

文章编号: 1000-7032(2018)07-0923-07

稀土离子掺杂 $\text{LaAlO}_3 : \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) 荧光粉的发光性能

陈彩花^{1,2}, 王小军¹, 蒙丽丽¹, 张丽霞¹, 梁利芳^{1*}

(1. 广西师范学院 化学与材料科学学院, 广西 南宁 530001;

2. 广东怀集中学, 广东 怀集 526400)

摘要: 采用溶胶凝胶法合成 $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3 : x\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) 荧光粉, 对样品进行热重差热(TGA-DTA)、X射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)以及荧光光谱(PL)等表征, 探讨样品的合成温度及稀土离子掺杂浓度对样品发光性能的影响。研究表明, 当煅烧温度为 800 ~ 1 200 °C 时, 所合成样品为三方晶体结构。在紫外光激发下, 掺杂离子均表现出特征的 f-f 电子跃迁发射, 在一定掺杂浓度范围内, 当 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Tm^{3+} 的掺杂浓度 x 值分别为 0.02, 0.04, 0.005 和 0.005 时, 样品发光强度最大, 在一定波长激发下, 样品分别发射出红光、绿光、橙黄光和蓝光, Eu^{3+} - Tb^{3+} 、 Eu^{3+} - Sm^{3+} 和 Eu^{3+} - Tm^{3+} 共掺杂有可能获得白光。

关键词: 溶胶凝胶法; $\text{LaAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$; 发光性能

中图分类号: O482.31; O614.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183907.0923

Luminescent Properties of Rare Earth Ions Doped $\text{LaAlO}_3 : \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) Phosphors

CHEN Cai-hua^{1,2}, WANG Xiao-jun¹, MENG Li-li¹, ZHANG Li-xia¹, LIANG Li-fang^{1*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China;

2. Guangdong Huaiji Middle School, Huaiji 526400, China)

* Corresponding Author, E-mail: 13607811964@163.com

Abstract: A series of phosphors $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3 : x\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) were synthesized by sol-gel method. Techniques such as thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA-DTA), X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence emission and excitation spectra were used to characterize the phosphors. The results showed that the synthesized samples were pure phase with trigonal crystal structure when the calcination temperature was from 800 °C to 1 200 °C. Under UV light excitation, the doped rare earth ions exhibited f-f feature level transitions. The doped ions gave the strongest emission when the doped concentration (x) of Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Tm^{3+} was 0.02, 0.04, 0.005 and 0.005, and gave red, green, orange and blue emission, respectively. Eu^{3+} - Tb^{3+} , Eu^{3+} - Sm^{3+} and Eu^{3+} - Tm^{3+} co-doped samples were likely to emit white light.

Key words: sol-gel method; $\text{LaAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$; luminescent properties

收稿日期: 2017-11-11; 修订日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(21161004)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21161004)

1 引 言

白光 LED 具有高效率、低能耗、小体积及环境友好等优点,在照明和显示领域有广阔的应用前景^[1]。以蓝光 GaN 芯片激发 YAG:Ce 黄光荧光粉获得的白光 LED,因缺少红光成分导致其显色性能差^[2],而采用近紫外 LED 芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉制备的白光 LED 具有发光强度高、显色性能好以及发光性能稳定等优点而备受关注,因此,研究可被紫外或近紫外 LED 有效激发的三基色荧光粉显得尤为重要^[3-4]。

稀土元素具有丰富的 4f 电子能级,能级间的电子跃迁使其具有多种发色谱线,因而稀土离子作为激活剂常用于荧光粉的合成^[5-6]。LaAlO₃ 是一种钙钛矿氧化物,具有三方晶系结构,在 LaAlO₃ 晶胞结构中,La³⁺ 与 12 个 O²⁻ 配位形成多面体结构,Al³⁺ 与 6 个 O²⁻ 配位形成八面体结构^[7-8]。LaAlO₃ 具有宽带隙、低声子能量、良好的透明度以及光谱落在可见光范围等优点^[8-9],常用作荧光粉的基质。目前,关于稀土离子掺杂 LaAlO₃ 荧光粉的报道中^[7-17],合成方法多数为溶液燃烧法^[7,9,11,14-15],少数为高温固相法^[8,10]、溶胶凝胶法^[12-13]和提拉法^[16]。文献[12]采用喷雾干燥技术的溶胶凝胶法合成 LaAlO₃:RE (RE = Dy³⁺, Pr³⁺, Eu³⁺),并研究样品的阴极发光性能,而文献[13]利用改性的溶胶凝胶法合成 LaAlO₃:Eu³⁺ 样品并研究其光致发光和热释光现象。

