

稀土掺杂 $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 亚碲酸盐荧光粉的合成及其发光性能*

罗杰 张子秋 徐俊豪 秦兆婷 赵元帅 何洪 李冠男 唐剑锋†

(西南大学材料与能源学院, 重庆 400715)

(2022 年 7 月 6 日收到; 2022 年 10 月 4 日收到修改稿)

采用水热法制备了一系列稀土 Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 掺杂的极性 $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (GTO) 亚碲酸盐荧光粉. 对样品的物相结构、形貌和热稳定性等进行了表征, 测试了样品的发光性能. 结果显示, 所制样品均为单相, 呈短杆状形貌, 尺寸在微米量级, 热稳定性良好. 对于 GTO: Dy^{3+} 荧光粉, 在紫外光激发下的发光主要位于黄绿光区, 获得最强发光强度的掺杂浓度为 2.5%, 色坐标为 (0.39, 0.43); 荧光衰减曲线表明 GTO: Dy^{3+} 样品发光寿命随着掺杂浓度增大逐渐减小, 与 Dy^{3+} 离子间的交叉弛豫有关. 对于 GTO: Eu^{3+} 荧光粉, 在紫外光激发下的发光主要位于红光和橙红光区, 其发射强度随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大而增强. 当掺杂浓度为 10% 时, 样品发光的色坐标为 (0.62, 0.38), 位于橙红光区, 且样品的发光寿命几乎不受掺杂浓度影响. 对于 GTO: Tb^{3+} 荧光粉, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大, 受 Tb^{3+} 离子间交叉弛豫的影响, 荧光粉在紫外光激发下的发射从蓝紫区向黄绿光区转变; 其中, 当 Tb^{3+} 浓度为 0.5% 时, 样品表现为白光发射, 色坐标为 (0.33, 0.35), 显色指数达 86. 变温荧光光谱测试结果显示, 上述荧光粉具有良好的发光热稳定性. 对三类荧光粉的内量子效率进行了测试, 其中 GTO: Eu^{3+} 量子效率优于 GTO: Dy^{3+} 和 GTO: Tb^{3+} , 各样品量子效率仍有较大提升空间.

关键词: 稀土亚碲酸盐, 荧光粉, 发光性能, 热稳定性**PACS:** 78.55.-m, 96.60.th, 87.15.mq**DOI:** 10.7498/aps.72.20221341

1 引言

白光 LED 在能效及寿命方面的显著优势使其成为当前照明与显示的主流. 开发新型白光 LED 用荧光粉材料是实现高品质照明与显示的重要途径. 基于近紫外芯片激发红绿蓝三色荧光粉实现白光发射的技术与当前普遍应用的蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉技术相比, 具有显色指数高、器件热稳定性更加优异等特点, 受到业界的普遍关注^[1]. 稀土离子因其独特的能级结构而具备丰富的激发与发射谱带, 成为荧光粉开发的重要宝库. 以稀土

Ce^{3+} 和 Eu^{2+} 激活的荧光粉在白光 LED 照明领域发挥着重要的作用, 是实现高效率的黄光、绿光和红光的主流材料. 然而, 面临制备条件苛刻、专利壁垒以及人们持续提升的品质要求, 不断探索新型高性能荧光粉品类仍具有广阔前景^[2].

利用三价稀土离子 4f 组态内跃迁可实现从紫外到红外不同波段的发光, 且发光波长受离子所处配位环境变化影响极小. Dy^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 是其中的典型代表, 因其在可见光波段具有的特征发射有望应用于紫外激发白光 LED 而受到重视^[3]. Dy^{3+} 掺杂的氧化物荧光粉, 如 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$ 与紫外芯片结合可直接实现白光发射^[4,5]. 由于

* 重庆市自然科学基金面上项目 (批准号: cstc2020jcyj-msxmX0142) 和重庆市留学归国人员创新项目 (批准号: cx2020102) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tangjf@swu.edu.cn

Dy^{3+} 具有超灵敏跃迁的蓝光发射 ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$)^[6], 通过调控 Dy^{3+} 在晶格中占据格位的局部对称性可进一步改变不同跃迁的相对发射强度, 进而优化荧光粉光谱性能. Eu^{3+} 的 4 f 组态内电子跃迁呈现线状光谱特征, 其红光发射的能量主要集中在 590 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) 或 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) 附近, 受基质影响小. 与其二价态 4f-5d 跃迁相比, 三价态 Eu^{3+} 发光波长位于人眼更加敏感的红光波段, 具有更高的光视效能与色纯度, 使其在高色纯度显示照明领域有较好的应用前景. Tb^{3+} 是典型的绿光发射中心, 其 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁位于 545 nm 左右. 然而, 不同 Tb^{3+} 的掺杂浓度也有可能会导致荧光粉发光颜色变化, 如 Fang 等^[7]制备的 CaTa_2O_9 荧光粉, 当 Tb^{3+} 掺杂浓度为 0.01 时, 为蓝色发射; 但掺杂浓度增加到 0.05 时, 为绿色发射, 这种颜色可调性有望为白光 LED 荧光粉搭配组合提供更加丰富的选择.

基质的选取对荧光粉性能与应用至关重要. 以氧化物材料作为基质, 具有制备条件简单、成本低廉、物化性能稳定等突出的优势. 稀土亚碲酸盐是一类声子能量低、具有固有极性的特殊氧化物材料. Te^{4+} 离子的立体化学活性孤对电子以及丰富的非对称配位构型 ($[\text{TeO}_3]$, $[\text{TeO}_4]$, $[\text{TeO}_5]$) 使其拥有较高的折射率. 亚碲酸盐结晶过程中的晶体骨架扭曲引起晶体场畸变, 在一定程度上也有利于增强稀土离子 4 f 组态内电子跃迁几率, 提升发光强度^[8]. 为便于 Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 离子掺杂, 本工作选取了与上述 3 种离子半径更为接近的 Gd^{3+} 离子参与基质组成, 设计制备了 Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 激活的多种 $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (GTO) 荧光粉材料. 通过结构和光谱性能表征, 阐述发光机理, 综合评价了材料在白光 LED 照明上的应用前景.

2 实验

2.1 样品制备

本实验采用水热法分别制备了 Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 掺杂 (掺杂浓度均为相对于 Gd^{3+} 的物质的量浓度) 的 GTO 荧光粉. 以制备名义产量为 0.4 mmol 的 GTO:1% Dy^{3+} 为例, 首先, 按照化学配比称取 3.768 g Dy_2O_3 , 将其溶解于硝酸溶液中, 配制成 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (0.2 mol/L) 待用. 随后称取 294.3 mg (0.792 mmol) 氯化钇, 溶于 15 mL 去离子水, 再逐滴加入 40 μL 的配制 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 所得混合溶

液标记为 A. 与此同时, 称取 354.5 mg (1.6 mmol) Na_2TeO_3 并将其溶于 20 mL 去离子水, 通过不断搅拌获得澄清溶液, 标记为 B. 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 将溶液 A 逐滴加入到溶液 B 中, 通过磁力搅拌 (500 rad/min) 形成乳液, 之后滴加盐酸调节 pH 至 5, 继续搅拌 1 h. 随后将乳液转移到以聚四氟乙烯为内胆材质的水热釜中 (填充比 70%), 在 220 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 24 h. 待反应完成后, 经离心、反复洗涤和烘干, 得到最终产物. 实验的其他样品采用类似制备过程获得.

2.2 性能测试

采用布鲁克 D2PHASER 进行 XRD 物相表征, 工作电压和工作电流分别为 30 kV 和 10 mA; 采用耐驰 STA-409PC 综合热分析仪测试样品的 DSC 曲线; 采用日本电子 JSM-6610 扫描电子显微镜 (SEM) 测试样品的微观形貌; 采用铂金埃尔默 LS55 型荧光分光光度计测量样品的室温和变温荧光光谱 (PL); 采用索尼 $\alpha 6000$ 数码相机配备截止波长为 430 nm 的长波通滤光片拍摄各样品实物发光照片; 采用爱丁堡仪器 FS5 光谱仪测试样品的荧光衰减曲线; 采用 Horiba Fluorolog-3 荧光光谱仪配备积分球附件测试样品的荧光量子效率.

3 结果与讨论

3.1 物相和形貌

图 1(a)–(c) 为掺杂不同浓度 Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 的 GTO 样品 XRD 图谱. 其中, Dy^{3+} 的掺杂浓度范围为 1.0%–10%, Eu^{3+} 的掺杂浓度范围为 0.5%–10%, Tb^{3+} 的掺杂浓度范围为 0.5%–10%. XRD 显示所有样品衍射峰与未掺杂 GTO 标准衍射峰完全匹配, 表明掺杂未导致材料物相结构发生改变. 这主要是由于 Dy^{3+} (102.7 Å), Tb^{3+} (104 Å) 和 Eu^{3+} (106.6 Å) 与 Gd^{3+} (105.3 Å) 离子半径相近、价态和配位数均保持不变^[9]. 如图 1(d) 和 (e) GTO 的晶体结构示意图所示, 掺入的稀土离子替代了 Gd^{3+} 的位置, 保持了晶体结构的稳定. 按照此前对 GTO 晶体结构的精修^[10], 掺入稀土离子占据点群为 C_1 的低对称性格位, 有利于增强 4 f 组态电子跃迁的振子强度. 同类离子替代掺杂也在最大程度上保持了原始晶体结构的热稳定性. 图 1(f) 选取展示了部分掺杂浓度样品的 DSC 曲线. 各样品的热

学性能受掺杂影响不显著, 所有样品的测试熔点均为 1283 K. 在样品发生熔化之前未发生明显相变, 表现出良好的热稳定性.

