

文章编号: 1000-7032(2018)03-0259-07

近紫外光激发 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的制备及发光性能

宋明君*, 王林同, 张娜娜, 任 仰, 李 丹

(潍坊学院 化学化工学院, 山东 潍坊 261061)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉, 并借助于扫描电镜 (SEM)、X 射线粉末衍射 (XRD)、激发光谱、发射光谱及荧光衰减曲线等测试手段对其形貌、结构及光谱性能进行了分析。结果显示: 与高温固相反应法相比, 采用溶胶-凝胶法得到的样品粒径均匀, 且形状更加规则。在近紫外光 (390 nm) 的激发下, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的两个主发射峰分别位于 485 nm 与 577 nm 处, 样品蓝黄比约为 0.7。在 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 基质中, Dy^{3+} 离子的最佳掺杂摩尔分数为 10%, 引起浓度猝灭的机理是激活离子间的电偶极间相互作用。随着 Dy^{3+} 离子浓度的升高, 样品荧光寿命缩短, 且荧光衰减曲线逐渐偏离单指数变化。

关键词: 钼酸盐; 荧光粉; 浓度猝灭; 色坐标

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183903.0259

Preparation and Luminescent Properties of Near UV Excited $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ Phosphors

SONG Ming-jun*, WANG Lin-tong, ZHANG Na-na, REN Yang, LI Dan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China)

* Corresponding Author, E-mail: smj521209@126.com

Abstract: $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors were synthesized by sol-gel method, and their morphology, structure and spectral properties were investigated by means of SEM, XRD, excitation and luminescent spectra, as well as luminescent decay curves. The results show that the shape and the particle size distribution of samples synthesized by sol-gel method are more regular and narrower than those synthesized by solid state method. Under the excitation of near UV light (390 nm), the samples exhibit two intensive emission bands around 485 nm and 577 nm, and the value of B/Y is about 0.7. In the host of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, the optimum mole fraction of Dy^{3+} is 10%, and the concentration quenching effect is caused by dipole-dipole interactions between Dy^{3+} ions. The luminescent lifetime becomes shorter and the decay curves become nonexponential with the increasing of Dy^{3+} concentration.

Key words: molybdate; phosphors; concentration quenching; color coordinate

收稿日期: 2017-07-24; 修订日期: 2017-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(51541205); 山东省自然科学基金(ZR2014JL029, ZR2016BQ40, ZR2017BEE038)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China (51541205); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2014JL029, ZR2016BQ40, ZR2017BEE038)

1 引 言

众所周知,我国是世界上稀土资源储量与产量最大的国家。当前,稀土元素在照明、显示、医疗、固体激光、通讯等多个领域都具有重要的应用^[1]。在众多稀土离子之中,镝(Dy^{3+})离子由于具有丰富的能级结构,从可见光到远红外波段都有着重要的发射谱带。早期,人们的研究兴趣主要集中在 Dy^{3+} 离子 ${}^6\text{H}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 能级跃迁产生的位于 $3.0 \mu\text{m}$ 波段的发射峰上。由于 $3.0 \mu\text{m}$ 波段激光受气体分子及各类悬浮物散射小,对空气中雾霾、粉尘、烟雾等具有较强的穿透力,因而在军事、遥感等领域有着重要的应用前景^[2]。

