

Yb³⁺, Tb³⁺ 共掺杂 Sr₂B₂O₅ 荧光粉的制备及其下转换发光性能的研究

戴智刚¹, 李友芬^{1,2}, 李刚¹, 杨儒^{1,2}

(北京化工大学 1. 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 2. 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用高温固相法合成了 Tb³⁺, Yb³⁺ 共掺杂的 Sr₂B₂O₅ 荧光粉。通过 X 射线衍射(XRD)和荧光光谱(PL)对样品的物相结构和发光性质进行了表征。XRD 结果表明, 合成样品为单斜结构的 Sr₂B₂O₅ 相。分别使用 543 nm 和 980 nm 的监测波长, 得到的激发光谱均在 354 nm、374 nm 处有较强的激发峰, 其中 374 nm 处最强, 说明 Sr₂B₂O₅ 荧光材料在近紫外光区对太阳光有很强的吸收; 在 374 nm(Tb³⁺: ⁷F₆→⁵D₃) 紫外光激发下, 观察到 Tb³⁺: ⁵D₄→⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3) 可见光区发射光, 并检测到 Yb³⁺: ²F_{5/2}→²F_{7/2} 的近红外发射光。通过研究激发光谱和发射光谱与 Yb³⁺ 掺杂浓度的关系, 发现在单斜晶体 Sr₂B₂O₅ 中, Yb³⁺ 具有很高的猝灭浓度。

关键词: Sr₂B₂O₅; Tb³⁺, Yb³⁺; 下转换; 发光材料

中图分类号: O614 文献标识码: A

Preparation and Down-conversion Luminescent Properties of Tb³⁺, Yb³⁺ Co-doped Sr₂B₂O₅

DAI Zhi-Gang¹, LI You-Fen^{1,2}, LI Gang¹, YANG Ru^{1,2}

(1. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Tb³⁺ and Yb³⁺ co-doped Sr₂B₂O₅ phosphors were synthesized by conventional solid-state reactions. The obtained Sr₂B₂O₅: Tb³⁺, Yb³⁺ phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectra. XRD results show that all prepared phosphors can be readily indexed to pure monoclinic phase of Sr₂B₂O₅. The dominant excitation at 374 nm was observed among three strong excitation peaks located at 354, 374 and 487 nm monitored at 543 nm and 980 nm, by which Sr₂B₂O₅ phosphors could be considered as having a strong absorption in the near ultraviolet region of sunlight. Under the ultraviolet light excitation at 374 nm, the strong intensity of visible emission from Tb³⁺: ⁵D₄→⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3), and near-infrared (NIR) emission from Yb³⁺ (²F_{5/2}→²F_{7/2}) were detected. The relationship between the luminescence spectra and Yb³⁺ doping content demonstrated the monoclinic Sr₂B₂O₅ exhibited the excellent quenching concentration.

Key words: Sr₂B₂O₅; Yb³⁺, Tb³⁺; down-conversion; luminescent material

日益严峻的能源问题和环境问题使得太阳能开发成为 21 世纪最重要的课题之一。太阳能电池的能

量损失主要来自光谱与电池材料带隙不匹配, 光谱转换材料在理论上可以有效地解决这一问题。

收稿日期: 2016-03-07; 收到修改稿日期: 2016-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(51372012) National Natural Science Foundation of China (51372012)

作者简介: 戴智刚(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: gr_orange@163.com