本文拟采用溶胶凝胶法合成 La_{1-x}AlO₃:xRE (RE = Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺) 荧光粉,通过 TGA-DTA、XRD、TEM 及荧光光谱等手段研究荧光粉的结构特征和荧光性能,研究样品的合成温度和 Eu³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺ 和 Tm³⁺ 的掺杂浓度对荧光性能的影响,探讨能被近紫外光激发的白光 LED 用 LaAlO₃ 基质荧光材料。

2 实 验

根据化学计量分别称取稀土氧化物(La₂O₃, Eu₂O₃, Tb₄O₇, Sm₂O₃, Tm₂O₃)于 5 个烧杯中,加入 50 mL 去离子水,加热搅拌下滴加浓硝酸溶解,加热去除过量的硝酸至溶液呈胶体状,冷却后加入去离子水溶解,将液体分别转移至 250 mL 容量瓶中,配制成 1 mol/L 的硝酸镧溶液及 0.005 mol/L

的硝酸铈、硝酸铽、硝酸钆和硝酸铥溶液。根据 5 mmol 的 La_{1-x}AlO₃:xRE³⁺ (RE = Eu, Tb, Sm, Tm) (x = 0.005 ~ 0.04) 的化学计量比,准确称取 Al(NO₃)₃·9H₂O (AR) 和量取稀土硝酸盐溶液于烧杯中,加入金属离子摩尔总量一倍的柠檬酸,再加入去离子水至溶液体积为 200 mL,搅拌溶解,超声振荡半小时后加入氨水调节溶液 pH 为 8;将溶液于 80 °C 水浴中加热 12 h,得凝胶;再将凝胶于 150 °C 干燥箱中加热 12 h,得干胶;将干胶置于刚玉坩埚中,在 500 °C 马弗炉中预煅烧 4 h,再升温至一定温度(800 ~ 1 200 °C)煅烧 4 h,自然冷却至室温,在玛瑙研钵中仔细研磨约 20 min,得粒径、光洁程度相近样品颗粒。

采用 XD-3 型 X 射线仪(XRD,北京普析)测试物相结构,铜靶(K α 射线, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压 36 kV,管电流 25 mA,扫描速度 8(°)/min,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$,步宽为 0.02°。采用美国产的 TA Q600 热重差热分析仪测试样品热重差热,室温至 1 000 °C,氮气氛围,扫描速度为 10 °C/min。采用日立 F-2500 型荧光光谱仪测试样品的荧光性能,激发光源采用 150 W 的氙气灯,扫描范围为 200 ~ 750 nm,400 nm 的滤波片。采用日立 H-7650 型透射电子显微镜表征样品形貌,加速电压为 80 kV 和 100 kV,最大放大倍数为 60 万倍,带 CCD 相机。

3 结果与讨论

图 1(a) 为干胶前驱体的热重差热图,从热重曲线(TGA)可以看出,温度从 200 °C 升高到 300 °C,样品失重约 73%,样品的差热曲线(DTA)在 240 °C 和 280 °C 附近有两个明显的放热峰,这主要是前驱体中水分蒸发以及 NO₃⁻ 和 C₆H₇O₇⁻ 的分解。温度在 300 °C 后,干胶前驱体的热重差热图谱(TGA-DTA)基本为直线,说明样品失重后的组成主要为稀土氧化物与铝的氧化物以及稀土与铝的交联氧化物。图 1(b) 为干胶前驱体经 500 °C 预处理后所得样品的热重差热图谱,当温度从 600 °C 升高到 1 000 °C 时,由热重曲线(TGA)可知样品失重约 13%,由差热曲线(DTA)可知在 860 °C 附近有明显的放热峰,该峰对应样品中的 La—O 和 Al—O 键的形成以及 LaAlO₃ 晶体的生长。TGA 和 DTA 结果表明,干凝胶前驱体粉末在空气中用 800 ~ 1 200 °C 的高温进行热处理可获得目标样品^[2]。