自本世纪初,随着近紫外发光二极管(UV-LED)技术的迅速发展, Dy^{3+} 离子在可见波段的发光性能引起了人们的关注。 Dy^{3+} 离子在可见波段具有两个非常重要的发射谱带,一个是由 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 能级跃迁产生的蓝光发射($\sim 480 \text{ nm}$),另一个是由 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 能级跃迁产生的黄光发射($\sim 570 \text{ nm}$)。这两个跃迁源自于同一个上能级 ${}^4\text{F}_{9/2}$,其相对发光强度受基质材料影响很大。因此,通过选择不同的基质材料,可以获得所需的蓝光或者黄光^[3]。此外,当蓝光和黄光按照合适的比例进行组合时,可以生成白光。这种单中心双色发光组合产生的白光颜色稳定、色彩还原度高,并可以有效避免多色荧光粉混合产生的颜色再吸收及配比调控问题^[4-7]。因此, Dy^{3+} 离子掺杂的发光材料也是一种很有前途的单一基质白光荧光粉。目前, Dy^{3+} 离子单掺的白光荧光粉已有很多报道,如 $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Dy}^{3+}$ ^[7]、 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2 : \text{Dy}^{3+}$ ^[8]、 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Dy}^{3+}$ ^[9]。

此外,基质材料的选择对荧光粉的发光性能也起着至关重要的作用。钼酸盐化合物由于具有物化性能稳定、成本低廉、制备工艺简单等优点而被认为是优良的固体激光基质材料和稀土发光基质材料。近几年来,人们除了对已有的钼酸盐化合物展开了广泛的研究之外,也不断探索出一些新型的钼酸盐体系,如 $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ ^[10]、 $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$ ^[11-12])、 $\text{KBaLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ ^[13-15])。其中,Meng等首次报道了一种新型三金属钼酸盐—— $\text{KBaLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$)的结构与制备方法,并系统

研究了 Yb^{3+} 与 Nd^{3+} 离子在 $\text{KBaLn}(\text{MoO}_4)_3$ 晶体中的光谱性质^[13-15]。但是,对于其他激活离子在此类化合物中的发光性质尚未见报道。为此,本文选择 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 作为基质材料、 Dy^{3+} 作为激活离子,利用溶胶-凝胶法制备了一系列 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3 : \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,深入研究了其发光特性、荧光寿命、色坐标及浓度猝灭机理,希望对该类化合物的后续研究工作提供参考和指导。

2 实 验

2.1 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3 : x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的制备

实验所用原料为 KNO_3 (A. R.)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (A. R.)、 Gd_2O_3 (99.99%)、 Dy_2O_3 (99.99%)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (A. R.)、无水柠檬酸(A. R.)及氨水(A. R.)。实验过程如下:(1)按化学计量比将 Gd_2O_3 与 Dy_2O_3 用稀硝酸溶解,然后加入 KNO_3 与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,搅拌溶解得到各类金属的硝酸盐溶液。(2)将柠檬酸溶液缓慢滴入上述溶液(柠檬酸与金属离子的量比为 2:1),滴完后搅拌 0.5 h 至两种溶液混合均匀。(3)搅拌下将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液缓慢滴入上述混合溶液,然后用氨水将溶液 pH 值调至 7 左右。(4)将混合溶液置于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热蒸发,期间不断搅拌,直至溶液变为浅黄色凝胶。(5)将凝胶置于烘箱中,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,得到黑色前驱体粉末。(6)将前驱体放置于马弗炉中,在不同温度下焙烧 5 h,得到白色粉末样品。

2.2 样品的性能表征

采用德国布鲁克(Bruker)AXS有限公司生产的 D8 AdvanceX 射线衍射仪($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, $2\theta = 5^\circ \sim 65^\circ$,步长 0.02°)对样品进行了 X 射线粉末衍射测试;采用日本电子株式会社(JEOL)生产的 JSM-6510LV 型扫描电镜分析了样品的形貌;采用美国 PerkinElmer 公司生产的 LS55 荧光光谱仪测试了样品的激发光谱与发射光谱;采用英国爱丁堡仪器(Edinburgh)公司生产的 FLS-980 荧光光谱仪测试了样品的荧光衰减曲线;利用 CIE1931 软件计算了样品的色坐标。

3 结果与讨论

3.1 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3 : x\text{Dy}^{3+}$ 的结构与形貌分析

图 1(a)示出 $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3 : 0.02\text{Dy}^{3+}$ 前