通讯作者: 李友芬, 副教授. E-mail: yfli@mail.buct.edu.cn

以硼酸盐为基质的发光材料是目前下转换材料的研究热点,它具有合成温度低、合成工艺简单、化学性质稳定、显色性好、发光效率高以及光衰小等优点^[1],在显示、光源、医学和光电等不同领域均有良好的应用前景。文献[2-4]在不同的硼酸盐基质中均发现了 $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ 的能量传递。近些年,锶硼酸盐以其特殊的物理化学性质,受到广泛关注。其中,对 SrB_2O_4 ^[5]、 SrB_4O_7 ^[6-7]、 $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_6$ ^[8] 的研究比较成熟,但是对同系列化合物 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 只有少量关于结构和荧光性质的研究^[9],鲜有以 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 作为下转换基质材料的研究报道。 SrB_2O_4 、 SrB_4O_7 、 $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_6$ 均为正交晶体结构($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$),在正交结构中 B 原子以 BO_4 四面体的结构存在,这种四面体可以很好地保护二价稀土离子不被氧化,因此它们是很好的非线性光学材料^[10-11];而 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 是单斜晶体结构($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$),结构比较复杂, B 原子以 BO_3 平面三角形结构存在, B 原子的密度增加,使得声子能量更低。对于下转换材料来说,三价稀土离子不存在被氧化的问题,所以声子能量更低的 BO_3 比 BO_4 结构更适合下转换能量传递。本工作采用高温固相法制备了 Tb^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺杂的单相 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 荧光粉,研究了 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 的制备工艺对发光性能的影响,探讨了在紫外光激发下的下转换过程,并分析了 Tb^{3+} 与 Yb^{3+} 之间能量传递机理。

1 实验方法

采用高温固相法合成了 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 荧光粉。实验所采用的主要原料有: SrCO_3 (分析纯)、 H_3BO_3 (分析纯)、 Tb_4O_7 (99.99%) 和 Yb_2O_3 (99.99%)。实验过程如下:按化学计量比分别称取一定量的 SrCO_3 、 H_3BO_3 、 Tb_4O_7 和 Yb_2O_3 ,置于玛瑙研钵中研磨,混合均匀后放入刚玉坩埚中,分别在 850°C 、 900°C 、 950°C 下还原气氛中热处理 8 h。然后自然冷却至室温,取出试样,即可得到白色 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 。由于 H_3BO_3 在高温下易挥发,所以实验探讨了 B(硼)与 Sr(锶)摩尔比对合成样品物相的影响,令 $k = n_{\text{B}}/n_{\text{Sr}}$, k 值分别取 1 和 1.03。

通过 X 射线衍射仪(XRD, DX-2500, Cu 靶, $K\alpha$ 射线 $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$)测定样品的物相,然后使用 jade.6.5 和 Fullprof98 软件进行数据分析和精修。使用 F97pro 紫外-可见荧光光度计测试样品荧光光谱(激发光谱和发射光谱),采用 FLS 920 稳态瞬态时间分辨荧光光谱仪测定样品的近红外荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

2.1.1 B/Sr 的影响

首先在 900°C 合成了不同 k 值的荧光粉,并进行 XRD 测试,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,当 $k=1$ 时,产物中含有 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$,同时还存在 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$;当 $k=1.03$ 时,其衍射峰与标准卡片数据(PDF#89-4488)一致, $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_6$ 的衍射峰消失,得到 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 单相。这是由于 H_3BO_3 在高温下易挥发,使得反应系统中 B 与 Sr 的比例减小,由 $\text{BO}_{1.5}$ -SrO 相图^[12]可知,当 $\text{SrO}/(\text{SrO}+\text{BO}_{1.5}) > 0.5$ 时,会生成 $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_6$ 。因此,使体系中 B 少许过量有助于生成 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 。

2.1.2 合成温度的影响

保持 $k=1.03$ 不变,在不同温度下合成了 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 样品,进行 XRD 分析,结果如图 2 所示。 850°C 合成产物含有 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 两相。当温度提升到 900°C 后,样品中只有 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相,未见到其它杂相。图 2 中衍射峰尖锐,说明产物结晶度比较好。继续升高温度至 950°C ,图谱没有明显变化,这表明反应温度在 900°C 以上可以得到纯 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相。