图 2 选取呈现了掺入 Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 最低

和最高浓度样品的 SEM 图. 可以看出, 对于各稀土离子掺杂的系列样品, 掺杂浓度的变化对样品形貌和尺寸影响并不显著, 样品的形貌主要表现为短杆状, 轴向尺寸最大可达微米量级.

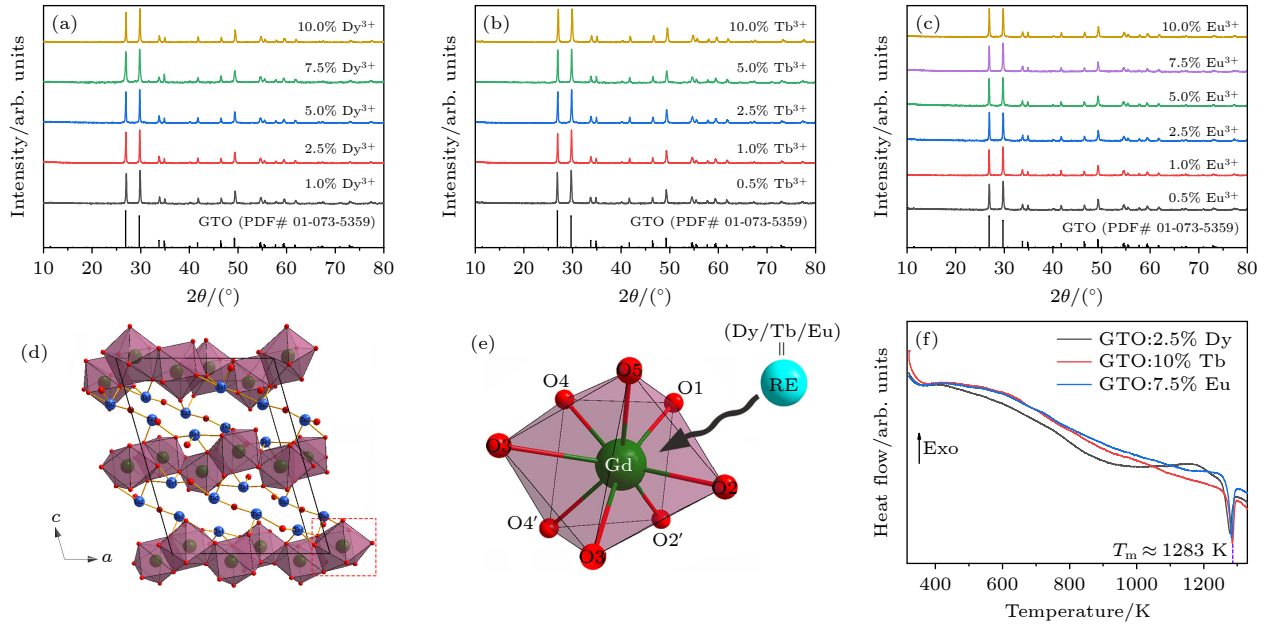


图 1 (a)–(c) XRD 图谱; (d) GTO 沿 $[010]$ 向的晶体结构; (e) 稀土 (RE) 掺入 $[\text{GdO}_8]$ 十二面体示意图; (f) Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} 掺杂样品的 DSC 曲线

Fig. 1. XRD patterns of (a) GTO : Dy^{3+} , (b) GTO : Tb^{3+} and (c) GTO : Eu^{3+} ; (d) view of the GTO crystal structure along $[010]$; (e) $[\text{GdO}_8]$ dodecahedron; (f) DSC curves of Dy^{3+} , Tb^{3+} and Eu^{3+} doped samples.

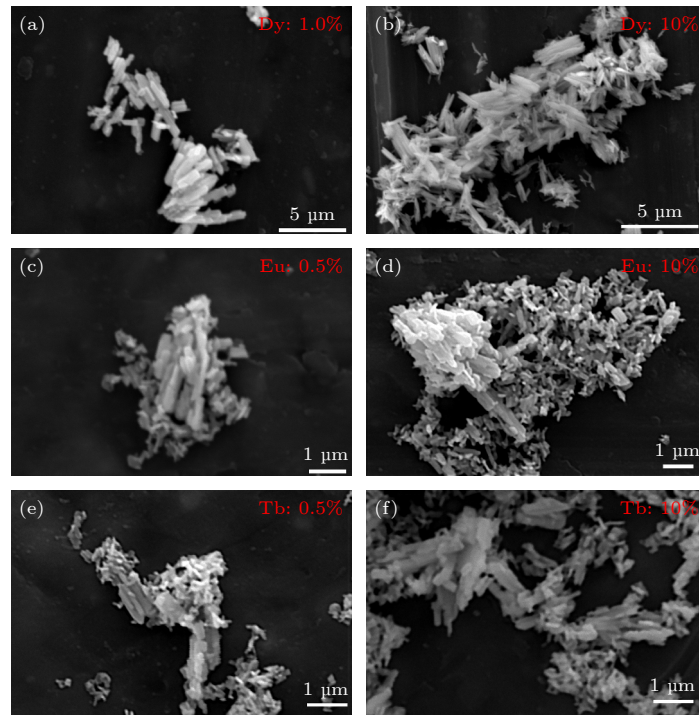


图 2 不同浓度 Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} 掺杂的 GTO 的 SEM 图

Fig. 2. SEM images of GTO doped with different concentrations of Dy^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} .

3.2 Dy³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺掺杂 GTO 荧光粉发光性能

3.2.1 GTO:Dy³⁺ 发光性能

图 3(a) 为 GTO:Dy³⁺ 的激发光谱. 监测 575 nm 荧光发射, 测得的激发峰分别位于 324, 337, 350, 364, 387, 426, 452 和 469 nm. 所有激发峰均可归并为 Dy³⁺ 离子 4f 组态内电子的吸收跃迁, 即从 ⁶H_{15/2} 基态到 ⁴M_{17/2}, ⁴M_{15/2}, ⁶P_{7/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴G_{11/2}, ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} 各激发态的跃迁 [11,12]. 在所有激发峰中, 位于 350 nm 处的 ⁶H_{15/2} → ⁶P_{7/2} 吸收对 575 nm 发光贡献最大. 图 3(a) 插图显示了 350 nm 激发峰强度随 Dy³⁺ 掺杂浓度的变化趋势, 随着掺杂浓度的增大, 监测到 350 nm 激发峰强度先增加

后减小, 在 2.5% 掺杂浓度处达到最强.

图 3(b) 为 GTO:Dy³⁺ 的发射光谱图. 在 350 nm 光激发下, 样品的发光主要分布于 482 nm 附近的蓝光区, 575 nm 附近的黄光区和 664 nm 附近的红光区. 其中, 黄光发射最强. 插图显示黄光发射强度随 Dy³⁺ 掺杂浓度改变的情况. 随着 Dy³⁺ 浓度的增大, 黄光强度先增强后减弱, 在 2.5% 掺杂浓度时最强. 这一结果与激发光谱所呈现的规律一致. 图 3(c) 所示为 Dy³⁺ 离子发光的能级跃迁图. 在 350 nm 光激发下, 基态 Dy³⁺ 吸收光子跃迁到 ⁶P_{7/2} 能级. 由于 ⁶P_{7/2} 与 ⁴F_{9/2} 能级之间的各能级能量间隔小, 激发态离子经过多声子弛豫可快速达到 ⁴F_{9/2}, 通过 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁶H_{11/2} 跃迁分别发射出蓝光、黄光和红光.

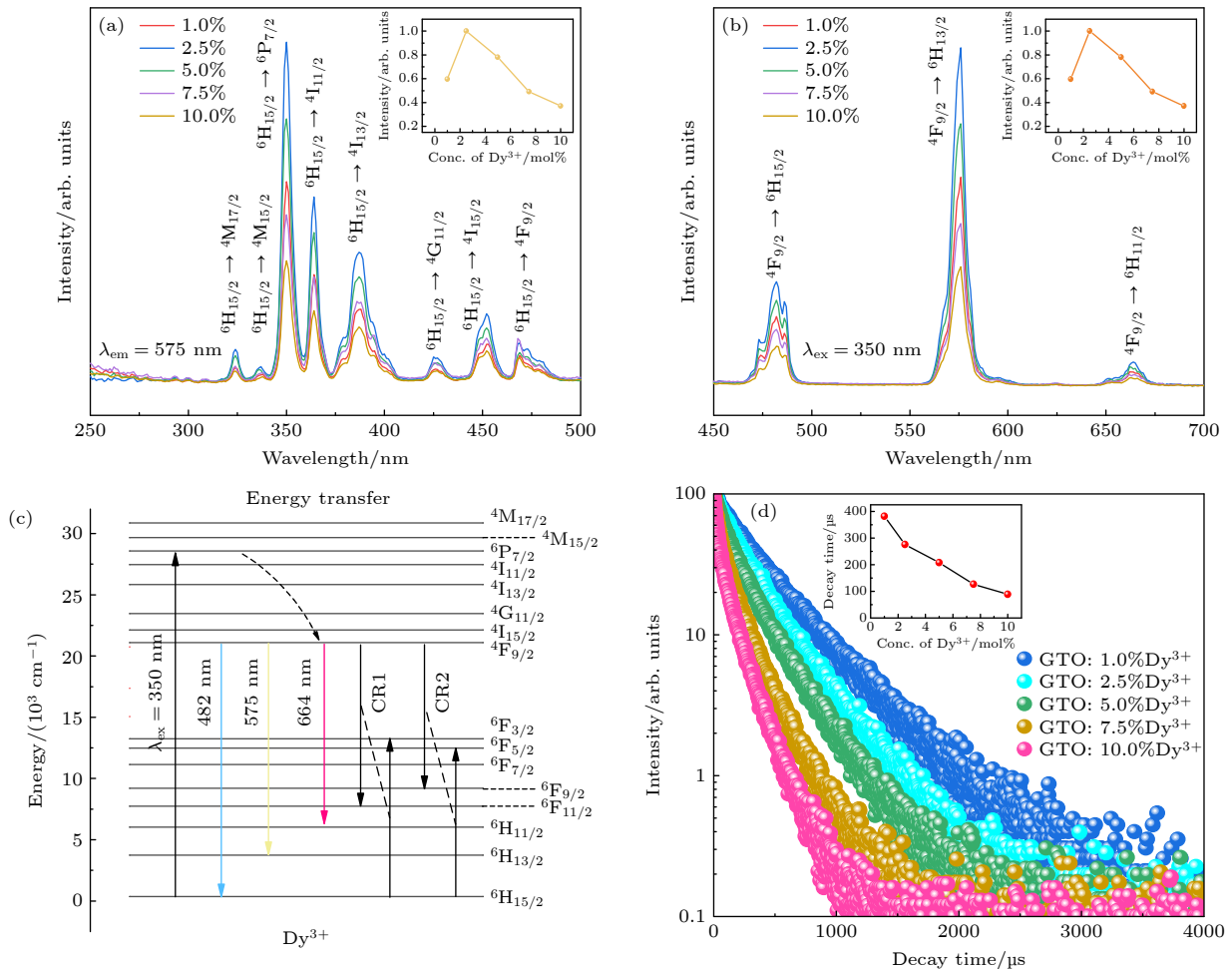
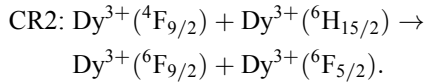
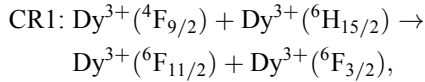