驱体在不同温度下焙烧 5 h 所得粉体的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图。通过与标准卡片对比可以看出, 当焙烧温度为 550 °C 时, 所得样品即可呈现出目标产物的特征峰。但是样品衍射峰强度较低、严重宽化, 而且部分强度较低的衍射峰没有出现, 表明样品结晶程度较差, 合成不完全。当焙烧温度为 600 °C 时, 所得样品 XRD 图与纯相 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 已完全一致, 同时样品衍射峰强度增加, 而且变得尖锐; 当温度高于 700 °C 时, 样品衍射峰强度及形状基本不再变化。图 1 (b) 为不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下的 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 在 700 °C 下焙烧 5 h 所得样品的 XRD 图。由图中可以看出, 所有样品的 XRD 图与标准卡片均完全一致, 表明 Dy^{3+} 离子已经取代 Gd^{3+} 离子进入 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 晶格中。

图 2 (a) 为 $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Dy}^{3+}$ 前驱体在 700 °C 下焙烧 5 h 所得样品的 SEM 图。从图中可以看出, 所得样品颗粒形状规则, 呈米粒状, 粒径分布比较均匀, 平均粒径约为 1 μm 。图 2 (b) 为采用传统高温固相法在相同条件下制备的

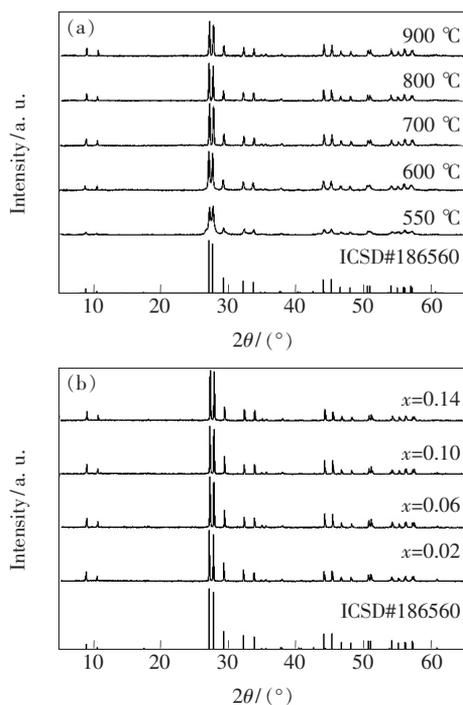


图 1 (a) $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Dy}^{3+}$ 前驱体在不同温度下焙烧所得样品的 XRD 图; (b) $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 的 XRD 图。

Fig. 1 (a) XRD patterns of $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized at different temperatures. (b) XRD patterns of $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$.

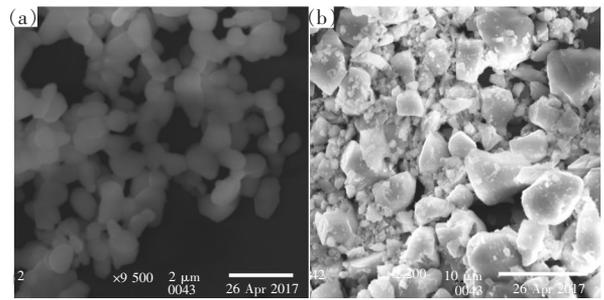


图 2 采用不同方法制备的 $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Dy}^{3+}$ 的扫描电镜图。(a) 溶胶-凝胶法; (b) 高温固相法。

Fig. 2 SEM photographs of $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Dy}^{3+}$ synthesized by sol-gel method (a) and solid state reaction method (b)

$\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Dy}^{3+}$ 样品的 SEM 图。通过对比可以看出, 采用常规高温固相法所得样品形貌较差, 粒径较大且分布不均一。