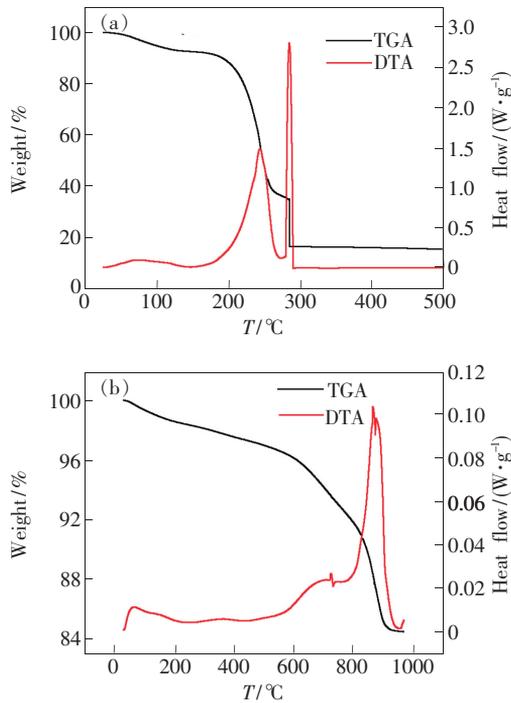


图 1 (a) 干胶前驱体的热重差热图谱 (TGA-DTA); (b) 干胶前驱体经 500 °C (4 h) 预处理后所得样品的热重差热图谱。

Fig. 1 TGA-DTA spectra of the dried gel (a) and the sample pretreated at 500 °C for 4 h (b)

图 2 (a) 为不同煅烧温度下所合成的样品 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图谱。由图可知, 当煅烧温度为 800 ~ 1 200 °C 时, 所合成样品的衍射峰与 LaAlO_3 标准卡片 JCPDS No. 31-0022 的峰吻合, 没有出现杂质峰, 样品为纯相, 表明所合成样品为三方晶系结构, 属于空间群 R_{3m} (No. 160), $a = b = 0.5364 \text{ nm}, c = 1.3110 \text{ nm}, V = 0.37721 \text{ nm}^3$ [7]。XRD 图谱显示的纯相合成温度条件与热重差热分析结果 (图 1) 基本相符, 在后面的内容中均以 900 °C 为样品的合成温度。图 2 (b) 为不同的掺杂离子所合成的样品 $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: xRE^{3+}$ ($RE = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) 的 XRD 图谱, 因稀土掺杂离子与镧离子半径相近, 不同的稀土离子掺杂取代镧离子的格位, 由图谱可知, 稀土离子的少量掺杂并没有改变基质的三方晶系结构。

图 3 为干胶粉末在 900 °C 下煅烧 4 h 所得样品 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的 TEM 图像。由图可知, $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉颗粒的形状近似于圆形, 大小相对较均匀, 样品分散性较好, 但仍有部分团聚现象, 其颗粒直径平均值约为 20 nm, 颗

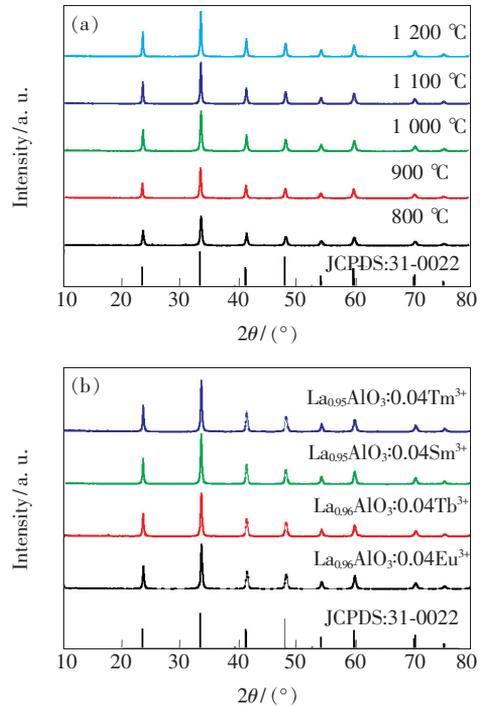


图 2 (a) 不同煅烧温度下合成的 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图谱; (b) $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: xRE^{3+}$ ($RE = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) 的 XRD 图谱 (900 °C)。

Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ calcined at different temperature (a) and $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: xRE^{3+}$ ($RE = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) calcined at 900 °C (b)

