

Tb³⁺/Sm³⁺ 共掺杂荧光粉 K₃Gd₃B₄O₁₂ 的制备和多色发光性能研究

赵丹 聂聪奎

(河南理工大学 化学化工学院,河南 焦作 454150)

摘要 通过高温固相法制备了一系列 K₃Gd₃B₄O₁₂:xTb³⁺ (x=0.4-1.0), K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.02-0.8) 和 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.1Sm³⁺ 荧光材料, 并对它们的结构、形貌和发光性能进行了系统研究, 并通过荧光光谱对 Tb³⁺ 到 Sm³⁺ 的能量转移进行验证分析. 另一方面, 我们通过固定 Tb³⁺ 的含量, 控制 Sm³⁺ 的掺杂量, 可以得到从绿光、黄光、橙色光的发射. 因此, K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.02-0.8) 材料可作为多色荧光粉在白光 LED 方面有着潜在的应用前景.

关键词 硼酸盐; 能量转移; 荧光

中图分类号 TB32

文献标识码 A

0 引言

稀土发光材料在固体照明、白光 LED 和平板显示领域中日渐崭露头角, 因为其具有结构多变、发光性能好、禁带较宽、合成工艺简单、热稳定性好、成本低廉等特点^[1-3]. 稀土发光材料常见的发光方式为光致发光, 其发光性能的研究多集中于以紫外光或紫外光作为激发光源, 分析其在可见光区内发射波长的范围, 并探索其发光强度、发光效率和荧光寿命时间以及光的色纯度等特性^[4-6]. 目前, 如何更快速地开发新型发光材料, 如何通过优化提升产品的发光性能并将优良材料商业化是我们值得思考的问题.

为了探索新的发光材料, 我们通过高温固相法制备了 Tb³⁺/Sm³⁺ 掺杂 K₃Gd₃B₄O₁₂ 发光材料, 以期寻找颜色可调的多色荧光粉. K₃Gd₃B₄O₁₂:0.1Sm³⁺ 在 405 nm 的激发下可以发射出橙色光(603 nm 附近), 对应 Sm³⁺ 离子的特征发射峰; 化合物 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺ 在 374 nm 激发下, 可以发射出绿色光(544 nm 附近), 对应于 Tb³⁺ 离子的特征发射峰^[7-10]. 在 374 nm 的激发下, K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.02-0.8) 的颜色由绿色转至黄色, 最后变为橙色. 综上, K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, μyμSm³⁺ (y=0.02-0.8) 在固体照明、白光 LED 方面具有一定的应用潜力.

1 实验

1.1 实验过程

实验所有的试剂, 如 Gd₂O₃ (≥99.99%), Sm₂O₃ (≥99.99%), Tb₄O₇ (≥99.99%), K₂B₄O₇·4H₂O (≥99.99%), H₃BO₃ (≥99.5%), CH₃CH₂OH, K₂CO₃ (≥99.0%) 均购买于国药化学试剂有限公司. 没有进行进一步的纯化.

我们使用了传统的高温固相法合成 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.1Sm³⁺, K₃Gd₃B₄O₁₂:xTb³⁺ 和 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ 系列粉末. 以 K₃Gd₃B₄O₁₂ 为例, 按照化学计量比计算后, 准确称量 K₂B₄O₇·4H₂O, Gd₂O₃, K₂CO₃ 并将反应物混合在玛瑙研钵中, 加入适量无水乙醇, 充分研磨后放入烘箱, 待混合物干燥后, 再次充分研磨, 将混合物转移至铂金坩埚中, 然后将装有反应物的铂金坩埚放入马弗炉中, 使用程序控温将马弗炉缓

收稿日期: 2018-11-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21201056); 河南省自然科学基金项目(182300410277)资助

通讯作者: 赵丹, 女, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 稀土发光材料, E-mail: iamzd@hpu.edu.cn.