3.2 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 的光学性能

3.2.1 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 的漫反射光谱、激发光谱与发射光谱

图 3 为 $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.10\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的漫反射光谱与激发光谱, 其中激发光谱监测波长为 575 nm。两种图谱均由一个宽的吸收 (激发) 带及几条尖锐的吸收 (激发) 峰组成。其中位于 250 ~ 300 nm 之间的吸收 (激发) 带属于 Mo-O 电荷迁移带 (CTB), 而 320 ~ 500 nm 之间的几条尖锐的吸收 (激发) 峰则是由 Dy^{3+} 离子由基态 $^6\text{H}_{15/2}$ 到不同激发态的 f-f 能级跃迁产生, 其峰值分别位于 326, 353, 367, 390, 428, 453, 475 nm 处。根据 Dy^{3+} 离子的能级结构以及文献报道, 我们对图中上述几条吸收 (激发) 峰进行了归属。此外, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉最强激发峰位

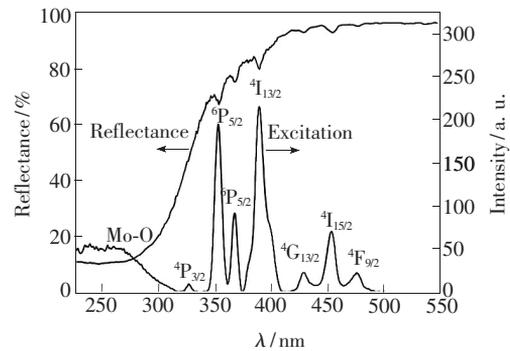


图 3 $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.10\text{Dy}^{3+}$ 的漫反射光谱与激发光谱

Fig. 3 Diffuse reflection and excitation spectra of $\text{KBaGd}_{0.98}(\text{MoO}_4)_3:0.10\text{Dy}^{3+}$

于 390 nm 处,与近紫外半导体芯片(395 ~ 405 nm)相匹配,表明该荧光粉可以被近紫外光有效激发。

由图 3 可以看出,KBaGd(MoO₄)₃:Dy³⁺ 荧光粉在近紫外区的 3 条最强的激发峰依次位于 390, 353, 367 nm 处。图 4 所示为 KBaGd_{0.98}(MoO₄)₃:0.02Dy³⁺ 荧光粉在上述 3 种波长激发下的发射光谱,从中可以看出,样品发射光谱形状基本一致,但是发射强度有所差别。其中,在 390 nm 激发下样品发光强度最大,略强于 353 nm 激发下发光强度;当激发光波长为 367 nm 时,样品发光强度最低。这与激发光谱中 3 种波长的激发峰强度变化相一致。其中,位于 485 nm 处的发射峰归属于 Dy³⁺ 离子的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}能级跃迁,属于磁偶极跃迁。位于 577 nm 处的发射峰归属于 Dy³⁺ 离子的⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}能级跃迁,属于电偶极跃迁,由于该跃迁强度受 Dy³⁺ 离子周围配位环境影响较大,因而被称为超敏感跃迁(ΔJ=2)^[16]。在 3 种波长激发下,位于 577 nm 处的黄色发射峰强度均高于 485 nm 处的蓝色发射峰。如上所述,这两个发射峰的相对强度主要取决于 Dy³⁺ 离子所处基质材料。通常,当 Dy³⁺ 离子在基质中所处格位对称性较高时,将以磁偶极跃迁为主;反之,当 Dy³⁺ 离子在基质中所处格位对称性较低时,电偶极跃迁将会占主导地位。由发射光谱可看出,在 KBaGd(MoO₄)₃ 中,黄色发射峰强度要大于蓝色发射峰,说明 Dy³⁺ 离子所处环境对称性较低。