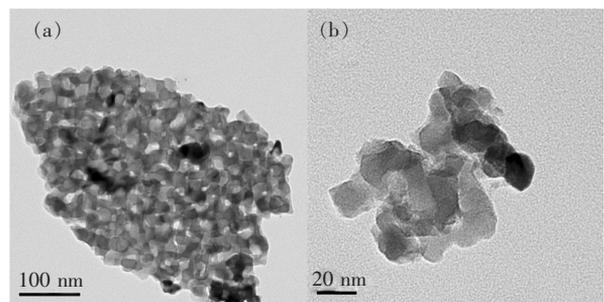


图 3 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$

粒尺寸落在纳米尺寸范围 1 ~ 100 nm 内, 说明所合成样品 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 为纳米材料。

图 4 (a) 为 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱。当检测波长为 620 nm 时, 激发峰在 200 ~ 370 nm 波长范围呈现宽强带吸收, 最高峰位于 314 nm 附近, 归属于 Eu^{3+} 离子的 $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Eu}_{4f}$ 电荷迁移, 在 370 ~ 400 nm 处有几个较弱的激发峰, 为 Eu^{3+} 离子的 f-f 禁阻跃迁, 其中在 399 nm 处的峰归属于 Eu^{3+} 离子的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ 电子跃迁 [8-9]。在 314 nm 光激发下, 样品的发射光谱有两个位于

589, 620 nm 附近的强尖窄峰, 分别归属于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 能级跃迁^[13-14, 18]。其中 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (620 nm) 电偶极跃迁发射峰强度比 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (589 nm) 磁偶极跃迁稍强, 荧光体主要发橙红光。位于 540, 560, 690 nm 附近的弱发射峰, 分别归属于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 能级跃迁。由图 4(b) 可知, 随着合成温度的升高, 样品 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的发射峰强度近似于逐渐增强。而随着 Eu^{3+} 离

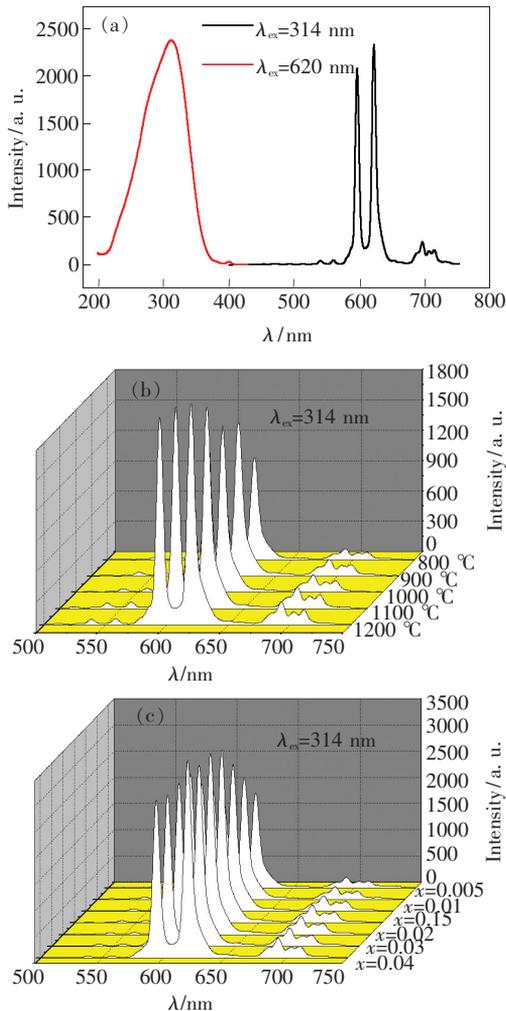


图 4 (a) $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱; (b) 不同温度条件下合成的 $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱 (800 ~ 1 200 °C); (c) $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱 ($x = 0.005 \sim 0.04$)。

Fig. 4 (a) Excitation and emission spectra of $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$. (b) Emission spectra of $\text{La}_{0.99}\text{AlO}_3: 0.01\text{Eu}^{3+}$ obtained at different temperature (800 – 1 200 °C). (c) Emission spectra of $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.005 - 0.04$).