2.1.3 样品结构分析

$\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 是单斜晶体结构, $a=0.7719 \text{ nm}$, $b=0.5341 \text{ nm}$, $c=1.1873 \text{ nm}$, $\alpha=90.0^\circ$, $\beta=92.71^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$,属于 P21/c (14)空间群。根据 XRD 数据,采用 Fullprof 98 软件,利用里特维德原理进行计算精修(见图 3),得到样品的晶体结构,见图 4,其精修后得到的晶胞参数为 $a=0.7771 \text{ nm}$, $b=0.5333 \text{ nm}$, $c=1.1861 \text{ nm}$, $\alpha=90.0^\circ$, $\beta=92.56^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$ 。 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 单晶结构中各原子位

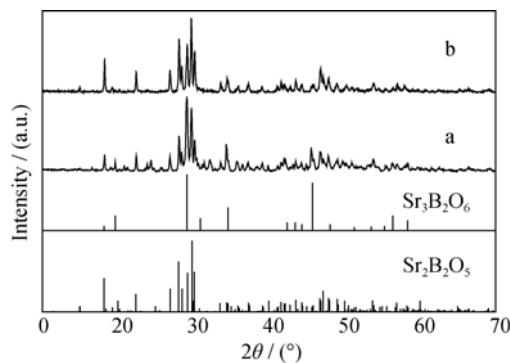


图 1 不同 k 值合成样品的 XRD 图谱(a) $k=1$; (b) $k=1.03$
Fig. 1 XRD patterns of the samples prepared with (a) $k=1$ and (b) $k=1.03$

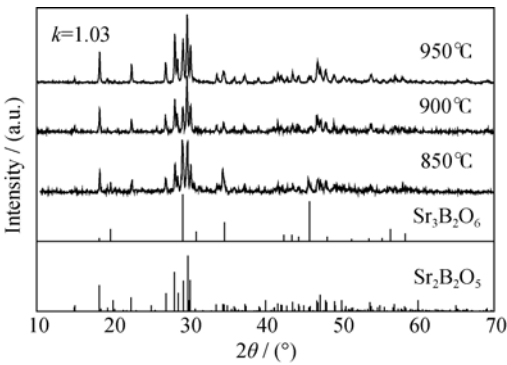


图 2 不同温度下制备的 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ prepared at different temperatures

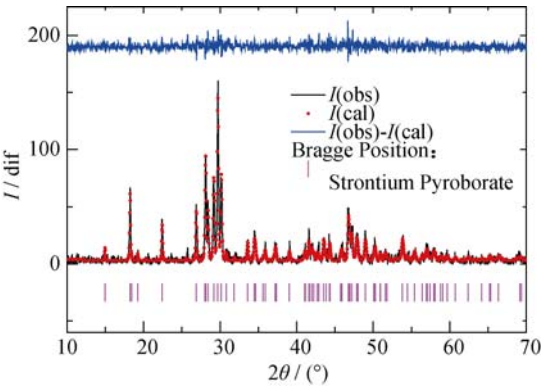


图 3 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的 XRD 衍射精修图
Fig. 3 Rietveld refinement of X-ray diffraction pattern for $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

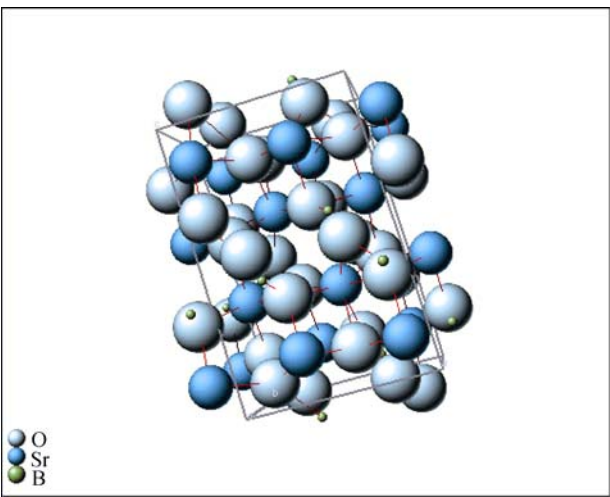


图 4 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的晶体结构
Fig. 4 Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