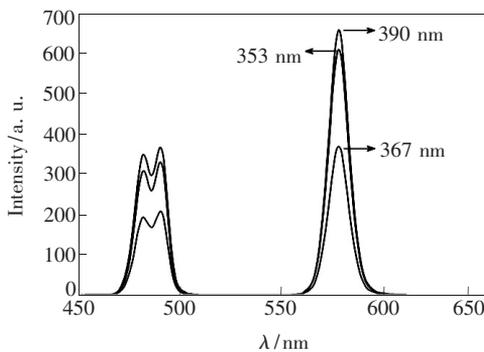


图 4 KBaGd_{0.90}(MoO₄)₃:0.10Dy³⁺ 在不同波长激发下的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of KBaGd_{0.90}(MoO₄)₃:0.10Dy³⁺ excited with different wavelength light

3.2.2 掺杂浓度对发光强度的影响及浓度猝灭机理

图 5 示出不同 Dy³⁺ 掺杂浓度下 KBaGd_{1-x}(

(MoO₄)₃:x Dy³⁺ 荧光粉的发射光谱。插图为 485 nm 与 577 nm 发射峰强度随 x(Dy³⁺) 的变化关系。可以看出,两个发射峰强度随 Dy³⁺ 离子浓度呈现出相似的变化关系;在 x ≤ 0.10 时,发光强度随 Dy³⁺ 浓度升高而增强,当 x = 0.10 时,样品发光强度达到最大。此后,发光强度随 Dy³⁺ 浓度升高而降低,表明此时发生浓度猝灭现象。激活离子间的无辐射能量传递过程是导致发光材料产生浓度猝灭的原因。通常情况下,无辐射能量传递过程可分为两种情况^[12]:第一种是激活离子间的连续能量传递,即处于激发态的离子将能量传递给另一个处于基态的离子,将其激发到同一激发态,而其自身无辐射跃迁到基态。这种能量迁移过程会不断重复,直到进入一个猝灭中心,导致发光猝灭。另一种情况是交叉弛豫,即处于激发态的离子将能量传递给另一个处于基态的离子,将其激发到某一中间激发态,其自身无辐射弛豫到某一中间能级。对于交叉弛豫过程,引起的猝灭效果要远远大于第一种,但是这种能量传递过程要求激活离子必须具有匹配的中间能级。对于 Dy³⁺ 离子,由于能级结构复杂,具备产生交叉弛豫的中间能级,如:⁴F_{9/2} + ⁶H_{15/2} → ⁶F_{3/2} + ⁶H_{11/2}^[12,17]。因此,Dy³⁺ 离子的最佳掺杂浓度通常要远远低于 Eu³⁺ 离子及 Tb³⁺ 离子。

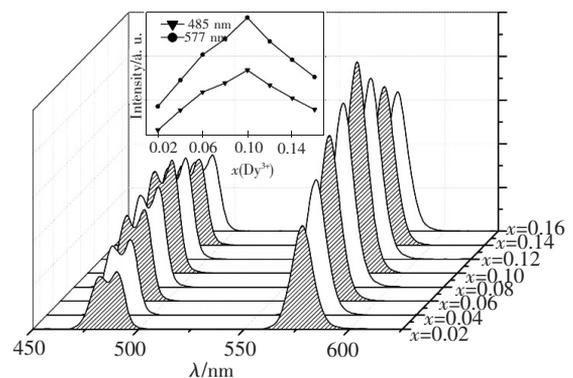


图 5 不同 Dy³⁺ 掺杂浓度下 KBaGd_{1-x}(MoO₄)₃:xDy³⁺ 荧光粉的发射光谱,插图为 485 nm 与 577 nm 发射峰强度随 x(Dy³⁺) 的变化关系。

Fig. 5 Emission spectra of KBaGd_{1-x}(MoO₄)₃:xDy³⁺ phosphors with x(Dy³⁺). The inset shows the emission intensities at 485 and 577 nm as a function of x(Dy³⁺).