慢升温至 500 °C, 然后恒温 5 h, 关掉马弗炉, 自然降温至室温, 将坩埚取出, 将反应物转移至玛瑙研钵中, 再次充分研磨, 然后再次将反应物转移至铂金坩埚中, 再将坩埚放入马弗炉中, 缓慢升温至 880 °C, 恒温 40 h. 在此期间, 有必要对反应物进行多次充分研磨. 待程序结束后, 关掉马弗炉, 让反应物自然冷却至室温, 充分研磨后放入样品袋中.

1.2 样品表征

通过粉末 X 射线衍射仪(Rigaku Dmax-2500/PC)对所得荧光粉样品进行物相分析, 通过电子扫描显微镜(SEM)对其形貌进行分析. 用荧光光谱仪(Edinburgh FLS1000)对其发光性能进行研究.

2 结果与讨论

2.1 实验粉末制备与结构测定

$K_3Gd_3B_4O_{12}$, $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$, $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}$ 和 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}$, ySm^{3+} ($y=0.02-0.8$) 都用上文介绍的这种方法和步骤进行合成. 合成好的粉末使用 XRD 粉末衍射仪确定纯度, 测试范围 $2\theta=5-75^\circ$. 以 $K_3Gd_3B_4O_{12}$, $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}$, $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 和 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}$ 的粉末样品为例, 如图 1 所示. 可见, 所有样品的 XRD 图谱都与 $K_3Gd_3B_4O_{12}$ 的标准图谱一致, 表明其均为纯相, 无杂质.

2.2 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}$ 的 SEM 描述

通过扫描电镜观察了所制备的 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}$ 材料的形貌. 图 2(a) 显示了大规模样品的形态, 表明样品由大量的团聚颗粒组成. 高倍放大的详细研究如图 2(b) 表明晶粒的形态是直径约 1 μm 的颗粒状. 值得注意的是, 由于样品在玛瑙研钵中煅烧后的研磨, 观察到一些碎片, 本章中的其他样品也显示出相似的形态和大小.

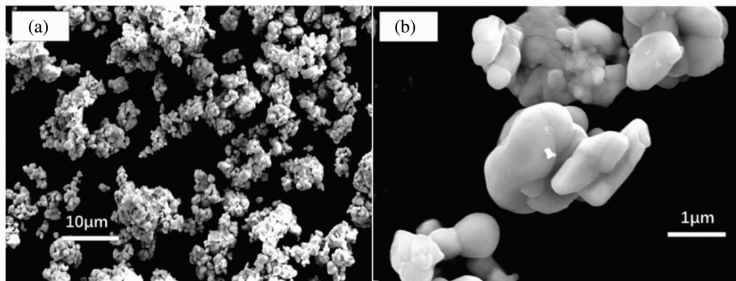


图 2 扫描电镜下 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}$ 的微观形貌

2.3 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 激发和发射光谱分析

图 3 显示出了 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 的激发和发射光谱, 图 3a 给出的是监测波长为 603 nm (Sm^{3+} 的特征 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ 跃迁发射) 的 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 样品的激发光谱. 从图 3a 中可以看到激发光谱有 5 个主激发峰, 分别位于 347 nm, 362 nm, 376 nm, 405 nm, 和 474 nm. 这些激发峰对应着 Sm^{3+} 离子 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁, 分别是 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4K_{17/2} + ^4L_{17/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^4L_{15/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$, $^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, 和 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{13/2, 11/2, 9/2, 7/2}$. 其中, 405 nm 处的激发峰最强, 也就是说 $H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ 能级跃迁强度最高, 表明 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 荧光粉能够被近紫外光有效激活. Gd^{3+} 离子的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{7/2}$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$, $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ 能级跃迁中存在 248 nm, 276 nm, 314 nm 三个峰. 这一结果表明, 能量转移 $Gd^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ 发生. 图 3b 是在 405 nm 的激发下得到的发射光谱, 呈现了 Sm^{3+} 离子的特征发射峰. 如图所示, 在 450-750 nm 范围内有四个不同的峰组成, 对应于 Sm^{3+} 活化剂的 $4f \rightarrow 4f$ 的能级跃迁. 其中, 在 565 nm 处的能级跃迁为 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, 在 603 nm 处的能级跃迁为 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ [11], 在 650 nm 处的能级跃迁为 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, 在 710 nm 处的能级跃迁