图 3 (a) 在 575 nm 监测下 GTO:Dy³⁺ 的激发光谱图; (b) 在 350 nm 激发下 GTO:Dy³⁺ 的发射光谱图, 插图为不同 Dy³⁺ 含量荧光粉在 575 nm 处的荧光强度变化曲线图; (c) 跃迁示意图; (d) GTO:Dy³⁺ 荧光衰减曲线, 350 nm 激发, 在 575 nm 监测, 插图为寿命随浓度变化曲线

Fig. 3. (a) Excitation spectra of GTO:Dy³⁺ monitored at 575 nm; (b) emission spectra of GTO:Dy³⁺ under 350 nm excitation, the inset shows the emission intensity around 575 nm versus concentration; (c) schematic diagram of transitions; (d) decay curves of GTO:Dy³⁺ samples monitored at 575 nm under excitation at 350 nm, inset shows the decay time changing with Dy³⁺ concentration.

进一步测试了样品中 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级荧光衰减曲线, 如图 3(d) 所示. 通过单指数函数模型拟合所得的荧光寿命示于图 3(d) 插图中. 随着掺杂浓度的增大, 荧光寿命从 361 μs 缩短为 49 μs . Dy^{3+} 荧光寿命随浓度增大呈现明显缩短, 表明无辐射跃迁在增强. 文献 [13] 报道 Dy^{3+} 离子之间可发生交叉弛豫:



随着掺杂浓度的增大, Dy^{3+} 离子间距变小, 交叉弛豫加剧, 这是导致退激发过程加速的主要原因.

文献报道 Dy^{3+} 的发光受其所处格位的局部点群影响 [14]. 在 GTO:Dy^{3+} 中, 来自 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 超灵敏跃迁的黄色发射在不同浓度荧光粉中均强于其他发射, 如图 1(e) 所示, 这与 Dy^{3+} 在 GTO 晶格中取代 Gd^{3+} 始终占据了低对称性 (C_1) 格位有关. 类似发光特点在 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 等材料也有报道 [11,15]. 图 4(a) 为 GTO:Dy^{3+} 荧光粉在 350 nm 激发下的色坐标. 其中, 具有最强发

射的 GTO:2.5\% Dy^{3+} 样品色坐标为 (0.39, 0.43), 位于典型的黄绿光区, 样品实物发光照片 (拍摄于 365 nm 紫外灯光照下) 也显示为肉眼可见黄绿色.

热稳定性是 LED 用荧光粉的重要考察指标. 图 4(b) 展示了 GTO:2.5\% Dy^{3+} 在 298—473 K 温度范围的变温发射光谱. 随着温度的升高, 各发射峰均逐渐减弱. 图 4(c) 所示为 GTO:2.5\% Dy^{3+} 位于 575 nm 的发射峰积分强度随温度变化曲线. 实验测得 423 K 时光强强度与室温 (298 K) 相比下降仅为 24%. 当温度继续升高至 473 K 时, 发光强度仍能保持 62%. 与一些已报道的同类用途氧化物材料相比, 如表 1 所示, GTO:2.5\% Dy^{3+} 具有较好的发光热稳性, 具备应用于紫外激发白光 LED 的潜能.

表 1 不同材料的发光热稳定性对比

Table 1. Comparison of luminescent thermal stability of different materials.

材料	升温范围/K	热稳定性	文献
GTO:2.5\% Dy^{3+}	298—473	76%@423 K	This work
$\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}$	298—473	77%@423 K	[16]
$\text{Ba}_2\text{CaWO}_6:\text{Dy}^{3+}$	300—500	56%@420 K	[17]
$\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$	298—473	54%@473 K	[18]

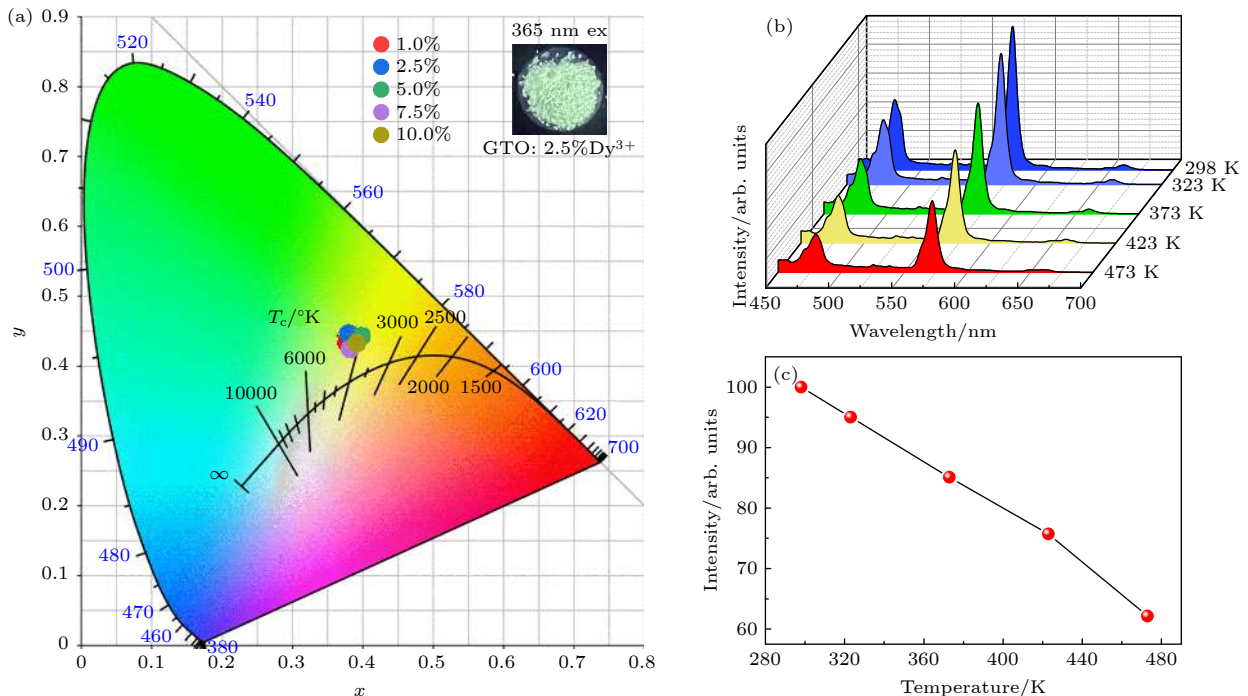


图 4 (a) GTO:Dy^{3+} 荧光粉在 350 nm 激发下的色坐标, 插图为样品在 365 nm 紫外灯照射下的实物发光图; (b) 350 nm 激发下, GTO:2.5\% Dy^{3+} 的荧光变温光谱瀑布图; (c) 575 nm 的发射峰积分强度与温度的关系折线图

Fig. 4. (a) The color coordinates of GTO:Dy^{3+} phosphor at 350 nm excitation. Inset shows the digital images of sample under 365 nm irradiation; (b) temperature dependence PL spectra of GTO:2.5\% Dy^{3+} under 350 nm; (c) integrated intensity of 575 nm emission peak at different temperatures.