此外,Dexter 认为激活离子间的微观能量传递机制是离子间的电多极相互作用^[18]。当产生

浓度猝灭时,样品发光强度与激活离子浓度之间符合以下等式关系:

$$\lg(I/x) = c - k \lg x, \quad (1)$$

其中: c 为常数, I 是样品的发光强度, x 是激活离子的掺杂摩尔分数,而常数 k 的取值为 $2(6/3)$, $2.67(8/3)$, $3.33(10/3)$,分别对应于电偶极间相互作用、电偶极与电四极相互作用和电四极间相互作用。

图6为 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线,我们对 $x=0.10, 0.12, 0.15, 0.18$ 这4个数值进行拟合,两个发射峰所得直线斜率分别为 $1.83(485\text{ nm})$ 与 $1.87(577\text{ nm})$,非常接近2。因此,我们认为在 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 中,激活离子间微观能量传递机制是电偶极间相互作用。

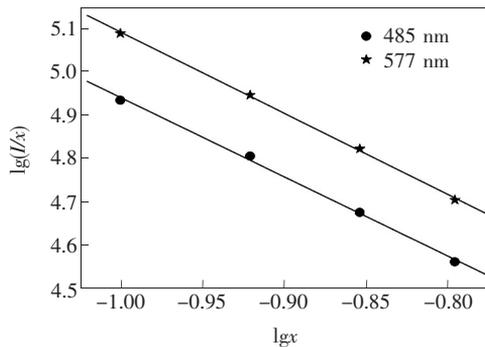


图6 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线

Fig.6 Relation curves of $\lg(I/x)$ with respect to $\lg x$ for $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ phosphors

3.2.3 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 的色坐标

表1中列出了不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下各样品的色坐标,其坐标范围为 $x=0.383\sim 0.388$, $y=0.422\sim 0.426$,略微偏离标准白光点坐标 $(0.33\pm 0.05, 0.33\pm 0.05)$,位于黄光区域。这种结果是由于在 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉中蓝光发射峰强度与黄光发射峰相差太大导致。利用origin软件拟合出两个发射峰积分强度之比——蓝黄比(B/Y),列于表1中。可以看到,对于所有不同掺杂浓度的 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,其 B/Y 均只有0.7左右,低于报道的 $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ (~ 1.3)^[6]、 $\text{KNaCa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ (~ 1.0)^[19]、 $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Dy}^{3+}$ (~ 0.9)^[20]。这主要是由于在 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 中, Dy^{3+} 离子所处的格位对

称性较低(C_1)所致。此外,随着 Dy^{3+} 离子浓度的不断提高, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的色坐标变化很小,表明 Dy^{3+} 离子的掺入对其晶场环境影响不大。这主要是因为 Dy^{3+} 离子与 Gd^{3+} 离子原子序数仅相差2,离子半径与电负性都非常接近,所以当 Dy^{3+} 离子占据了 Gd^{3+} 离子的格位后并没有使晶体结构发生太大的变化。

表1 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的色坐标、蓝黄比与荧光寿命

Tab.1 Color coordinates, B/Y and lifetime of $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ phosphors

$x(\text{Dy}^{3+})$	色坐标(x, y)	B/Y	lifetime/ μs
0.02	(0.384, 0.423)	0.737	203
0.04	(0.383, 0.422)	0.727	189
0.06	(0.383, 0.423)	0.731	176
0.08	(0.384, 0.423)	0.721	165
0.10	(0.388, 0.426)	0.696	156
0.12	(0.385, 0.423)	0.719	145
0.14	(0.384, 0.423)	0.731	130
0.16	(0.382, 0.422)	0.737	117

3.2.4 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 的荧光寿命

在353 nm激发下,通过监测577 nm波长发射峰,测得了不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的荧光衰减曲线,如图7所示。当 Dy^{3+} 掺杂摩尔分数低于6%时,荧光衰减曲线呈单指数变化,其荧光强度与时间满足以下变化关系:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