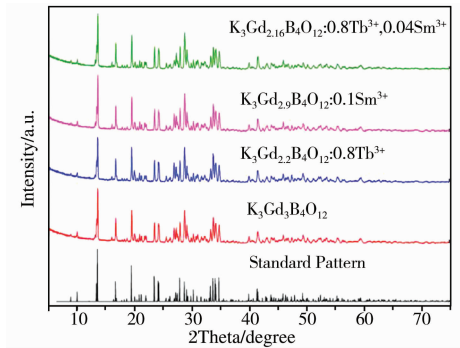


图 1 $K_3Gd_3B_4O_{12}$, $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$, $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}$, $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}$ 的 XRD 图谱

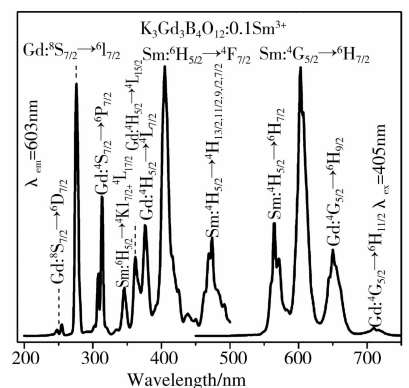


图 3 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 的激发和发射光谱图

为⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2}。通常来说,Sm³⁺活化荧光粉的发射光谱强烈依赖于主晶格中Sm³⁺位置的对称性。⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}跃迁属于磁偶极跃迁,几乎不改变Sm³⁺离子周围的晶场强度,导致了其对称性的独立性。而且,⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}的跃迁属于电偶极跃迁,其强度对基质中Sm³⁺活化剂的位置对称性非常敏感。尽管⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}跃迁是磁偶极跃迁,但其磁偶极子特性通常非常低,并且由电偶极子跃迁主导^[12]。因此,如果Sm³⁺占据了低对称性的位置,⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2}或⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}发射频率最强,但如果Sm³⁺在具有反转中心的位置,则⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}就会转变成为主导^[13]。对于荧光粉K₃Gd₃B₄O₁₂:0.1Sm³⁺来说,⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}发射强度明显强于⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2}发射强度,说明Sm³⁺没有位于在主晶格中的反转中心。这一结果与K₃Gd₃B₄O₁₂主体Gd³⁺离子位于晶体学非中心对称位置相吻合^[14, 15]。

2.4 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺ 荧光光谱分析

图 4a 为 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺ 荧光粉通过监测波长为 544 nm 的发射光的激发光谱。在 200-400 nm 范围内主要包含四个尖锐的激发峰,这可以归属于 Gd³⁺ 或 Tb³⁺ 的内部 4f→4f 特征峰:246 nm 附近对应着 Gd³⁺ 的⁸S_{7/2}→⁶D_{7/2}能级跃迁,274 nm 附近对应着 Gd³⁺ 的⁸S_{7/2}→⁶I_{7/2}能级跃迁,313 nm 附近对应着的 Gd³⁺ 的⁸S_{7/2}→⁶P_{7/2},351 nm 附近的 Tb³⁺ 的⁷F₆→⁵L₉,374 nm 的 Tb³⁺ 的⁷F₆→⁵G₆。这一结果表明,Gd³⁺ 和 Tb³⁺ 共存于一个主基体中时,能发生 Gd³⁺→Tb³⁺ 的能量转移^[16-18]。