置(x, y, z)^[13]与掺杂 Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 样品的晶胞中各原子位置(x', y', z')如表 1 所列, 对比发现, Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 的掺杂使得晶体有微小变化, 表现为 a 轴变长, b, c 轴变短, β 角略有减小, 但没有改变 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 的晶体结构。

2.2 荧光性能分析

2.2.1 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的荧光性质

图 5 是样品 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:4\%\text{Tb}^{3+}, x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0, 14$) 的激发光谱和发射光谱图。其中, 图 5(a)是监测 543 nm 波长得到的激发光谱, 单掺杂 Tb^{3+} 时, 监测 Tb^{3+} :

表 1 部分原子坐标和等效各向同性位移参数

Table 1 Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (nm)

Atom	x	y	z	x'	y'	z'
Sr(1)	0.062319(9)	0.04098(1)	0.034069(5)	0.062064	0.041266	0.034105
Sr(2)	0.111767(9)	0.04502(1)	0.036749(5)	0.011638	0.04475	0.036887
O(1)	0.035710(7)	0.01510(1)	0.035170(4)	0.036784	0.013452	0.034672
O(2)	0.060710(7)	0.02120(1)	0.014040(4)	0.061327	0.022331	0.012791
O(3)	0.090130(7)	0.00920(1)	0.033130(4)	0.089034	0.007279	0.033207
O(4)	0.085370(7)	0.06980(1)	0.042790(4)	0.084245	0.074122	0.041785
O(5)	0.074630(7)	0.01010(1)	0.049270(4)	0.073834	0.006773	0.048866
B(1)	0.066000(1)	0.00680(2)	0.059500(6)	0.070546	0.003887	0.058088
B(2)	0.083900(1)	-0.0047(2)	0.041590(6)	0.089177	-0.001638	0.037818

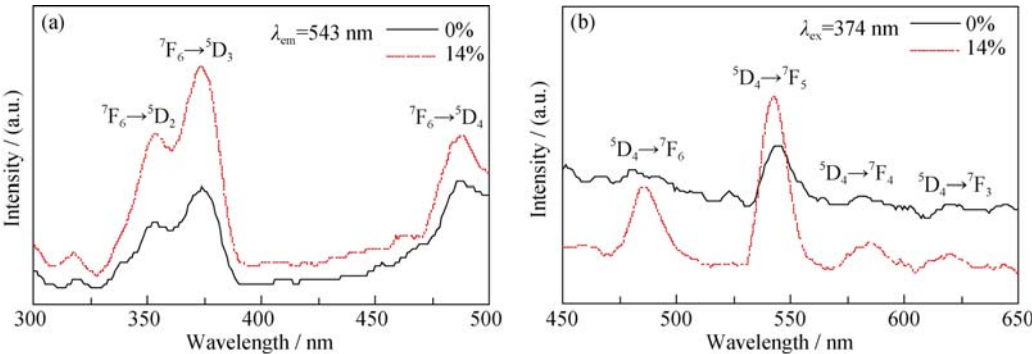


图 5 样品 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:4\%\text{Tb}^{3+}-x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0, 14$) (a) 激发光谱和 (b) 发射光谱
Fig. 5 (a) Excitation spectra and (b) emission spectra of $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:4\%\text{Tb}^{3+}-x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=0, 14$)

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 nm) 发光得到的激发光谱有三个激发峰, 分别位于 354、374 和 487 nm, 归属 $Tb^{3+}: ^7F_6 \rightarrow ^5D_k$ ($k=2, 3, 4$) 跃迁。当 Yb^{3+} 掺杂浓度为 14% 时, 在 543 nm 监测波长下, 与单掺杂 Tb^{3+} 相比, 激发峰的位置不变, 表明掺入 Yb^{3+} 对 Tb^{3+} 的跃迁能级没有影响。