子掺杂浓度的增大, 样品发射峰强度逐渐增强后稍微减弱, 当 $x = 0.02$ 时, 发光强度最强, 如图 4(c) 所示。可见, 不同的合成温度和不同的铕离子掺杂浓度可获得不同强度的荧光发射。

图 5(a) 为样品 $\text{La}_{0.96}\text{AlO}_3: 0.04\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱。由图可知, 在波长为 491, 545 nm 光激发下, 激发光谱主要由位于 200 ~ 280 nm 波长范围内的一组吸收峰组成, 最高峰位于 300 nm 附近, 归属于 Tb^{3+} 离子的 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 能级跃迁吸收。其中检测波长为 545 nm 的激发峰比 491 nm 的强。样品在 228, 233 nm 光激发下的发射光谱由多组峰组成, 发射峰位于 491, 545, 589, 630 nm 附近, 分别归属于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 6, 5, 4, 3$)^[19-20] 能级跃迁, 其中 545 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 的跃迁发射峰最强, 491 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$) 次之, 589, 630 nm 处的发射峰较弱, 此时样品主要表现为绿光发射。在 228 nm 光激发下, 随着 Tb^{3+} 离子掺杂浓度的增大 ($x = 0.005 \sim 0.04$), 发射峰逐渐增强。当 $x = 0.04$ 时, 发射峰最强, 如图 5(b) 所示。

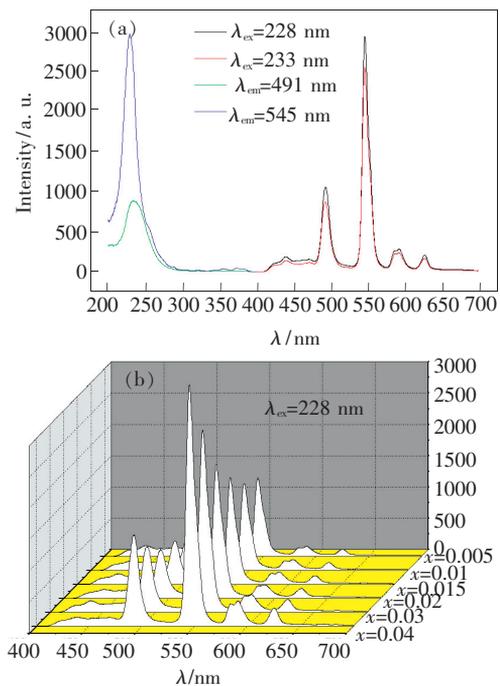


图 5 (a) $\text{La}_{0.96}\text{AlO}_3: 0.04\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱; (b) $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.005 \sim 0.04$) 的发射光谱。

Fig. 5 (a) Excitation and emission spectra of $\text{La}_{0.96}\text{AlO}_3: 0.04\text{Tb}^{3+}$. (b) Emission spectra of $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.005 - 0.04$).

图6(a)为样品 $\text{La}_{0.995}\text{AlO}_3: 0.005\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱。由图可知,在波长 $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm 光激发下,激发光谱在 200 ~ 250 nm 波长范围有强尖峰吸收,最高峰位于 246 nm 附近,归属于 Sm^{3+} 离子的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ 电荷迁移吸收。在 300 ~ 500 nm 范围有一系列强度较弱的尖锐峰,为 Sm^{3+} 离子的 4f-4f 电子跃迁吸收,其中 410 nm 处的峰归属于 Sm^{3+} 的 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{L}_{13/2}$ 能级跃迁。在 $\lambda_{\text{ex}} = 246$ nm 光激发下,发射光谱在 568, 600, 648 nm 处有 3 个发射峰,其中 600 nm 处的峰最强。这 3 个发射峰分别归属于 Sm^{3+} 离子的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (568 nm)、 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (600 nm) 和 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (648 nm) 能级跃迁^[11,20]。由图6(b)可知,在一定掺杂浓度范围内 ($x = 0.005 \sim 0.04$), Sm^{3+} 离子在低浓度掺杂时 ($x = 0.005$), 发射峰最强; 高浓度掺杂时 ($x = 0.04$), 发射峰强度较弱, 且随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的增大, 样品发光强度逐渐减弱。

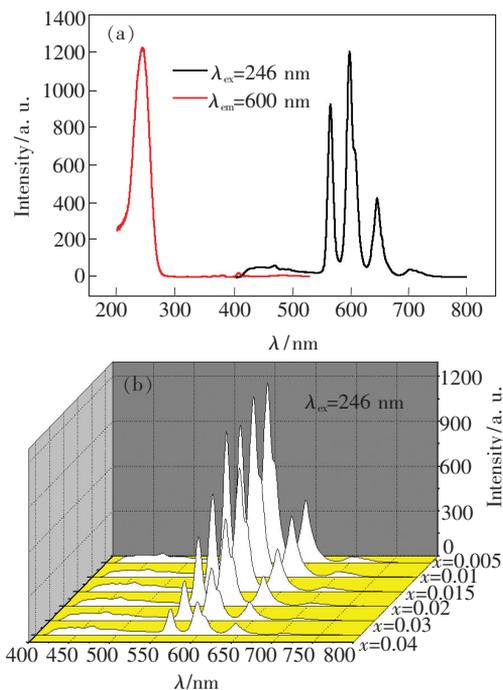


图6 (a) $\text{La}_{0.995}\text{AlO}_3: 0.005\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱; (b) $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Sm}^{3+}$ ($x = 0.005 \sim 0.04$) 的发射光谱。