图 4b 曲线所示为 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺ 荧光粉的激发波长为 374 nm 扫描范围 400-700 nm 的发射光谱图。可以观察到在 488,544,584,624 nm 处显示的一系列锐利的发射峰分别对应 Tb³⁺ 的⁵D₄→⁷F_J(J = 6, 5, 4 和 3)电子跃迁,而 544 nm (⁵D₄→⁷F₅)处的电子跃占主要,因此材料发绿光。由图 5 可知 K₃Gd₃B₄O₁₂:xTb³⁺ 荧光粉当 Tb³⁺ 为 0.8 时发射峰最高。

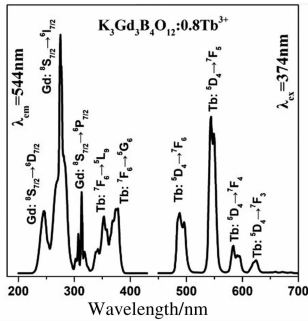


图 4 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺ 的激发和发射光谱图

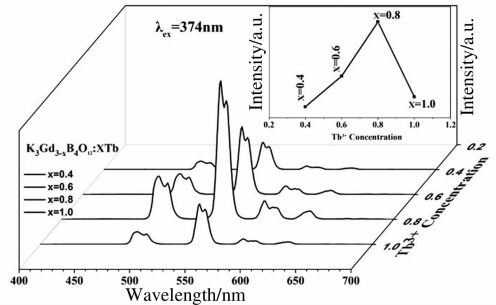


图 5 K₃Gd₃B₄O₁₂:xTb³⁺ (x=0.4-1.0) 发射光谱图

2.5 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, 0.04Sm³⁺ 中 Tb³⁺/Sm³⁺ 之间的能量转移

制备了一系列 Tb³⁺、Sm³⁺ 共掺 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.04-0.8) 荧光粉。图 6(a) 为 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.04-0.8) 的荧光发射光谱图,激发波长为 374 nm (Tb³⁺:⁷F₆→⁵G₆)。可以同时观察到 Tb³⁺ 和 Sm³⁺ 的特征发射峰。随着 Sm³⁺ 浓度的增加,Tb³⁺ 在 488 nm (⁵D₄→⁷F₆) 和 544 nm (⁵D₄→⁷F₅) 处的发射强度明显降低,而 Sm³⁺ 在 603 nm (⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2}) 处的发射强度在 y=0.04 时达到最大值之后由于浓度猝灭而显著降低^[19,20]。

图 6(b) 所示为 K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.04-0.8) 荧光粉中 Tb³⁺ 和 Sm³⁺ 发射强度随 Sm³⁺ 浓度增加而变化的趋势。可以清楚地观察到,Tb³⁺ 在 488 nm 和 544 nm 处的发射强度随着 Sm³⁺ 浓度的增加而减弱,而 Sm³⁺ 在 603 nm 处的发射强度在 y=0.04 时达到最大值之后由于浓度猝灭而显著降低^[19,20]。

另一方面,由于 374 nm 的激发光对应于 Tb³⁺ 的⁷F₆→⁵G₆ 的跃迁,在图 6(a) 的发射光谱中,不但有 Tb³⁺ 的特征发射峰,更出现了 Sm³⁺ 的特征发射峰,证明了存在 Tb³⁺→Sm³⁺ 的电荷转移。此外,由于 Tb³⁺ 的浓度是固定的,随着 Sm³⁺ 浓度的增加 Tb³⁺ 的发射强度不断减弱,这种现象的原因也是因为 Tb³⁺ 到 Sm³⁺ 之间存在能量转移。