其中, I_0 为初始荧光强度, τ 为荧光寿命。当 Dy^{3+} 摩尔分数大于8%后,荧光衰减曲线开始逐渐偏离单指数衰减,而且 Dy^{3+} 掺杂浓度越高,其偏离程度越大。之所以会出现上述现象,是因为当 Dy^{3+} 掺杂浓度较低时,离子间的距离较大, Dy^{3+} 离子间交叉弛豫几率较小,这时处于激发态的 Dy^{3+} 离子主要通过自身荧光衰减跃迁到基态,因此荧光衰减曲线为单指数衰减。随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加,离子间的距离缩小, Dy^{3+} 离子间交叉弛豫效应增强^[17],这时处于激发态的 Dy^{3+} 离子将通过自身荧光衰减与交叉弛豫两种方式跃迁到基态,因此其荧光衰减曲线偏离单指数变化关系。这时,样品的平均荧光寿命可以根据以下公式计算^[2]:

$$\tau_{\text{mean}} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (3)$$

不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下各样品的荧光寿命也列于表 1 中。可以看到,随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加,

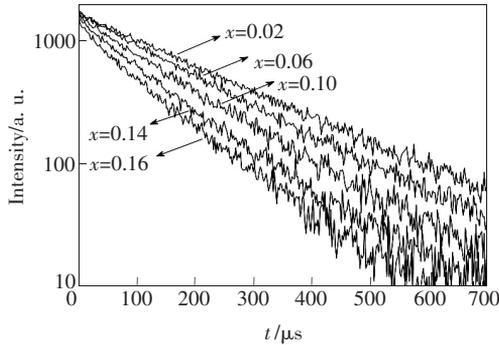


图 7 $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的荧光衰减曲线
Fig. 7 Decay curves of $\text{KBaGd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Dy}^{3+}$ phosphors

样品的荧光寿命逐渐缩短。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了一系列不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,并对其形貌、激发光谱、发射光谱及荧光衰减曲线进行了分析。XRD 结果显示:利用溶胶-溶胶法可有效降低样品合成温度。此外,各掺杂浓度下样品衍射图与纯相 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 完全一致, Dy^{3+} 离子掺入并未改变样品的晶体结构。光谱分析结果显示:样品在 353, 367, 390 nm 处有 3 个很强的激发峰,表明该荧光粉适合近紫外激发。此外,样品在 485 nm 与 577 nm 处有两个强的发射峰,分别对应于 Dy^{3+} 离子的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 与 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 能级跃迁。色坐标分析显示: $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的发光位于黄光区域,因此是一种潜在的黄色荧光粉。

参 考 文 献:

- [1] 陈占恒. 稀土新材料及其在高技术领域的应用 [J]. 稀土, 2000, 21(1):53-57.
CHEN Z H. Rare earth new materials and their application in the field of high technology [J]. *Chin. Rare Earths*, 2000, 21(1):53-57. (in Chinese)
- [2] SONG M J, WU M Y, ZHOU W W, *et al.*. Growth, structure and spectral properties of Dy^{3+} -doped $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ crystal for potential use in solid-state yellow lasers [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 607(15):110-117.
- [3] WANG G Q, GONG X H, CHEN Y J, *et al.*. Synthesis and photoluminescence properties of near-UV pumped yellow-emitting $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8:\text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 36(7):1255-1259.
- [4] 宁青菊, 王邦卿, 郭芳芳, 等. $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2:\text{Dy}^{3+}$ 单一基质白光荧光粉的制备及发光特性 [J]. 功能材料, 2012, 43(9):1126-1129.
NING Q J, WANG B Q, GUO F F, *et al.*. Preparation and luminescent properties of the single white emitting phosphors Dy^{3+} doped $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ [J]. *J. Funct. Mater.*, 2012, 43(9):1126-1129. (in Chinese)
- [5] 姜永章, 夏海平, 张加忠, 等. 单晶体 $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及光谱特性 [J]. 光子学报, 2015, 44(8):0816001.
JIANG Y Z, XIA H P, ZHANG J Z, *et al.*. Growth and optical spectra of Dy^{3+} doped $\alpha\text{-NaYF}_4$ single crystal [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2015, 44(8):0816001. (in Chinese)
- [6] 石琳琳, 孙佳石, 翟梓会, 等. 组合优化设计制备 $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 共掺 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_5$ 新型荧光粉的发光性质 [J]. 光子学报, 2014, 43(11):1116002.
SHI L L, SUN J S, ZHAI Z H, *et al.*. Luminescence property in novel $\text{Y}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ co-doped $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_5$ phosphors by assembled optimal design [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2014, 43(11):1116002. (in Chinese)
- [7] 吴疆, 张萍, 蒋春东, 等. 近紫外光激发单一基质白光荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ 的制备及发光特性 [J]. 发光学报, 2014, 35(9):1046-1050.
WU J, ZHANG P, JIANG C D, *et al.*. Preparation and luminescent properties of single host white phosphors $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}^{3+}$ excited by near UV light [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(9):1046-1050. (in Chinese)
- [8] 杨志平, 刘鹏飞, 宋延春, 等. 白光 LED 用 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的制备与发光性能 [J]. 发光学报, 2013, 34(1):35-39.
YANG Z P, LIU P F, SONG Y C, *et al.*. Preparation and luminescent properties of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(1):35-39. (in Chinese)