Fig. 6 (a) Excitation and emission spectra of $\text{La}_{0.995}\text{AlO}_3: 0.005\text{Sm}^{3+}$. (b) Emission spectra of $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Sm}^{3+}$ ($x = 0.005 - 0.04$).

图7(a)为 $\text{La}_{0.995}\text{AlO}_3: 0.005\text{Tm}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱。从图中可以看出,在波长 $\lambda_{\text{em}} = 457$ nm 光激发下,激发光谱在 230 nm 处有一个

强尖峰吸收,该峰归属于 $\text{O}^{2-} - \text{Tm}^{3+}$ 的电荷迁移吸收。位于 264 nm 和 362 nm 处的 2 个极弱激发峰分别归属于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 能级跃迁吸收。在波长 230 nm 光激发下,发射光谱在 457 nm 处出现一个发射峰,归属于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级跃迁^[16-17,21]。在 230 nm 光激发下,从图7(b)可以看出,随着 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增大 ($x = 0.005 \sim 0.04$), 位于 457 nm 处的发射峰强度逐渐减弱,即 Tm^{3+} 离子在低浓度掺杂时 ($x = 0.005$), 发光强度最大。 Tm^{3+} 离子在较高浓度掺杂时, 离子间的相互作用增强, 离子间的一些无辐射跃迁的能量转移及交叉弛豫使 Tm^{3+} 离子发射光谱强度减弱。

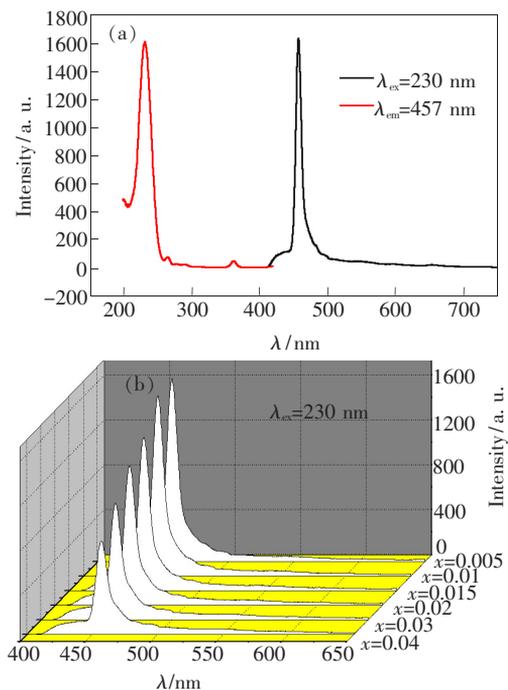


图7 (a) $\text{La}_{0.995}\text{AlO}_3: 0.005\text{Tm}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱; (b) $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0.005 \sim 0.04$) 的发射光谱。

Fig. 7 (a) Excitation and emission spectra of $\text{La}_{0.995}\text{AlO}_3: 0.005\text{Tm}^{3+}$. (b) Emission spectra of $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0.005 - 0.04$).

图8(a)为稀土离子共掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) 的发射光谱。由图可知,对于 $\text{Eu}^{3+} - \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ 离子共掺杂荧光粉,当分别用 228, 246, 230 nm 光激发时,可同时检测到两种掺杂离子的发射峰,两个共掺杂离子均表现出其各自的发光性能,进而共同影响样品的发光。共掺杂离子荧光粉的发射光谱对应的