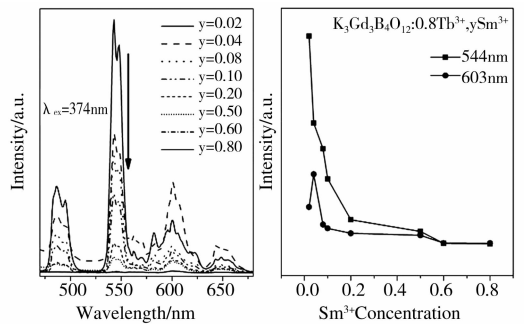


图 6 (a)K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.04-0.8) 的发射光谱;(b)K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.04-0.8) 荧光粉中 Tb³⁺ 和 Sm³⁺ 的发射强度随着 Sm³⁺ 掺杂量增加而变化的曲线

2.6 能量转移机制

图7为 Tb^{3+} 到 Sm^{3+} 的能量转移过程示意图.在374 nm波长激发下, Tb^{3+} 的 7F_0 能级的基态电子被激发到 5D_3 能级,之后由于非辐射弛豫会到 5D_4 能级.其中能量由 5D_4 到 5F_5 和 5F_6 能级而发生跃迁能量得到释放,从而分别导致位于544 nm和487 nm处发射峰的出现,最终会返回到 7F_0 能级^[21].而与此同时, 5D_4 能级的部分能量可能通过偶极-偶极之间的共振关系转移到 Sm^{3+} 的 ${}^7G_{5/2}$ 能级,从而降低 Tb^{3+} 的发射强度.因为 Tb^{3+} 的 5D_4 能级高于 Sm^{3+} 的 ${}^7G_{5/2}$ 能级,所以 $Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ 的能量转移几乎是不可逆的,因此 Tb^{3+} 与 Sm^{3+} 之间存在能量转移^[22-24].

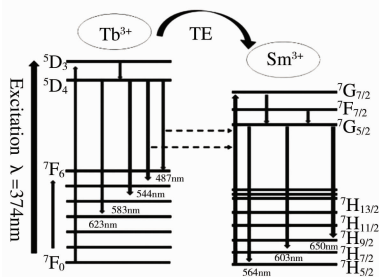


图7 能量转移过程

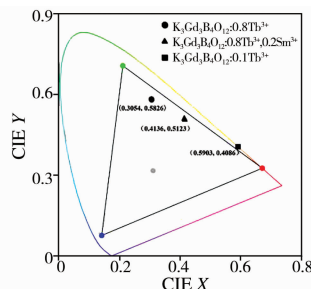


图8 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}$; $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 和 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, 0.2Sm^{3+}$ 的 CIE 色度坐标

2.7 CIE 色度分析

彩色特性在评价荧光粉性能方面起着重要作用.任何色光都可以用 (x, y) 坐标形式表现在 CIE 色度图上,为了计算样品的色度坐标,根据样品的发射光谱,利用 CIE1931xy 程序计算了 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}$ 、 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 和 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, 0.2Sm^{3+}$ 荧光粉的色度坐标.将其表现在 CIE 色度图上如图8所示,CIE 坐标分别为 $(0.3054, 0.5826)$ 、 $(0.5903, 0.4086)$ 和 $(0.4136, 0.5123)$ 及分别在绿色区、黄色区和橙色区,这意味着该材料可作为多色荧光粉在白光 LED 应用方面有潜在的应用价值.

3 结论

本文通过高温固相法合成一系列 $K_3Gd_3B_4O_{12}:xTb^{3+}$ ($x=0.4-1.0$), $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, ySm^{3+}$ ($y=0.02-0.8$) 和 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.1Sm^{3+}$ 荧光粉.通过 XRD 衍射结果表明所制备的荧光粉都为纯相.通过 SEM 图像可以得出样品的平均粒度大小约为 $1 \mu m$.对于 Sm^{3+}/Tb^{3+} 双掺材料 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, ySm^{3+}$ ($y=0.02-0.8$),在 374 nm 波长激发下, Tb^{3+} 的 7F_0 能级的基态电子被激发到 5D_3 能级,最后返回到 7F_0 能级.而与此同时, 5D_4 能级的部分能量通过偶极-偶极之间的共振关系转移到 Sm^{3+} 的 ${}^7G_{5/2}$ 能级,从而降低 Tb^{3+} 的发射强度.因为 Tb^{3+} 的 5D_4 能级高于 Sm^{3+} 的 ${}^7G_{5/2}$ 能级,因此 Tb^{3+} 到 Sm^{3+} 的能量转移几乎是不可逆的,由此可知 Tb^{3+} 与 Sm^{3+} 之间存在能量转移.因此,对于制得的材料 $K_3Gd_3B_4O_{12}:0.8Tb^{3+}, ySm^{3+}$ ($y=0.02-0.8$),可以通过改变掺杂浓度 y 实现从绿色转到黄色到橙色的变化,这意味着该材料可做为多色荧光粉在白光 LED 应用方面有一定的潜在应用价值.