从 374 nm 紫外光激发得到样品的发射光谱(图 5(b)), 可以观察到可见光区位于 487、543、585、620 nm 的发射峰, 分别对应于 $Tb^{3+}: ^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) 跃迁发光, 其中 543 nm 绿光发射最强。当 Yb^{3+} 掺杂浓度为 14% 时, 与单掺杂 Tb^{3+} 时相比, 发射峰位置没有变化。

根据文献报道^[14], 单掺杂 Tb^{3+} 的 $Sr_2B_2O_5$ 激发峰为 245 nm、300~400 nm, 发射峰为 488、545、586 和 623 nm。掺杂 Yb^{3+} 后, $Sr_2B_2O_5$ 的激发峰发生红移, 由远紫外光红移到近紫外光。与文献报道的其他锶硼酸盐基质发光材料相比, $Sr_2B_2O_5$ 激发波长更大, 如表 2 所示。由于太阳光中近紫外光比远紫外光部分更强^[15], 从吸收波谱范围方面考虑, 以 $Sr_2B_2O_5$ 为基质的发光材料对太阳光有更高的利用率, 在光谱转换领域具有很好的前景。

2.2.2 Tb^{3+} 掺杂浓度对荧光性能的影响

图 6 是样品 $Sr_2B_2O_5:y\%Tb^{3+}, 10\%Yb^{3+}$ ($y=2, 4, 6, 8, 10$) 的激发和发射光谱。在 374 nm 紫外光激发下, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大, Tb^{3+} 在可见光区的发射峰强度不断增强, 这表明增大 Tb^{3+} 的掺杂浓度可以提高 Tb^{3+} 的可见发光强度。当 Tb^{3+} 的掺杂浓度增大到一定程度, 发射峰强度增幅越来越小, 这是因为 5D_3 (374 nm) 发射很容易通过 $Tb^{3+}(^5D_3) + Tb^{3+}(^7F_6) \rightarrow Tb^{3+}(^5D_4) + Tb^{3+}(^7F_0)$ 交叉弛豫过程^[18] 把能量传递给周围相邻的离子, 发生浓度猝灭。因此, Tb^{3+} 掺杂浓度不宜过大, 作为能量传递的中心, 掺杂量应小于 5%。

2.3 下转换发光性能分析

2.3.1 下转换分析

图 7 是用 980 nm ($Yb^{3+}: ^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) 近红外光监测 $Sr_2B_2O_5:4\%Tb^{3+}, x\%Yb^{3+}$ ($x=6, 10, 14, 20, 24$) 的激发光谱, 可以观察到 Tb^{3+} 的 354 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_2$) 和 374 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_3$) 激发峰。由于 Yb^{3+} 不能直接吸收可见光, 单掺杂 Yb^{3+} 时, 监测 980 nm 近红外光观察不到可见光区的激发峰, 因此可以认为 Tb^{3+} 特征激发峰的出现是 Tb^{3+} 与 Yb^{3+} 之间发生了能量传递。

表 2 不同锶硼酸盐的荧光性质

Table 2 Fluorescence properties of different strontium borate

System	Crystal structure	Excitation/nm	Emission/nm
$Sr_2B_2O_5:Tb^{3+}, Yb^{3+}$	Monoclinic	354, 374, 487	487, 543, 582, 620
$Sr_2B_2O_5:Tb^{3+}$ ^[14]	Monoclinic	245, 300–400	488, 545, 586, 623
$SrB_2O_4:Tb^{3+}$ ^[16]	Orthorhombic	319, 353, 370, 378	490, 544, 584, 622
$SrB_4O_7:Tb^{3+}$ ^[17]	Orthorhombic	170, 205, 225	488, 544, 585, 620