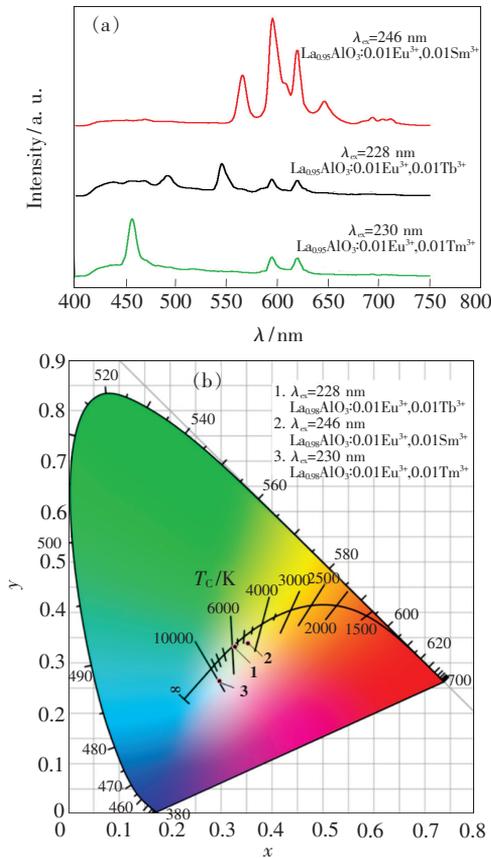


图 8 (a) 稀土离子共掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) 的发射光谱; (b) 发射光谱对应的 CIE 色度坐标图。

Fig. 8 (a) Emission spectra of rare earth co-doped $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$). (b) Corresponding CIE chromaticity diagram.

CIE 色度坐标如图 8(b) 所示, 以 228 nm 为激发波长时, Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 离子共掺杂样品发射白光; 以 246 nm 为激发波长, Eu^{3+} 与 Sm^{3+} 离子共掺杂样品发射近白光; 而以 230 nm 为激发波长时, Eu^{3+} 与 Tm^{3+} 共掺杂样品发射蓝白光。可见, 不同的稀土离子共掺杂样品可获得近白光的发光。

4 结 论

采用溶胶凝胶法在空气氛围中可以合成 $\text{La}_{1-x}\text{AlO}_3: x\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Tm}$) 三方晶系结构荧光粉。样品的干胶前驱体的热重差热图谱有明显的放热峰。样品的干凝胶粉末在温度 800 ~ 1 200 °C 煅烧可获得单一相态的三方晶体结构。在紫外光激发下, 所合成样品均表现出所掺杂稀土离子的特征能级跃迁, 掺杂离子分别发射出各自特有的发光颜色。改变掺杂离子的掺杂种类及掺杂浓度, 可以改变样品的发光性能。在一定波长激发下, 单掺 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 和 Tm^{3+} 离子时 (在一定掺杂浓度范围内), 其对应的最佳掺杂摩尔分数 x 值分别为 0.02, 0.04, 0.005, 0.005 时, 其发射光谱相应的发光颜色分别为红光、绿光、橙黄光和蓝光, 而 $\text{Eu}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂有可能获得白光。通过 TEM 测试分析, 所合成样品的颗粒尺寸介于 1 ~ 100 nm 之间, 表明所合成样品为纳米材料。

参 考 文 献:

- [1] MA P, YUAN B, SHENG Y, *et al.*. Tunable emission, thermal stability and energy-transfer properties of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphors for w-LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 714(8):627-635.
- [2] 陈彩花, 杨国辉, 梁利芳, 等. 溶胶凝胶法合成 $\text{CaYAlO}_4: \text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉及其荧光性能研究 [J]. *发光学报*, 2017, 38(5):567-573.
CHEN C H, YANG G H, LIANG L F, *et al.*. Luminescent properties of $\text{CaYAlO}_4: \text{Mn}^{4+}$ red phosphors prepared by sol-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(5):567-573. (in Chinese)
- [3] JIN Y, WANG Q P, ZHOU H P, *et al.*. Luminescence properties and high thermal stability of tunable blue-green-emitting phosphor $\text{Gd}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(2):3309-3316.
- [4] 陈彩花, 陈凯, 蒙丽丽, 等. $\text{CaYAlO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光性能及 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递 [J]. *光学学报*, 2018, 38(1):0116002.
CHEN C H, CHEN K, MENG L L, *et al.*. Luminescent properties and $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer in $\text{CaYAlO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2018, 38(1):0116002. (in Chinese)
- [5] LI K, LIU X, ZHANG Y, *et al.*. Host-sensitized luminescence properties in $\text{CaNb}_2\text{O}_6: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$) phosphors with abundant colors [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54(1):323-333.
- [6] CHANU T T T, SINGH N R. Multicolor luminescence of $\text{PbWO}_4: \text{RE}^{3+}$ ($\text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ and Tb^{3+}) phosphor