参 考 文 献

- [1] Xie W, Liu G X, Dong X T, et al. A direct warm-white-light $CaLa_2(MoO_4)_4:Tb^{3+}, Sm^{3+}$ phosphor with tunable color tone via energy transfer for white LEDs[J]. Rsc Adv, 2015, 5: 77866-77872.
- [2] Li K, Lian H Z, Rik V D. A novel deep red-emitting phosphor $KMgLaTeO_6:Mn^{4+}$ with high thermal stability and quantum yield for w-LEDs: structure, site occupancy and photoluminescence properties[J]. Dalton Trans, 2018, 47: 2501-2505.
- [3] 李怀勇, 房璐, 李森森, 等. 微观组织及晶体结构对 $Y_6WO_{12}:Eu^{3+}$ 荧光性能的影响[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3): 38-45.
- [4] Zhang B W, Zou H F, Guan H G, et al. $Lu_2O_2S:Tb^{3+}, Eu^{3+}$ nanorods: luminescence, energy transfer, and multicolour tuneable emission[J]. Crystengcomm, 2016, 18:7620-7628.
- [5] 李金锋, 李宝慧, 刘学霞, 等. 红色荧光粉 $Sr_9Zn_{1.5}(PO_4)_7:Eu^{3+}$ 的制备及发光性质研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3): 24-30.
- [6] Wang D Y, Tang Z B, Khan W U, et al. Photoluminescence study of a broad yellow-emitting phosphor $K_2ZrSi_2O_7:Bi^{3+}$ [J]. Chem Eng, 2017, 313:1082-1087.

