.346), 荧光粉样品在 365 nm 紫外灯照射下的照片也已在图 6 中给出。可以看出,

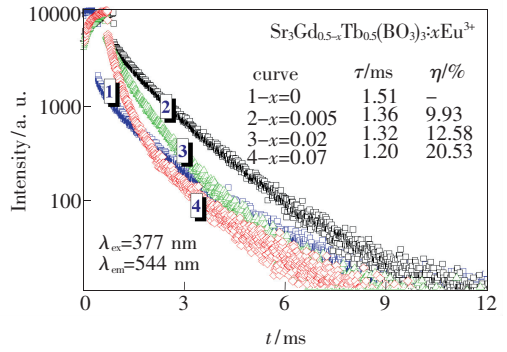


图 5 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$ 的荧光寿命图

Fig. 5 Decay curves and lifetime of $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:\text{xEu}^{3+}$

所得到的 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉能发出较鲜艳的红光, 是具有发展和研究价值的近紫外激发红色荧光粉。

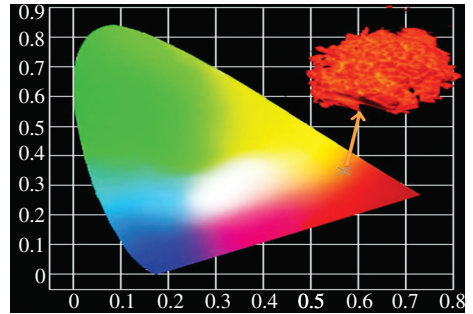


图 6 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的 CIE 图和样品图样

Fig. 6 CIE diagram and image of $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.43}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:0.07\text{Eu}^{3+}$ phosphor

3.5 能量传递及发光的机理探讨

Tb^{3+} , Eu^{3+} 的能级结构以及本文所提出的 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 能量传递过程如图 7 所示。由于 Tb^{3+} 能吸收近紫外光, 从低能态跃迁至 $^5\text{D}_4$ 高能态, 处于高能级的光子一部分跃迁至 Tb^{3+} 的低能

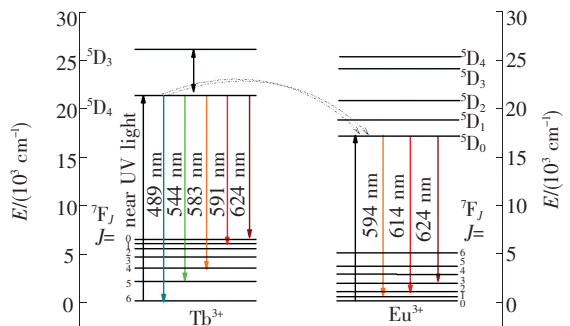


图 7 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的能级结构图

Fig. 7 The level structure of Tb^{3+} and Eu^{3+}

级, 主要为 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁, 从而能够检测到 489, 544, 583, 591, 624 nm 的发射谱线。同时另一部分能量通过 $^5\text{D}_4$ 高能态转移到 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 能态, 从而产生 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3}$ 跃迁, 并在 594, 614, 624 nm 处检测到发射谱线。 Eu^{3+} 的加入使得 489 nm 和 544 nm 的发射峰有一定程度的减弱, 而 594, 614, 624 nm 的发射峰增强, 这也进一步说明了在 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 有一对和 Eu^{3+} 匹配的能级对, 从而产生了能量传递过程, 且能量传递的方向为 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [16]。

4 结 论

采用高温固相法制备了 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 系列荧光粉, 并研究了其发光性质及能量传递过程。在近紫外光 377 nm 激发下, 489 nm 和 544 nm 谱线主要源于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{5,6}$ 跃迁发射, 而 594, 614, 634 nm 谱线对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3}$ 跃迁。当 Eu^{3+} 的摩尔分数为 0.07 时, $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 具有最大发射值。对 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 荧光寿命的分析证明, 在 $\text{Sr}_3\text{Gd}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5}(\text{BO}_3)_3:x\text{Eu}^{3+}$ 体系中存在 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程。

参 考 文 献:

- [1] Wang Z H. Research developments of novel phosphors for high powder LEDs [J]. *Materials Review* (材料导报), 2010, 24(7):1-5 (in Chinese).
- [2] Zhuo F P, Zhang W, Huo J M, et al. Synthesize and luminescence properties of $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:RE^{3+}$ ($RE = \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(3):238-242 (in Chinese).
- [3] Wang L, Zhang X, Hao Z D, et al. Energy transfer in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(5):418-422 (in Chinese).
- [4] Lin H. Studies of luminescence characteristics of Eu^{3+} -doped rare earth borates $RE\text{BaB}_9\text{O}_{16}$ ($RE = \text{rare earth ions and Y}$) [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011 (in Chinese).
- [5] Pan J G, Chen H B, Lin J L, et al. Experimental studies of Nd^{3+} -doped crystal-pulsed laser-pumped by xenon flashlamp [J]. *Journal of Ningbo University* (宁波大学学报), 2006, 19(1):27-29 (in Chinese).
- [6] Shu W G, Zheng L Z, Zhou Z C. Research developments of rare earth borates [J]. *J. Chin. Rare Earths* (中国稀土学报), 2002, 23(6):77-79 (in Chinese).
- [7] Shychuk A A, Lis S. Photoluminescence properties of nanosized strontium-yttrium borate phosphor $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ obtained by the sol-gel pechini method [J]. *J. Rare Earths*, 2011, 29(12):1161-1165.
- [8] Yang Z P, Li L H, Lu Y J, et al. Preparation and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Chin. Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2009, 37(9):1510-1513 (in Chinese).
- [9] Zhou L Y, Huang J L, Yi L H, et al. Luminescent properties of $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for white LED applications [J]. *J. Rare Earths*, 2009, 27(1):55-57.
- [10] Liu G H. *Rare Earth Materials and Application Technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:296 (in Chinese).
- [11] Guan L, Wang Y, Chen W H, et al. Fabrication and luminescent properties of red phosphor $M_3\text{BO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Ln}, \text{Y}$) [J]. *J. Rare Earths*, 2010, 28:295-298.
- [12] Gai T X, Chang S L. Study on photoluminescent material take borate as host [J]. *Journal of Yanbian University* (延边大学学报), 1997, 23(3):61-65, 78 (in Chinese).
- [13] Mikhailik V B, Kraus H. VUV sensitization of Eu^{3+} emission by Tb^{3+} in $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_3\text{-Eu}$ [J]. *J. Lumin.*, 2009, 129(9):945-947.
- [14] Xia Z G, Wang X M, Wang Y X, et al. Synthesis, structure, and thermally stable luminescence of Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Ln}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ and Lu) host compounds [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(20):10134-10142.
- [15] Zhong R X, Zhang J H, Hao Z D, et al. Luminescent properties and energy transfer in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):728-731 (in Chinese).
- [16] Zhang Siyuan. *Spectroscopy of Rare Earth Ions: Spectral Properties and Spectral Theory* [M]. Beijing: Science Press, 2008:138 (in Chinese).