3.2.2 GTO:Eu³⁺ 发光性能

图 5(a) 为 GTO:Eu³⁺ 的激发光谱图. 监测 614 nm 发射, 激发峰分别位于 285, 361, 381, 393, 415 和 465 nm. 其中, 在 285 nm 处的宽带吸收归并为 O²⁻ 的 2p 轨道到 Eu³⁺ 的 4f⁶ 轨道的电荷转移带 (CTB)^[19]. 波长在 350—480 nm 范围内的窄峰来自于 Eu³⁺ 的 4f 组态内电子跃迁, 对应于从 ⁷F₀ 基态到 ⁵D₄, ⁵G₄, ⁵L₇, ⁵L₆, ⁵D₃ 和 ⁵D₂ 激发态的跃迁^[20]. 插图显示了监测 614 nm 发射下 393 nm 激发峰强度随 Eu³⁺ 掺杂浓度变化的趋势, 其强度随着掺杂浓度增大逐渐增强. 图 5(b) 所示为在 393 nm 光激发下 GTO:Eu³⁺ 的发射光谱, 发射峰分布于 560—720 nm 范围. 图 5(b) 插图显示 614 nm 发射峰强度随 Eu³⁺ 浓度变化的情况. 随着掺杂浓度的增大,

红光发射强度逐渐增强, 在实验浓度范围内未见饱和. GTO:Eu³⁺ 发光机理如图 5(c) 所示. 在 395 nm 近紫外激发下, 基态 Eu³⁺ 吸收光子跃迁到 ⁵L₆ 及附近能级, 在多声子弛豫作用下到达 ⁵D₀, 并通过 ⁵D₀ → ⁷F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) 的辐射跃迁分别产生峰值位于 573, 594, 614, 655 和 702 nm 的发光^[21].

图 5(d) 所示为样品中 Eu³⁺ 的 ⁵D₀ 能级荧光衰减曲线. 荧光寿命通过单指数函数模型拟合得到, 描绘在图 5(d) 插图中. 结果表明, 随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增大, 荧光寿命在 1.59—1.54 ms 范围波动, 随 Eu³⁺ 掺杂浓度变化不显著. 值得注意的是, 直到 Eu³⁺ 掺杂浓度达 10%, GTO:Eu³⁺ 红光发射并未表现出浓度猝灭. 通常, 引起 Eu³⁺ 离子发光浓度猝灭的可能原因有: 1) 随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的增大

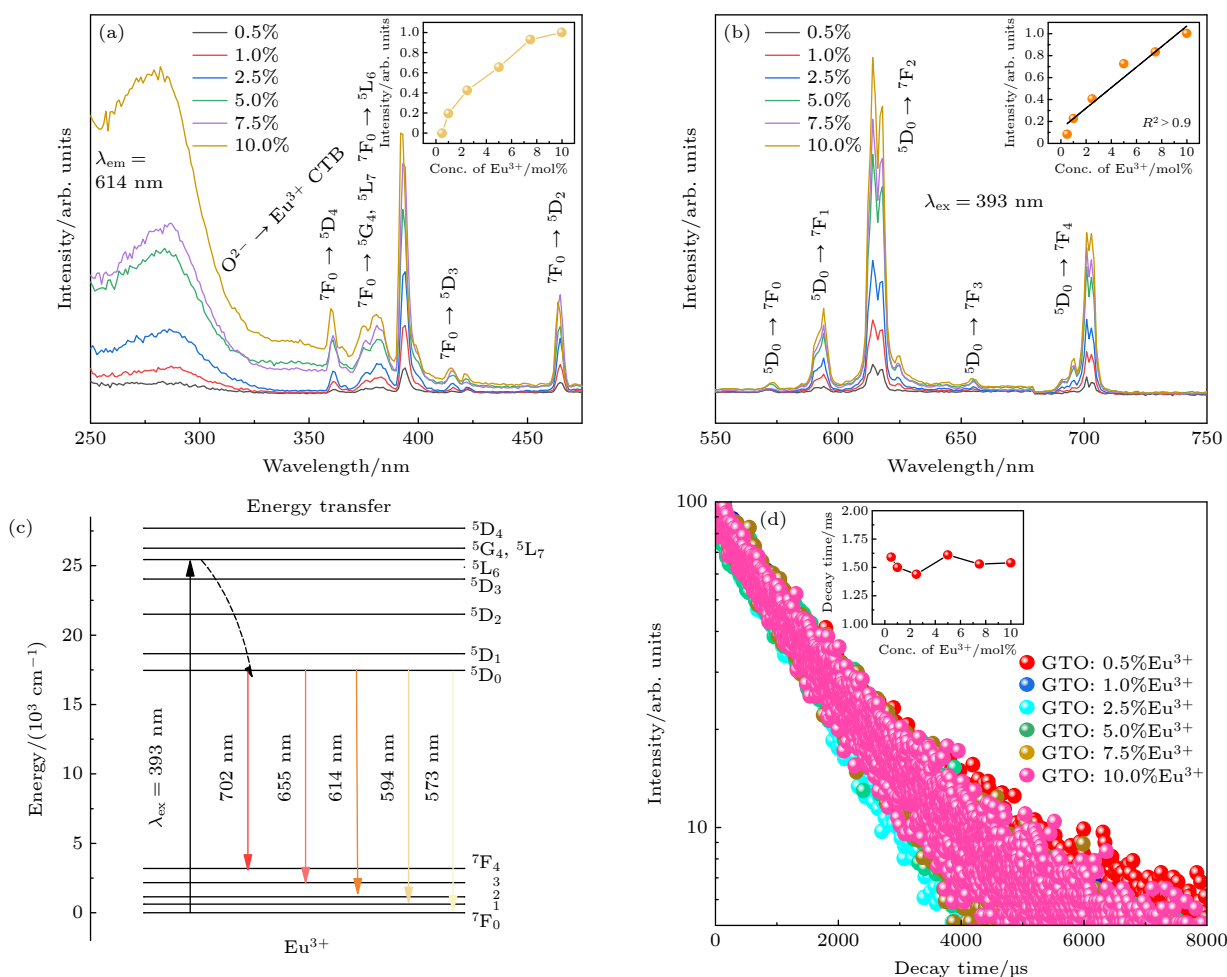


图 5 (a) GTO:Eu³⁺ 在 614 nm 监测下的激发光谱图; (b) GTO:Eu³⁺ 在 393 nm 激发下的发射光谱图, 插图为 614 nm 处的荧光强度随 Eu³⁺ 掺杂浓度变化线性拟合结果; (c) Eu³⁺ 能级跃迁示意图; (d) GTO:Eu³⁺ 在 614 nm 处监测得到的荧光衰减曲线, 插图表示寿命变化曲线

Fig. 5. (a) Excitation spectra of GTO:Eu³⁺ phosphors, monitored at 614 nm; (b) emission spectra of GTO:Eu³⁺ phosphor under 393 nm excitation, the inset shows the linear fitting of emission intensity around 614 nm versus concentration; (c) schematic diagram of transition; (d) decay curves of GTO:Eu³⁺ samples monitored at 614 nm, inset shows the decay time changing with Eu³⁺ concentration.

在晶体中形成 Eu^{3+} 的聚集体 (Eu^{3+} 离子间距小于能量传递的临界距离), 导致一个激发态 Eu^{3+} 同时与多个基态 Eu^{3+} 发生协同能量传递, 使 $^5\text{D}_0$ 激发态能量转移到 $^7\text{F}_6$ 及其以下能级, 最终以多声子弛豫的方式损耗; 2) 随着 Eu^{3+} 掺杂量的增大, 伴随着有更多的 Eu^{2+} 同时在晶格中存在, 因为电荷不匹配而产生一些伴生的缺陷 (如氧空位), Eu^{3+} 向缺陷发生能量转移也将导致发光强度减弱. 显然, 上述两个可能的原因均与晶体的结构有密切关联. 结合 GTO 的层状结构特征, 层内为 Gd-O 多面体共边连接, 层间通过 Te-O 多面体结合. Eu^{3+} 掺杂取代 Gd^{3+} 格位后, 由于层间 Gd^{3+} - Gd^{3+} 距离最短已达 7.2 \AA , Eu^{3+} - Eu^{3+} 能量传递的可能性较小. 层内 Gd^{3+} - Gd^{3+} 距离相比层间要短, 最小约为 3.8 \AA , 具有发生 Eu^{3+} - Eu^{3+} 能量传递的较大可能性. 然而, 根据布拉斯方程估算 GTO:10% Eu^{3+} 样品中 Eu^{3+} 离子间的平均距离 R [22]:

$$R = 2 \left(\frac{3V}{4\pi xN} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

其中 V 为 GTO 单个晶胞体积, x 为掺杂浓度, N 为单个晶胞中可用 Gd^{3+} 离子位点数. 计算得到 GTO:10% Eu^{3+} 样品中 Eu^{3+} 离子间的平均距离 R

约为 16.8 \AA , 显著大于通常认为的稀土离子间发生有效能量传递的临界距离 $9-10 \text{ \AA}$ [23]. 这也反映出要在层内同时出现多个 Eu^{3+} 形成聚集体的可能性不大. 因此, 在 GTO 中, 当 Eu^{3+} 掺杂浓度在 10% 以内时发生 Eu^{3+} 聚集体之间的协同能量传递可能性很小. 另一方面, Eu 和 Gd 为相邻的稀土元素, 如前所述离子半径极为接近, Eu^{3+} 以替换 Gd^{3+} 的方式进入到 GTO 中, 可最大限度保持原有晶格的完整性, 对抑制 Eu^{2+} 及其相关的缺陷产生有积极作用. 从以上两方面考虑, 在 GTO: Eu^{3+} 中, Eu^{3+} 离子发光未发生明显浓度猝灭的结果是合理的. Eu^{3+} 离子未发生能量传递, 仅仅通过自发辐射使激发态能量释放出来, 其发光强度随着浓度的增大应当满足线性增强关系. 但是, Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0$ 能级寿命随浓度变化并不显著, 反映出 Eu^{3+} 离子并未发生明显的无辐射能量传递. 而部分样品实测的荧光强度增加偏离线性, 其可能的原因在于材料的制备采用了水热法, 掺杂的 Eu^{3+} 离子可能并未完全进入到晶格, 导致实际进入晶体的 Eu^{3+} 浓度与掺杂浓度存在一定的偏离.