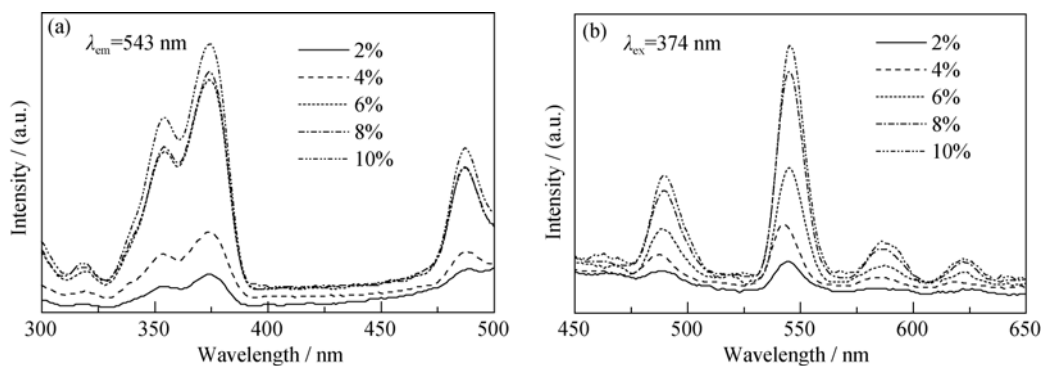


图 6 样品 $Sr_2B_2O_5: y\%Tb^{3+}, 10\%Yb^{3+}$ (a) 激发光谱和 (b) 可见光区发射光谱图

Fig. 6 (a) Excitation spectra and (b) emission spectra of sample $Sr_2B_2O_5: y\%Tb^{3+}, 10\%Yb^{3+}$ recorded in visible spectral range 450–650 nm

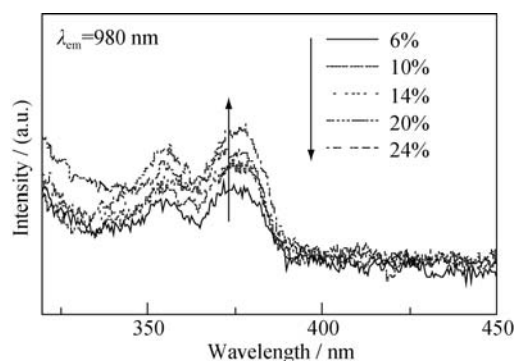


图 7 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:4\%\text{Tb}^{3+}$, $x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=6, 10, 14, 20, 24$) 样品在 980 nm 近红外光监测下的激发光谱图

Fig. 7 Excitation spectra recorded at 980 nm of sample $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:4\%\text{Tb}^{3+}$, $x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=6, 10, 14, 20, 24$)

2.3.2 Yb^{3+} 掺杂浓度对下转换性能的影响

样品 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:4\%\text{Tb}^{3+}$, $x\%\text{Yb}^{3+}$ ($x=6, 10, 14, 20, 24$) 的发射光谱如图 8 所示。在 374 nm 紫外光激发下, 不仅观察到 Tb^{3+} 的可见光发射, 还检测到 980 nm 的近红外发射。 Yb^{3+} 的电子结构非常简单, 只有激发态能级 $^2\text{D}_{5/2}$ 和基态能级 $^2\text{F}_{7/2}$, 能级差约为 10000 cm^{-1} , Yb^{3+} 不能直接吸收可见光, 只可能在 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4 \rightarrow \text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 之间发生二阶能量传递^[19], 所以在 374 nm 紫外光激发下观察到的 980 nm 发光是 Tb^{3+} 与 Yb^{3+} 之间发生能量传递的结果。观察不同 Yb^{3+} 掺杂浓度样品的发射光谱可以发现, 随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, Tb^{3+} 发射峰的强度衰减很快, 这可以用合作能量传递机制^[20-24]来解释, 其能量传递过程如图 9 所示。在 374 nm 紫外光激发下, Tb^{3+} 吸收入射光子被激发到 $^5\text{D}_3$ 能级, 然后通过无辐射弛豫过程跃迁到 $^5\text{D}_4$ 能级。在 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能级布居的电子可以发生 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) 跃迁发光, 又可以通过合作能量传递将能量传递给两个 Yb^{3+} 使其到达 $^2\text{F}_{5/2}$ 能级, 进而发射两个 980 nm 的近红外光子。整个能量传递过程可以用 $^5\text{D}_4 + 2^2\text{F}_{7/2} \rightarrow 2^2\text{F}_{5/2} + ^7\text{F}_6$ 表示。