- [9] SUN C L, TU C Y. Photoluminescence characteristics of Dy^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ phosphors for white light emitting diodes [J]. *Mater. Express*, 2012, 2(2):145-150.
- [10] DENG Y M, YI S P, WANG Y H, *et al.*. Synthesis and photoluminescence characteristics of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$ and Dy)-doped $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 36(8):1378-1383.
- [11] 高飞, 梁利芳, 郭崇峰. LED 用红色发光材料 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ 的制备及性能 [J]. *发光学报*, 2009, 30(5):610-616.
GAO F, LIANG L F, GUO C F. Preparation and luminescence of red light emitting phosphors based on $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_{3-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_8$ by sol-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009, 30(5):610-616. (in Chinese)
- [12] SHANG M M, LI G G, KANG X J, *et al.*. Synthesis and luminescent properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) phosphors for UV-LEDs [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(5):H565-H571.
- [13] MENG X M, LIN Z B, ZHANG L Z, *et al.*. Structure and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ crystal with a disorder structure [J]. *CrystEngComm.*, 2011, 13(12):4069-4073.
- [14] YU Y, HUANG Y S, ZHANG L Z, *et al.*. Growth and spectral assessment of Yb^{3+} -doped $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ crystal: a candidate for ultrashort pulse and tunable laser [J]. *Plos One*, 2013, 8(1):e54450.
- [15] YU Y, HUANG Y S, ZHANG L Z, *et al.*. Assessment of structure and spectral characteristics of new laser crystal $\text{Nd}^{3+}:\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 651(5):164-169.
- [16] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37(3):511-520.
- [17] CAVALLI E, BOVERO E, BELLETTI A. Optical spectroscopy of $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ single crystals [J]. *J. Phys. : Condes. Matter*, 2002, 14(20):5221-5228.
- [18] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6):1063-1070.
- [19] 杨志平, 宋延春, 韩月, 等. 白光 LED 用 $\text{KNaCa}(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ 材料的制备与发光特性研究 [J]. *功能材料*, 2012, 43(13):1692-1695.
YANG Z P, SONG Y C, HAN Y, *et al.*. Luminescent properties of $\text{KNaCa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ phosphor for white LED [J]. *J. Funct. Mater.*, 2012, 43(13):1692-1695. (in Chinese)
- [20] ZHOU J H, YU X, WANG T, *et al.*. A single-phased white-emitting $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7:\text{Dy}^{3+}$ phosphor with different charge compensation ions [J]. *J. Rare Earths*, 2017, 35(3):241-246.



宋明君(1981 -),男,山东潍坊人,博士,副教授,2009 年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: smj521209@126.com