图 6(a) 所示为 GTO : Eu^{3+} 在 393 nm 光激发下的色坐标. 随浓度变化, 发光颜色分布于橙红色

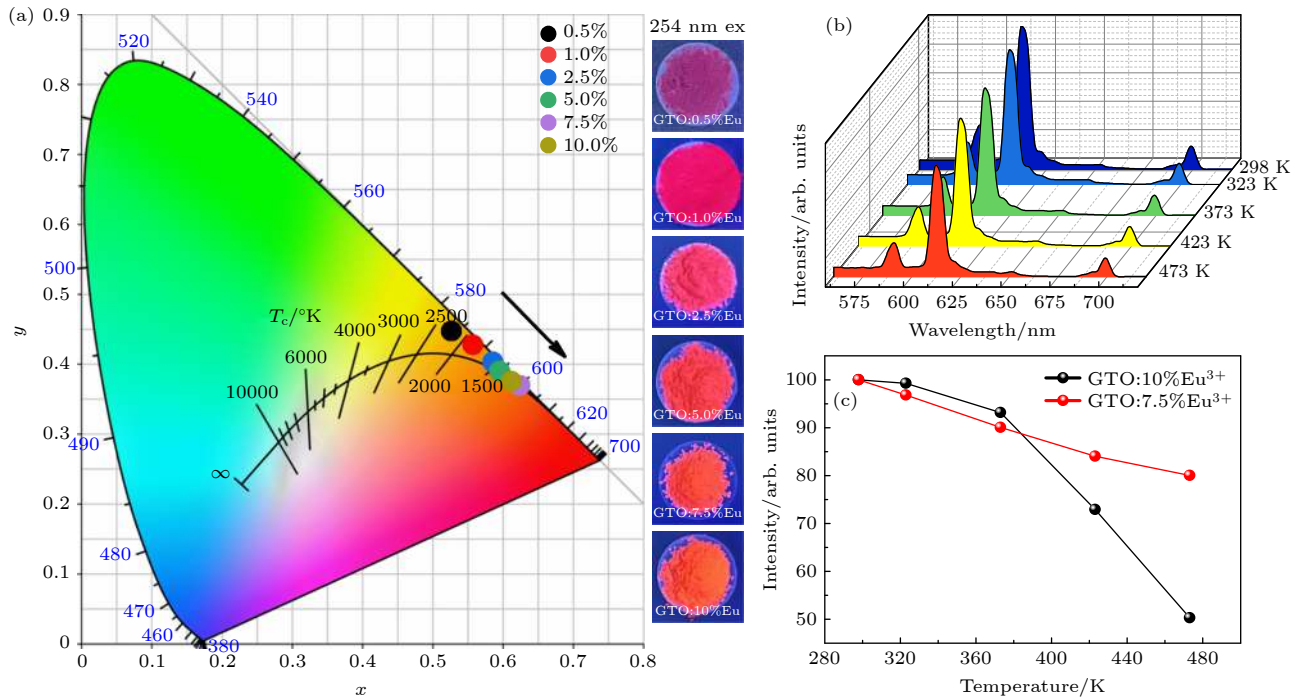


图 6 (a) GTO: $x\%$ Eu^{3+} ($x = 0.5-10$) 在 350 nm 激发下的色坐标; (b) GTO:7.5% Eu^{3+} 在 393 nm 激发下的变温发射光谱图; (c) 614 nm 发射峰强度随温度变化曲线

Fig. 6. (a) The color coordinates of GTO: $x\%$ Eu^{3+} ($x = 0.5-10$) phosphor at 350 nm excitation; (b) temperature dependent PL spectra of GTO:7.5% Eu^{3+} under 393 nm; (c) integrated intensity of 614 nm emission peak at different temperatures.

到红色区域. 其中, 发光最强的样品 (10% 的 Eu^{3+} 掺杂) 色坐标为 (0.62, 0.38), 位于典型的橙红光区. 右侧插图显示在 254 nm 光照下的实物发光照片. 发光颜色随掺杂浓度增大表现为从深红色到橙红色.

色纯度和色温也是 LED 荧光粉关注的重要指标. 红色荧光粉在调制白光色温、改善其显色性等方面有着重要作用. 依据色温和色纯度计算方法^[24,25], 得到 GTO: Eu^{3+} 样品的色纯度与色温结果, 列于表 2. 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大, 样品的色纯度有所提升, 最高色纯度能超过 98%(10% Eu^{3+} 掺杂). 各样品色温值在 1621—2197 K 之间变化, 具有应用于暖白光 LED 照明的潜质.

表 2 GTO: Eu^{3+} 的 CIE 色参数

Table 2. CIE parameters of GTO: Eu^{3+} with different Eu^{3+} doping concentration.

掺杂浓度	CIE色坐标	色温/K	色纯度/%
0.5	(0.53, 0.45)	2197	93.96
1.0	(0.56, 0.43)	1857	96.70
2.5	(0.59, 0.40)	1631	97.17
5.0	(0.60, 0.39)	1621	97.14
7.5	(0.62, 0.37)	1752	97.56
10.0	(0.62, 0.38)	1689	98.51

进一步开展了发光热稳性研究. 选取 7.5% 和 10% Eu^{3+} 掺杂浓度样品为例, 图 6(b) 展示了 7.5% Eu^{3+} 样品在 393 nm 激发下的变温 (298—473 K) 发射光谱. 图 6(c) 所示为两个样品 614 nm 发射峰积分强度随温度变化的曲线. 当温度升高到 423 K 时, 发射强度降为室温 (298 K) 发射强度的 83%. 进一步升温至 473 K, 发射强度仍能保持 80%. 与类似氧化物荧光粉, 如 $\text{Eu}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{W}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_9$ (70% @400 K) 和 $\text{Ba}_2\text{Y}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{V}_3\text{O}_{11}$ (59% @423 K) 相比^[26,27], GTO: Eu^{3+} 作为红色荧光粉表现出更好的发光热稳性.

3.2.3 GTO: Tb^{3+} 发光性能

图 7(a) 为 GTO: Tb^{3+} 的激发光谱图. 监测 548 nm 发射, 激发峰均可归并为 Tb^{3+} 离子 4f 组态内电子跃迁, 对应于从 $^7\text{F}_6$ 基态跃迁到 $^5\text{H}_7$ (319 nm), $^5\text{L}_6$ (340 nm), $^5\text{G}_4$ (351 nm), $^5\text{L}_{10}$ (369 nm), $^5\text{D}_3$ (377 nm) 和 $^5\text{D}_4$ (486 nm) 等激发态^[28,29]. 445 nm 处激发峰有可能来源于其他未知杂质. 插图显示了位于 377 nm 最强激发峰强度随 Tb^{3+} 掺杂浓度变化的曲线. 可见, 随着掺杂浓度的增大,

激发强度总体上逐渐增强, 在 Tb^{3+} 掺杂浓度达 10% 时未见饱和.

图 7(b) 为 GTO: Tb^{3+} 在 377 nm 光激发下的发射光谱图. 发光机理如图 7(c) 所示. Tb^{3+} 离子吸收紫外光跃迁到 $^5\text{D}_3$ 能级, 其中的一部分激发态离子通过 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁发射出 464 nm 蓝光. 另一部分激发态离子到达 $^5\text{D}_4$ 能级, 通过 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 等跃迁分别产生 488, 548, 589 和 620 nm 处的发光^[29,30]. 已有文献^[31]报道利用 Gd^{3+} 与 Tb^{3+} 离子间的能量传递实现绿光发射. 显然, 在当前条件下, 所用激发光能量不足以引起 Gd^{3+} 离子跃迁, 且 Gd^{3+} , Tb^{3+} 离子在低能量范围无相互匹配能级, 二者不满足实现能量传递的条件. 图 7(d) 是以 488 nm 光直接激发 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级, 监测 548 nm 得到的荧光衰减曲线. 显然, 荧光衰减过程明显偏离单指数函数模型, 预示 Tb^{3+} 在其 $^5\text{D}_4$ 能级存在不同的跃迁行为. 在 GTO: Tb^{3+} 荧光粉中, 除正常的自发辐射跃迁 (不受其他 Tb^{3+} 影响) 之外, Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4$ 能级荧光衰减还可能受其他两个因素影响: 1) Tb^{3+} 离子之间的无辐射能量迁移, 将导致荧光衰减加速, 缩短寿命; 2) 重吸收 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 发射引起 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 吸收) 引起跃迁回基态的离子再次被激发到 $^5\text{D}_4$ 能级并产生发光, 导致 Tb^{3+} 在 $^5\text{D}_4$ 能级的发光时间延长, 使寿命延长. 因此, Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4$ 能级有可能而表现出 3 种不同的衰减行为, 分别对应于经历了能量迁移、正常的自发辐射和重吸收 3 种不同过程. 利用三指数函数模型对荧光衰减曲线进行拟合:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3), \quad (2)$$

其中 A_1 , A_2 和 A_3 为拟合参数, τ_1 , τ_2 和 τ_3 分别代表不同衰减速率下的荧光寿命. 样品中 Tb^{3+} 离子的平均荧光寿命由下式计算:

$$\bar{\tau} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + A_3\tau_3^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3}. \quad (3)$$

拟合结果汇总于如表 3. 所有 GTO: Tb^{3+} 样品荧光寿命拟合值均呈现 $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ 的变化规律. 按照上述对 Tb^{3+} 离子荧光衰减可能经历的 3 种情况假设, 所得荧光寿命 τ_1 , τ_2 , τ_3 正好可以分别对应于 Tb^{3+} 发生了能量迁移、正常的自发辐射和重吸收 3 种不同过程. 平均荧光寿命随 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大逐渐延长, 预示重吸收加剧.