- [7] Selvalakshmi T, Sellaiyan S, Uedono A, et al. Investigation on photoluminescence, electrical and positron lifetime of Eu³⁺ activated Gd₂O₃ phosphors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 166: 73-81.
- [8] Guo Y, Moon B K, Choi B C, et al. Fluorescence properties with red-shift of Eu²⁺ emission in novel phosphor-silicate apatite Sr₃LaNa(PO₄)₂SiO₄ phosphors[J]. Ceramics International, 2016, 42(16): 18324-18332.
- [9] Xu D, Yu P, Tian L. Luminescence properties of Pr³⁺ and Bi³⁺ co-doped NaCaTiNbO₆ phosphor for red-LEDs[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(3):243-247.
- [10] Li Z H, Zeng J H, Zhang G C, et al. A new promising phosphor, Na₃La₂(BO₃)₂:Ln (Ln=Eu, Tb)[J]. Solid State Chem, 2005, 178: 3624-3630.
- [11] Li P, Wang Z J, Yang Z P, et al. Emission features of LiBaBO₃:Sm³⁺ red phosphor for white LED[J]. Mater Lett, 2009, 63: 751-753.
- [12] Zou X, He L, Tan D, et al. Anneal-induced transformation of phase structure, morphology and luminescence of GdPO₄:Sm³⁺ nanomaterials synthesized by a hydrothermal method[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(9): 2948-2956.
- [13] Wang Z J, Lou S Q, Li P L. Luminescent properties and energy transfer of Sr₃La(PO₄)₃:Sm³⁺,Eu³⁺ for white LEDs[J]. J Alloys Compd, 2014, 586: 536-541.
- [14] Gupta P, Bedyal A K, Kumar V, et al. Energy transfer mechanism from Gd³⁺ to Sm³⁺ in K₃Gd(PO₄)₂:Sm³⁺ phosphor[J]. Materials Research Express, 2015, 2(7): 076202.
- [15] Wantana N, Kaewjaeng S, Kothan S, et al. Energy transfer from Gd³⁺ to Sm³⁺ and luminescence characteristics of CaO-Gd₂O₃-SiO₂-B₂O₃ scintillating glasses[J]. Journal of Luminescence, 2017, 181: 382-386.
- [16] Gupta P, Bedyal A K, Kumar V, et al. Photoluminescence and thermoluminescence properties of Tb³⁺ doped K₃Gd(PO₄)₂ nanophosphor[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 60: 401-411.
- [17] Meng F, Zhang X, Xu Y, et al. Photoluminescence of Eu²⁺, Ce³⁺ and Tb³⁺ in a new potassium barium phosphate K₂Ba₃(P₂O₇)₂ host lattice[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 724-729.
- [18] Zhang F, Wang Y H, Liu J D. Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of K₂SrPO₄:Tb³⁺[J]. J Alloys Compd, 2011, 509:3852-3854.
- [19] Zhu Z Z, Fu G S, Yang Y, et al. Energy transfer, tunable luminescence, and thermal stability of Tb³⁺-Sm³⁺-codoped Na₃Bi(PO₄)₂ phosphors[J]. J Mater Sci, 2016, 51:6944-6954.
- [20] Li T, Li P L, Wang Z J, et al. Structure, luminescence properties and energy transfer of Tb³⁺-Eu³⁺ codoped LiBaB₉O₁₅ phosphors[J]. Dalton Trans, 2015, 44:16840-16846.
- [21] 傅和平,李水泉,张国营,等. 稀土元素各级电离能的相关性方程的建立及其应用[J]. 聊城大学学报(自然科学版),1994,7(4):36-39.
- [22] Won Y H, Jang H S, Im W B et al. Red-Emitting LiLa₂O₂BO₃:Sm³⁺,Eu³⁺ phosphor for near-ultraviolet light emitting diodes-based solid-state lighting[J]. J Electrochem Soc, 2008, 155: 226-229.
- [23] An L Q, Zhang J, Liu M, et al. Preparation and photoluminescence of Sm³⁺ and Eu³⁺ Doped Lu₂O₃ phosphor[J]. Opt Mater, 2008, 30: 957-960.
- [24] Fang Y C, Chu S Y, Kao P C, et al. Energy transfer and thermal quenching behaviors of CaLa₂(MoO₄)₄:Sm³⁺,Eu³⁺ red phosphors[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158: 1-5.

Synthesis and Multi-color Luminescent Properties of Tb³⁺/Sm³⁺-Codoped K₃Gd₃B₄O₁₂ Phosphor

ZHAO Dan NIE Cong-kui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract A series of Tb³⁺-Sm³⁺-codoped phosphors K₃Gd₃B₄O₁₂:xTb³⁺ (x=0, 4-1.0), K₃Gd₃B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ (y=0.02-0.8) and K₃Gd₃B₄O₁₂:0.1Sm³⁺ have been prepared by a high-temperature solid-state reaction, and their crystal structure, morphology and luminescence properties have been investigated in detail. The energy transfer process from Tb³⁺ to Sm³⁺ was verified through luminescence spectra. By controlling the doping content of the Sm³⁺ ions with the fixed Tb³⁺ content, the emission color of the obtained phosphors could be easily modulated from green to yellow and then to orange. All the results indicate that the series of K₃Gd_{3-y}B₄O₁₂:0.8Tb³⁺, ySm³⁺ phosphors can be acted as a good multi-color phosphor for white light emitting diodes.

Key words borate; energy transfer; luminescence