Yb^{3+} 作为近红外发光中心, 直接影响下转换发光性能, 实验研究了 Yb^{3+} 掺杂浓度的影响, 如图 8 插图所示。当 Tb^{3+} 的掺杂浓度不变时, 随着 Yb^{3+} 掺杂浓度的增加, Tb^{3+} 的发射峰强度不断减弱, 与此同时, Yb^{3+} 的近红外发光却是不断增强的。当 Yb^{3+} 掺杂浓度增大到 14% 后, 继续增加掺杂浓度, Tb^{3+} 的发射峰强度停止减弱, 转而增强, 而 Yb^{3+} 的发射峰强度继续增强。 Yb^{3+} 发射峰强度的不断增强, 表明 24% 的掺杂浓度仍没有达到 Yb^{3+} 在 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶体中的浓度猝灭点, 这与文献报道中 Yb^{3+} 的浓度猝灭点 (2%^[25]、3%^[26]、10%^[24]) 相比有很大的提高, 而 Yb^{3+}

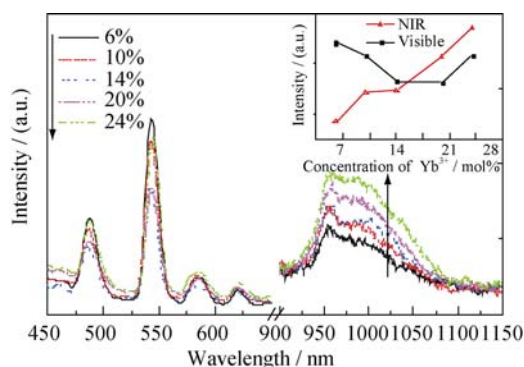


图 8 不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的样品在 374 nm 紫外光激发下的发射光谱图

Fig. 8 Visible emission spectra and near-infrared (NIR) emission spectra excited at 374 nm of the sample doped with different Yb^{3+} concentrations

Inset show change of the emission intensity with Yb^{3+} concentrations

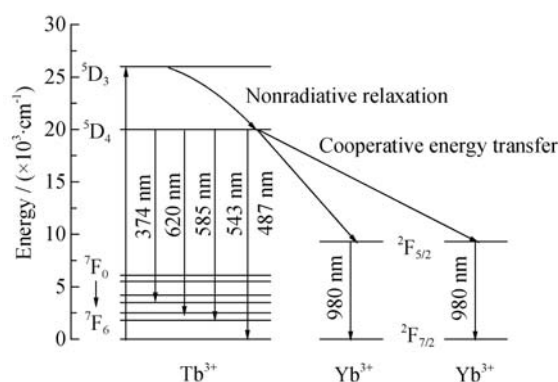


图 9 在 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶体中 Tb^{3+} 与 Yb^{3+} 之间的能量传递机理

Fig. 9 Energy transfer mechanisms of Tb^{3+} and Yb^{3+} in $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$

作为掺杂物占比过大会对晶体的结构产生明显影响, 因此继续增大 Yb^{3+} 掺杂量没有意义。 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 是单斜晶体结构, 在这种非对称结构中, 离子浓度饱和点更高, 所以在 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶体中 Tb^{3+} 和 Yb^{3+} 显示出更高的猝灭浓度。而浓度猝灭点的提高使得稀土离子可以达到较高的掺杂浓度, 从而提高下转换效率。这说明 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 作为发光材料的基质具有很好的潜能。

3 结论

采用高温固相法在 900°C 、还原气氛下可获得 Tb^{3+} , Yb^{3+} 共掺杂的 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 荧光粉, 测试并分析了样品的激发光谱和发射光谱, 实现了 374 nm 紫外光激发的下转换近红外发光。在 374 nm ($\text{Tb}^{3+}: ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$) 紫外光激发下, 观察到可见光区 $\text{Tb}^{3+}: ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) 发光, 并检测到 Yb^{3+} 的 980 nm ($^2\text{D}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$)