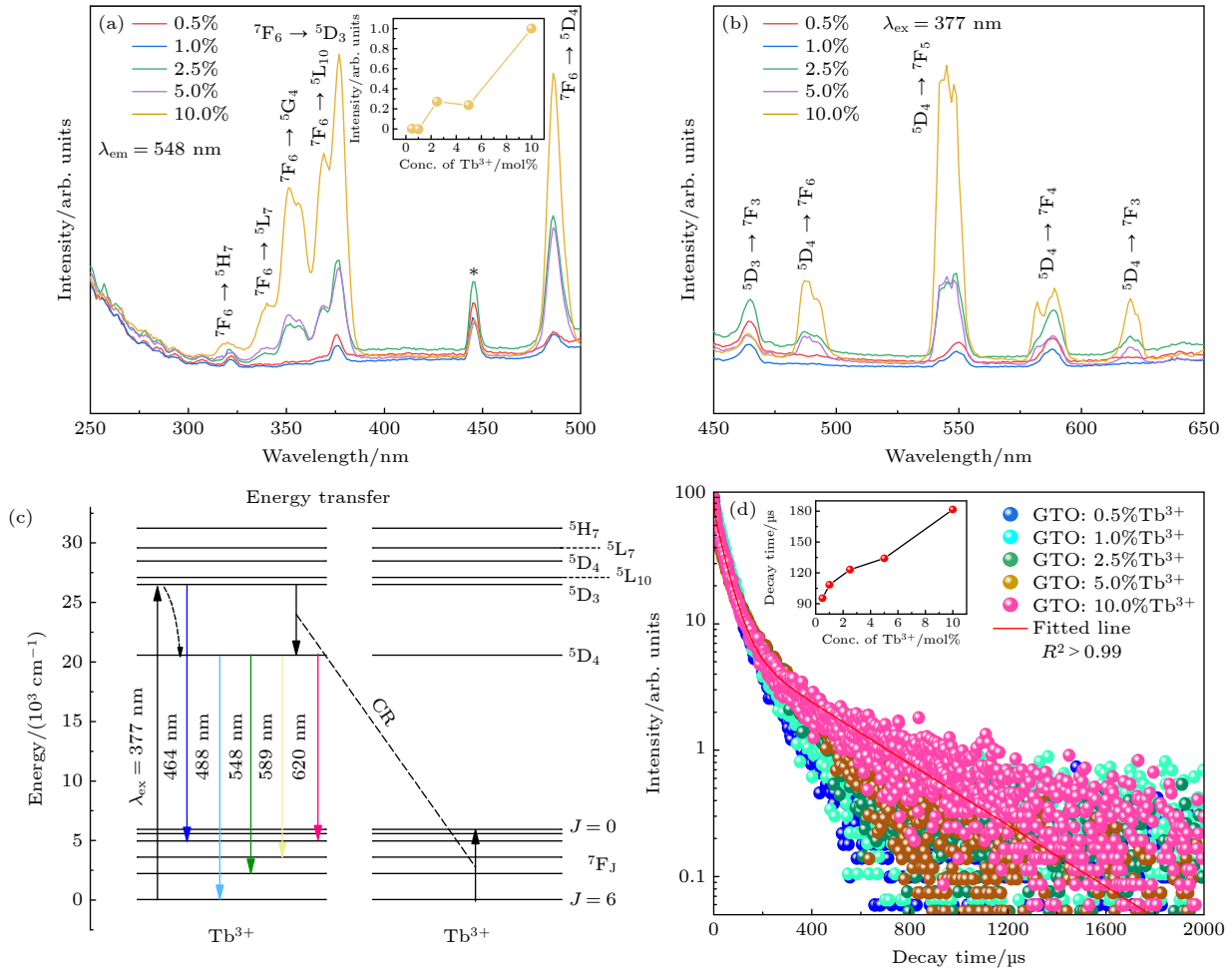


图 7 (a) GTO:Tb³⁺ 荧光粉的激发光谱图; (b) GTO:Tb³⁺ 荧光粉的发射光谱图; (c) Tb³⁺ 离子能级跃迁示意图; (d) Tb³⁺ 荧光衰减曲线, 监测波长为 548 nm, 插图表示寿命变化情况

Fig. 7. (a) Excitation spectra of GTO:Tb³⁺ phosphors; (b) emission spectra of GTO:Tb³⁺ phosphor; (c) schematic diagram of transitions of Tb³⁺; (d) decay curves of GTO:Tb³⁺ samples, monitored at 548 nm, inset shows the decay time changing with Tb³⁺ concentration.

表 3 Tb³⁺ 离子⁵D₄ 能级荧光衰减寿命拟合值 (μs) 与平均寿命 (μs)
Table 3. Fitting values of lifetimes (μs) and average lifetimes (μs) of Tb³⁺ on ⁵D₄ energy level.

	A_1	τ_1	A_2	τ_2	A_3	τ_3	平均荧光寿命
GTO:0.5%Tb ³⁺	18.9	7.5	69.4	46.9	11.0	180.8	95.4
GTO:1.0%Tb ³⁺	8.2	3.2	82.3	47.6	9.0	226.4	108.4
GTO:2.5%Tb ³⁺	34.6	6.6	52.2	48.3	14.1	199.7	123.2
GTO:5.0%Tb ³⁺	41.5	7.1	46.2	51.3	13.5	214.8	134.2
GTO:10%Tb ³⁺	21.5	3.9	69.7	48.2	7.3	358.7	181.6

GTO:Tb³⁺ 发射峰相对强度受掺杂浓度影响变化明显, 导致荧光粉发光颜色改变. 图 8(a) 所示为根据荧光发射光谱计算的色坐标. 随着浓度增大, CIE 色坐标由蓝紫光区向黄绿光区转变. 其中, 掺杂浓度为 0.5% Tb³⁺ 样品的色坐标为 (0.33, 0.35), 非常接近标准白光色坐标 (0.33, 0.33). 进一步计算得到该样品显色指数为 86, 色温为 4793 K. 在 365 nm

紫外灯照射下的样品实物发光如插图所示. Tb³⁺ 的交叉弛豫是引起发光颜色变化的主要原因 [32]. 如图 7(c) 所示, 当 Tb³⁺ 浓度较低时, ⁵D₃ → ⁷F₃ 的蓝光发射明显. 随着掺杂浓度的增大, 相邻 Tb³⁺ 离子间的距离缩短, 导致交叉弛豫 ⁵D₃ + ⁷F₆ → ⁵D₄ + ⁷F₀ 增强, 使得原本占据 ⁵D₃ 能级的离子向 ⁵D₄ 能级转移, 增强了来自于 ⁵D₄ 能级的长波段发光强度.

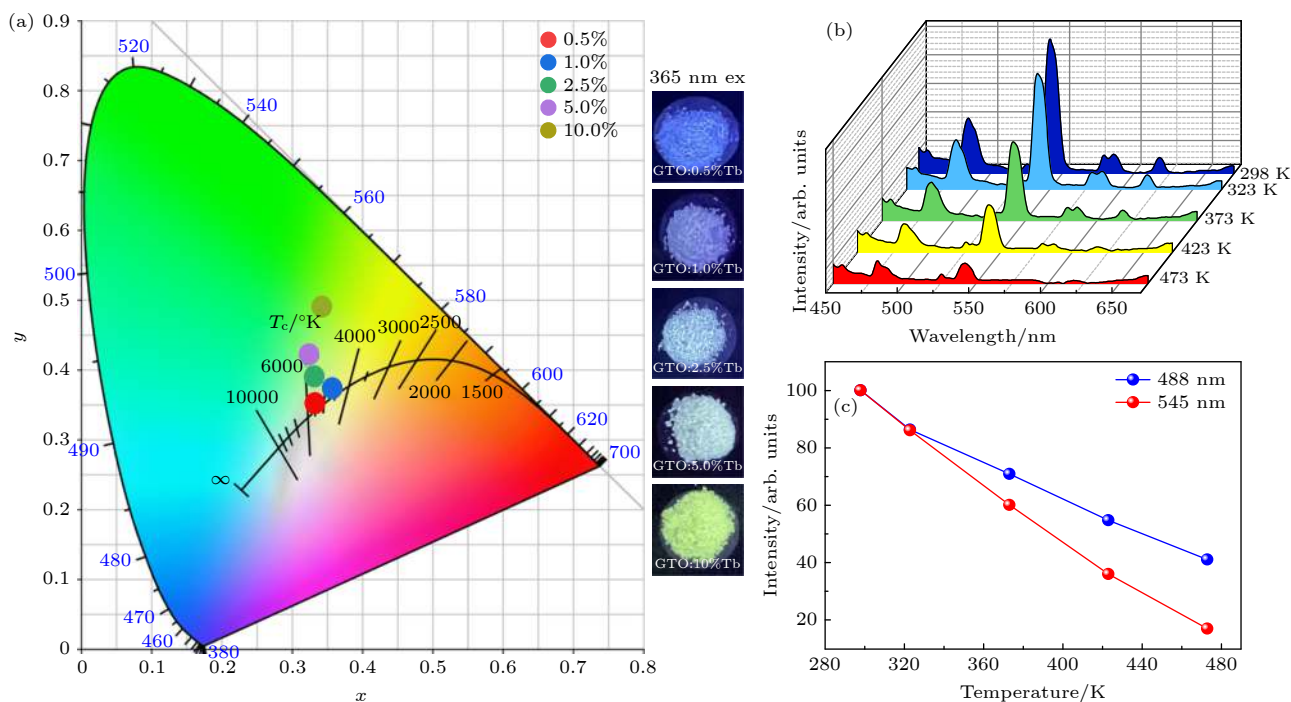


图 8 (a) GTO: $x\%$ Tb³⁺ ($x = 0.5-10$) 荧光粉在 377 nm 激发下的色坐标; (b) 377 nm 激发下, GTO:10% Tb³⁺ 的荧光变温光谱图; (c) 488 nm 和 545 nm 的归一化发射峰强度与温度的关系折线图

Fig. 8. (a) The color coordinates of GTO: $x\%$ Tb³⁺ ($x = 0.5-10$) phosphor under 377 nm excitation; (b) temperature dependence emission spectra of GTO:7.5% Eu under 393 nm; (c) integrated intensity of 614 nm emission peak at different temperatures.