- prepared via hydrothermal method [J]. *J. Mater. Sci-Mater El.*, 2017, 28(4):3909-3916.
- [7] SINGH V, RAI V K, SINGH N, *et al.*. Visible up conversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LaAlO_3 phosphors [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2017, 171(1):229-235.
- [8] CHEN W. Eu^{2+} and Eu^{3+} co-activated LaAlO_3 phosphor: synthesis and tuned luminescence [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(40):17730-17735.
- [9] MANOHAR T, NAIK R, PRASHANTHA S C, *et al.*. Photoluminescence and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} doped LaAlO_3 nanophosphors for WLEDs [J]. *Dyes Pigm.*, 2015, 122(11):22-30.
- [10] SINGH D, KAUR J, SURYANARAYANA N S, *et al.*. Synthesis and luminescent behavior of UV induced Dy^{3+} activated LaAlO_3 [J]. *J. Mater. Sci-Mater El.*, 2017, 28(3):2462-2470.
- [11] MANOHAR T, PRASHANTHA S C, NAIK R, *et al.*. A benign approach for tailoring the photometric properties and judd-ofelt analysis of $\text{LaAlO}_3: \text{Sm}^{3+}$ nanophosphors for thermal sensor and WLED applications [J]. *Sens. Actuators B-Chem.*, 2017, 243(5):1057-1066.
- [12] BORONAT C, RIVERA T, GARCIA-GUINEA J, *et al.*. Cathodoluminescence emission of $\text{RE}(\text{Dy}, \text{Pr}, \text{Eu})$ doped LaAlO_3 phosphors [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2017, 130(1):236-242.
- [13] HERNANDEZ A M, DE LEON ALFARO M A, VILLATORO A B, *et al.*. Luminescence characteristics of $\text{LaAlO}_3: \text{Eu}^{3+}$ obtained by modified Pechini's method [J]. *Open J. Synth. Theory Appl.*, 2017, 6(1):1-12.
- [14] FU Z, LIU B. Solution combustion synthesis, photoluminescence and X-ray luminescence of Eu^{3+} -doped LaAlO_3 nanophosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(2):2357-2363.
- [15] MANOHAR T, PRASHANTHA S C, NAGASWARUPA H P, *et al.*. White light emitting Lanthanum aluminate nanophosphor: near ultra violet excited photoluminescence and photometric characteristics [J]. *J. Lumin.*, 2017, 190(10):279-288.
- [16] DEREN P J, SZTOLBERG D, BRZOSTOWSKI B, *et al.*. Spectroscopic properties and Judd-Ofelt analysis of LaAlO_3 monocystal doped with Tm^{3+} ions [J]. *J. Lumin.*, 2016, 178(10):400-406.
- [17] BOLDYREV K N, DEREN P, POPOVA M N. Deformation splittings in the spectra of $\text{LaAlO}_3: \text{Ho}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ single crystals [J]. *EPJ Web of Confer. EDP Sci.*, 2017, 132:03004.
- [18] 陈彩花, 杨国辉, 蒙丽丽, 等. 碱土金属离子共掺杂对镨离子在 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 中发光性能的影响 [J]. *光学学报*, 2017, 37(10):1030001-1-7.
- CHEN C H, YANG G H, MENG L L, *et al.*. Effect of alkaline earth ion codoping on photoluminescence from europium ion in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2017, 37(10):1030001-1-7. (in Chinese)
- [19] YAGOUB M Y A, SWART H C, COETSEE E. Energy transfer study between Ce^{3+} and Tb^{3+} ions in calcium fluoride crystal for solar cell applications [J]. *J. Lumin.*, 2017, 187(7):96-101.
- [20] KEMERE M, SPERGA J, ROGULIS U, *et al.*. Luminescence properties of $\text{Eu}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tb}$) co-doped oxy-fluoride glasses and glass-ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2017, 181(1):25-30.
- [21] PRAVEENA R, SAMEERA V S, BABU P, *et al.*. Photoluminescence properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -doped YAGG nano-crystalline powders [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 72(10):666-672.



陈彩花 (1989 -), 女, 广西桂平人, 硕士, 2017 年于广西师范学院获得硕士学位, 主要从事高中化学教育和发光材料方面的研究。
E-mail: 847716059@qq.com



梁利芳 (1964 -), 女, 广西崇左人, 博士, 教授, 2005 年于中山大学获得博士学位, 主要从事发光材料方面的研究。
E-mail: 13607811964@163.com