图 8(b) 展示了 GTO:10% Tb³⁺ 荧光粉在 377 nm 光激发下的变温发射光谱. 随着温度的升高, 样品发光强度持续减弱. 图 8(c) 描绘了 488 和 545 nm 两处较强发射峰积分强度随温度变化的曲线. 当温度升高到 423 K 时, 样品在 488 nm 发射强度降为室温强度的 55%, 在 545 nm 发射强度降为室温强度的 36%. 进一步升温至 473 K, 488 nm 发射强度仅为室温下的 41%, 而 545 nm 发射强度降至 17%. 相比于常用的硅铝氮氧化物荧光粉, 如 Y₃SiAlO₈N:Tb³⁺ (70% @435 K)^[33], GTO:Tb³⁺ 荧光粉的热稳定性还有待提高.

3.2.4 量子效率

量子效率是衡量荧光粉发光性能的重要指标. 图 9(a)–(d) 展示了部分荧光粉的内量子效率 (IQE) 测试与计算的结果, 所用方法与文献 [34, 35] 一致. 对于 GTO:2.5% Dy³⁺, GTO:10% Tb³⁺, GTO:7.5% Eu³⁺ 和 GTO:10% Eu³⁺ 样品, 内量子效率分别为 3.01%, 1.55%, 9.36% 和 16.75%. 其中, GTO:2.5% Dy³⁺ 的内量子效率略低于同类荧光粉 YVO₄:2% Dy³⁺ (IQE = 4%), GTO:7.5% Eu³⁺ 和 GTO:10% Eu³⁺ 的内量子效率优于 YVO₄:5% Eu³⁺ (IQE = 4%) 和 Sr₂GdNbO₆:8% Eu³⁺ (IQE = 5.45%), GTO:

10% Tb³⁺ 的内量子效率偏低 [36,37]. 所有样品的量子效率仍具有较大的提升空间. 由于各样品均通过水热法制备, 表面仍可能存在大量的猝灭基团, 导致量子效率偏低. 后期将进一步优化荧光粉制备工艺, 利用可能的手段调节样品形貌和改善表面质量, 以期进一步提升发光性能.

4 结 论

采用水热法制备了稀土 (Dy³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺) 掺杂的 GTO 系列荧光粉. 采用 XRD, SEM, PL 等表征手段对荧光粉的物相、形貌和发光性能等进行了表征, 阐述了发光机理, 评估其作为白光 LED 用荧光粉的潜力. 结果表明, 实验掺杂浓度低于 10% 的各样品均为单相短杆状晶体, 尺寸最大达微米量级. 光谱测试表明, GTO:Dy³⁺ 在 350 nm 光激发下发光表现为黄绿色, 最佳激发和发射对应掺杂浓度为 2.5%. 随着 Dy³⁺ 掺杂浓度增大, ⁴F_{9/2} 能级发射寿命从 361 μs 逐渐减小为 49 μs, 寿命减小与掺杂浓度增大导致的交叉弛豫增强有关. 变温荧光光谱显示, 在 423 K 时, GTO:2.5% Dy³⁺ 荧光粉的发射强度为其室温发射强度的 76%. 对于 GTO:Eu³⁺

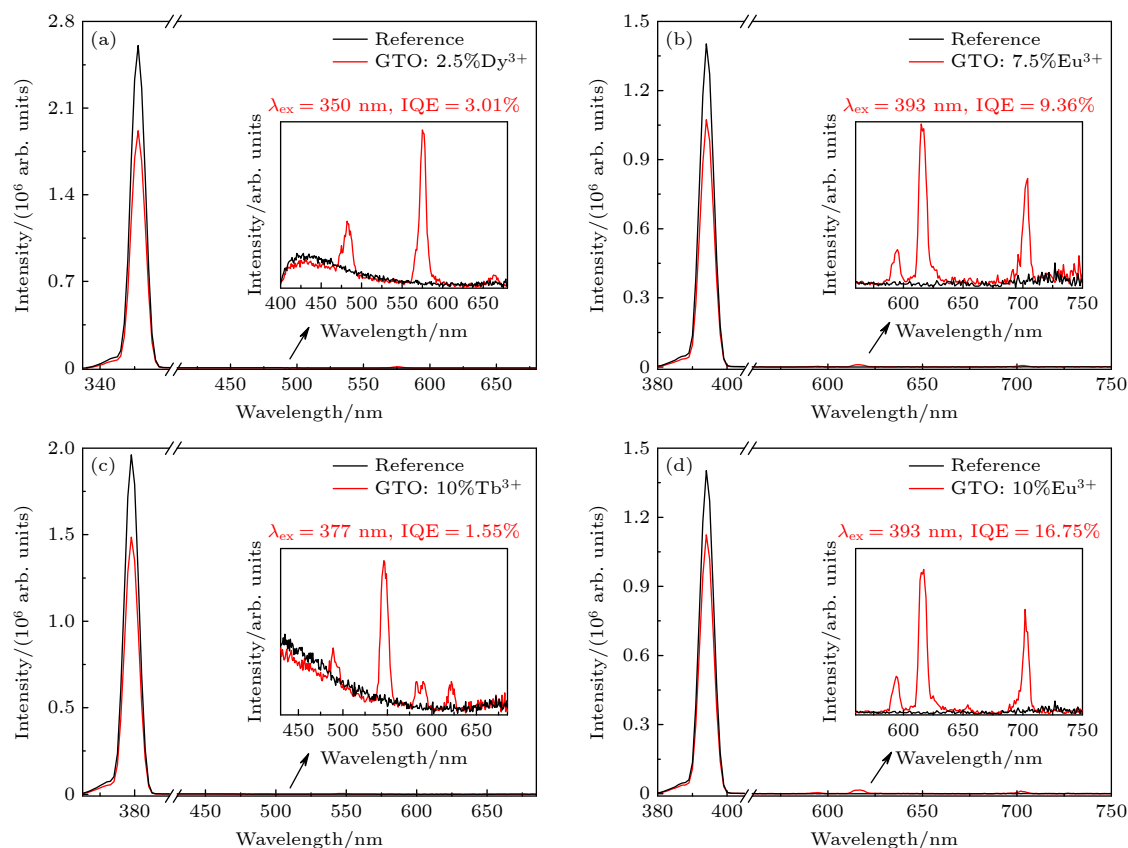


图9 荧光量子产率测试光谱图 (a) GTO:2.5% Dy^{3+} ; (b) GTO:7.5% Eu^{3+} ; (c) GTO:10% Tb^{3+} ; (d) GTO:10% Eu^{3+} . 黑色线表示空白样发射光谱, 红色线表示样品发射光谱, 插图为各样品发光波段光谱的放大显示

Fig. 9. Fluorescence spectra of phosphors for quantum efficiency measurement: (a) GTO:2.5% Dy^{3+} ; (b) GTO:7.5% Eu^{3+} ; (c) GTO:10% Tb^{3+} ; (d) GTO:10% Eu^{3+} . The spectrum of reference is depicted in black and the spectrum of sample is depicted in red. Insets show the amplification of emission spectra.

荧光粉, 在 393 nm 紫外光激发下产生红光发射, 发射强度随着 Eu^{3+} 浓度的增大而增强. 当掺杂浓度为 10% 时, 样品发光表现为鲜亮的橙红色, 色坐标为 (0.62, 0.38), 具有很高的色纯度. GTO: Eu^{3+} 荧光粉的红光衰减时间基本不随掺杂浓度 (0.5%—10%) 发生改变, 且发光热稳性优异. 当温度升高为 423 K 时, 7.5% Eu^{3+} 掺杂浓度样品的红光发射强度仍可保持室温发射强度 (298 K) 的 83%. 对于 GTO: Tb^{3+} 荧光粉, 在 377 nm 紫外光激发下, 随着掺杂浓度的增大发光颜色从蓝紫色向黄绿色转变. 颜色变化的原因可能与 Tb^{3+} 的交叉弛豫有关. 荧光衰减曲线揭示了处于 $^5\text{D}_4$ 激发态的 Tb^{3+} 离子可能经历了能量传递和重吸收, 使其荧光强度随时间变化偏离单指数衰减. 当 Tb^{3+} 掺杂浓度为 0.5% 时, 可实现白光发射, 色坐标为 (0.33, 0.35), 显色指数可达 86. GTO: Tb^{3+} 荧光粉具有发光颜色可调性. 对三类荧光粉的内量子效率进行了测试, 其中 GTO: Eu^{3+} 量子效率优于 GTO: Dy^{3+} 和 GTO: Tb^{3+} ,

各样品量子效率仍有较大提升空间. 上述荧光粉的发光均在紫外光照下实现, 具有作为紫外激发白光 LED 用荧光粉的良好潜质.

参考文献

- [1] McKittrick J, Shea-Rohwer L E 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 1327
- [2] Fang M H, Bao Z, Huang W T, Liu R S 2022 *Chem. Rev.* **122** 11474
- [3] Sun X Y, Fan X X, He J J, Lv Q S, Jiang G Y, Deng Y, Luo Y S, Wu C L 2020 *Chin. J. Lumin.* **41** 265 (in Chinese) [孙晓园, 范小暄, 何俊杰, 吕启松, 姜光远, 邓昀, 骆永石, 吴春雷 2020 *发光学报* **41** 265]
- [4] Zhang X H, Lu Z M, Meng F B, Hu L, Xu X W, Lin J, Tang C C 2012 *Mater. Lett.* **79** 292
- [5] Yu X F, Yuan D W, Mi X Y 2021 *J. Alloys Compd.* **857** 157585
- [6] Yu Y, Liu Z J, Chen Q Q, Dai N L, Li J Y, Yang L Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 017804 (in Chinese) [余阳, 刘自军, 陈乔乔, 戴能利, 杨进延, 杨旅云 2013 *物理学报* **62** 017804]
- [7] Fang Y C, Huang X R, Juang Y D, Chu S Y 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1613
- [8] Christy A G, Mills S J, Kampf A R 2016 *Mineral. Mag.* **80**

415

- [9] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr.* **32** 751
- [10] Zhang Z Q, Qin Z T, Zeng L W, Liu J, Li G N, Li C M, Yang J, Capobianco J A, Tang J F 2022 *Ceram. Int.* **48** 13960
- [11] You P L, Yin G F, Chen X C, Yue B, Huang Z B, Liao X M, Yao Y D 2011 *Opt. Mater.* **33** 1808
- [12] Jayasimhadri M, Ratnam B V, Jang K, Lee H S, Chen B J, Yi S S, Jeong J H, Moorthy L R 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 494
- [13] Bedyal A K, Kumar V, Prakash R, Ntwacaborwa O M, Swart H C 2015 *Appl. Surf. Sci.* **329** 40
- [14] Ratnam B V, Jayasimhadri M, Jang K, Lee H S, Yi S S, Jeong J H 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 3857
- [15] Gupta S K, Zuniga J P, Abdou M, Thomas M P, Goonatilleke M D A, Guiton B S, Mao Y B 2020 *Chem. Eng. J.* **379** 122314
- [16] Li W L, Chen Z Y, Zhang B, Zhao P J, Fan Y W 2022 *J. Lumin.* **246** 118824
- [17] Yu R J, Shin D S, Jang K W, Guo Y, Noh H M, Moon B K, Choi B C, Jeong J H, Yi S S 2014 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* **125** 458
- [18] Sahu M K, Mula J 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6087
- [19] Zhao W, Ping Z Y, Zheng Q H, Zhou W W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 247801 (in Chinese) [赵旺, 平兆艳, 郑庆华, 周薇薇 2018 物理学报 **67** 247801]
- [20] Zhang S Y, Wei D L, Zhu R, Huang Y L, Seo H J 2011 *Ceram. Int.* **37** 3697
- [21] Li Z, Wang Y F, Cao J, Wu K Y, Wang Y N 2020 *Spectrosc. Spect. Anal.* **40** 3077 (in Chinese) [李兆, 王永锋, 曹静, 吴坤尧, 王亚楠 2020 光谱学与光谱分析 **40** 3077]
- [22] G. Blasse 1968 *Phys. Lett. A* **28** 444
- [23] Mahalingam V, Mangiarini F, Vetrone F, Venkatramu V, Bettinelli M, Speghini A, Capobianco J A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17745
- [24] McCamy C S 1992 *Color Res. Appl.* **17** 142
- [25] Wu Y F, Nien Y T, Wang Y J, Chen I G 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1360
- [26] Kasturi S, Sivakumar V 2017 *Mater. Chem. Front.* **1** 550
- [27] Rajendran M, Vaidyanathan S 2020 *Chemistry Select* **5** 5128
- [28] Xu Z, Guo J Y, Xiong Z Y, Tang Q, Gao M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 167801 (in Chinese) [续卓, 郭竞渊, 熊正烨, 唐强, 高沐 2021 物理学报 **70** 167801]
- [29] Szpikowska-Sroka B, Pawlik N, Goryczka T, Bańczyk M, Pisarski W A 2017 *J. Lumin.* **188** 400
- [30] Zhang L L, Peng M Y, Dong G P, Qiu J R 2012 *Opt. Mater.* **34** 1202
- [31] Wen Z X, Li L J, Huang W J, Chen S Y, Lei L, Pang T, Guo H 2022 *J. Lumin.* **250** 119095
- [32] Kim G C, Park H L, Kim T W 2001 *Mater. Res. Bull.* **36** 1603
- [33] Hua Y J, Zhang D W, Ma H P, Deng D G, Xu S Q 2016 *RSC Adv.* **6** 113249
- [34] Meetei S D, Singh S D 2014 *J. Lumin.* **147** 328
- [35] Liu C J, Zhou Z F, Zhang Y 2019 *J. Alloy. Compd.* **787** 1158
- [36] Singh N S, Ningthoujam R S, Luwang M N, Singh S D, Vatsa R K 2009 *Chem. Phys. Lett.* **480** 237
- [37] Li Y, Fan G D, Ruan F Y, Zhou J F, Chen Q Q, Wang T 2022 *J. Chin. Ceram. Soc.* **50** 2501 (in Chinese) [李瑛, 樊国栋, 阮方毅, 周建锋, 陈茜茜, 王拓 2022 硅酸盐学报 **50** 2501]

Synthesis and luminescent properties of rare earths doped $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ tellurite phosphors^{*}

Luo Jie Zhang Zi-Qiu Xu Jun-Hao Qin Zhao-Ting Zhao Yuan-Shuai
He Hong Li Guan-Nan Tang Jian-Feng[†]

(School of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 6 July 2022; revised manuscript received 4 October 2022)

Abstract

A series of rare earth Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} singly doped $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (GTO) tellurite phosphors with intrinsic polarity are prepared by hydrothermal method. The phase structures, morphologies and thermal stabilities of these phosphors are characterized. Their luminescence properties are tested in detail. The results show that all those phosphors are crystalized into single phase of digadolinium tellurite with short rod-like shape. The maximum size in the axial direction is microns. The phosphor has good thermal stability. For the GTO: Dy^{3+} , the fluorescence emission under UV excitation is mainly located in the yellow-green region. The optimal doping concentration corresponding to the strongest excitation and emission is 2.5%, and the CIE color coordinates are (0.39, 0.43). The fluorescence decay curve shows that the lifetime of the GTO: Dy^{3+} on $^4\text{F}_{9/2}$ energy level decreases gradually with doping concentration of Dy^{3+} increasing, which may be related to the cross relaxation (CR) between Dy^{3+} ions. For the GTO: Eu^{3+} , the fluorescence emission under UV excitation is mainly located in the red region and orange-red region. The emission intensity is enhanced with the doping concentration of Eu^{3+} increasing. When the doping concentration is 10%, the CIE color coordinates are (0.62, 0.38), which are located in the orange-red region with high color purity. The fluorescence lifetime of Eu^{3+} on $^5\text{D}_0$ energy level is hardly affected by the change of Eu^{3+} doping concentration. For the GTO: Tb^{3+} , with the increase of the Tb^{3+} concentration, the fluorescence emission under UV excitation changes from blue-violet region to yellow-green region, which can be ascribed to the influence of CR between Tb^{3+} ions. The fluorescence decay behavior reveals that the Tb^{3+} ions on $^5\text{D}_4$ excited state may undergo energy transfer and reabsorption, which can deviate the fluorescence decay from the single exponential model. When the concentration of Tb^{3+} is 0.5%, the sample exhibits white light emission with the CIE color coordinates of (0.33, 0.35) and color rendering index of 86. The measurements of temperature-dependent emission spectra show that the above-mentioned phosphors have good luminescent thermal stability. The internal quantum efficiencies (IQEs) of those three types of phosphors are measured, and the IQE of GTO: Eu^{3+} is better than those of GTO: Dy^{3+} and GTO: Tb^{3+} . There is still much room for improvement in the luminescent performance of all these phosphors. These phosphors have potential to be used in UV-excited white LEDs.

Keywords: rare earth tellurite oxosalt, phosphors, luminescent property, thermal stability

PACS: 78.55.-m, 96.60.th, 87.15.mq

DOI: 10.7498/aps.72.20221341

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. cstc2020jcyj-msxmX0142) and the Innovation Program of Chongqing for Returnees (Grant No. cx2020102).

[†] Corresponding author. E-mail: tangjf@swu.edu.cn

稀土掺杂 $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ 亚碲酸盐荧光粉的合成及其发光性能

罗杰 张子秋 徐俊豪 秦兆婷 赵元帅 何洪 李冠男 唐剑锋

Synthesis and luminescent properties of rare earths doped $\text{Gd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ tellurite phosphors

Luo Jie Zhang Zi-Qiu Xu Jun-Hao Qin Zhao-Ting Zhao Yuan-Shuai He Hong Li Guan-Nan Tang Jian-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 017801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221341

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221341>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Sm^{3+} 掺杂 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 单一基质白光荧光粉制备及发光性能

Synthesis and properties of Sm^{3+} doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ single matrix white phosphors

物理学报. 2021, 70(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210493>

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS_2 encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

耐高温 CrAlON 基太阳能光谱选择性吸收涂层的制备与热稳定性

Preparation and thermal stability of CrAlON based spectrally selective absorbing coatings

物理学报. 2021, 70(2): 027103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200845>

外尔半金属 WTe_2/Ti 异质结的热稳定性拉曼散射研究

Thermal stability study of Weyl semimetal WTe_2/Ti heterostructures by Raman scattering

物理学报. 2022, 71(19): 197501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220712>

$\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}/\text{Zn}_{15}\text{Sb}_{85}$ 纳米复合多层薄膜在高热稳定性和低功耗相变存储器中的应用

Application of $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}/\text{Zn}_{15}\text{Sb}_{85}$ nanocomposite multilayer films in high thermal stability and low power phase change memory

物理学报. 2020, 69(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200502>

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>