近红外发射。对不同 Yb^{3+} 掺杂浓度的样品进行光谱测试发现, 随着 Yb^{3+} 浓度的增大, Tb^{3+} 的发射峰强度先减弱后增强, 而 Yb^{3+} 在近红外的发射峰强度一直增强。实验结果表明, 在 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶体中, Tb^{3+} 与 Yb^{3+} 之间存在下转换合作能量传递, 与其他基质发光材料相比, 在这种单斜晶体结构中 Yb^{3+} 具有更高的猝灭浓度(>24%), 并且对近紫外光(374nm)的吸收很强, 在光谱转换领域可能有很好地应用前景。

参考文献:

- [1] BI Y, WANG G S, TIAN Y W. Research progress of rare earth borate luminescent materials. *Materials Review A*, 2013, **27**(1): 34–37.
- [2] ZHANG Q Y, YANG C H, PAN Y X. Cooperative quantum cutting in one-dimensional $(\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}$ nanorods. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(2): 021107.
- [3] HUANG X Y, YU D C, ZHANG Q Y. Enhanced near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors by Ce^{3+} codoping. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(11): 113521.
- [4] JIA H Z, HUANG P, CUI C E, *et al.* Down-conversion luminescence of $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped LuBO_3 phosphors. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, **43**(12): 3093–3097.
- [5] ZHENG J, YING L, CHENG Q, *et al.* Blue-emitting $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor with high color purity for near-UV white light-emitting diodes. *Materials Research Bulletin*, 2015, **64**: 51–54.
- [6] GAWANDE A B, INGLE J T, SONEKAR R P, *et al.* Photoluminescence in Pb^{2+} activated SrB_4O_7 and SrB_2O_4 phosphors. *Journal of Luminescence*, 2014, **149**(5): 236–239.
- [7] ZHANG Y, LI Y D. Red photoluminescence and crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **384**(1): 88–92.
- [8] DESMOULINS H, MALO S, PEREZ O, *et al.* Stability of the $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_{6.5-6}$ phases ($\text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}$): existence range, structural and physical properties. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(11): 2786–2794.
- [9] WANG R, XU J, CHEN C. Luminescent characteristics of $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}, \text{Li}^+$ green phosphor. *Materials Letters*, 2012, **68**(1): 307–309.
- [10] WEI Z F, CHEN X L, WANG F M, *et al.* Phase relations in the ternary system $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **327**(1): L10–L13.
- [11] PAN F, WANG R J, SHEN G Q, *et al.* The crystal structure and NLO property of strontium tetraborate SrB_4O_7 . *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **22**(z1): 154–158.
- [12] BALE C W, BELISLE E. Fact-web suite of interactive programs [CP/OL], <http://www.factsage.com>.
- [13] LIN Q S, CHENG W D, CHEN J T, *et al.* Crystal and electronic structures and linear optics of strontium pyroborate. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **144**(1): 30–40.
- [14] SUN J, LAI J, ZHU J, *et al.* Luminescence properties and energy transfer investigations of $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. *Ceramics International*, 2012, **38**(7): 5341–5345.
- [15] HUANG X, HAN S, HUANG W, *et al.* Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society reviews*, 2013, **42**(1): 173–201.
- [16] WU Z C, WANG P, LIU J, *et al.* Improved photoluminescence properties of a new green $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphor by charge compensation. *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**(11): 3413–3416.
- [17] LIANG H B, WANG J, YE X, *et al.* The VUV–Vis luminescent properties of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$) in $\text{Sr}_{0.96}\text{Na}_{0.02}\text{Ln}_{0.02}\text{B}_4\text{O}_7$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **425**(1): 307–313.
- [18] JIANG G C, WEI X T, WANG L X, *et al.* Preparation and luminescence of down-conversion material $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **(31)**2: 331–334.
- [19] LIN H, ZHOU S M, HOU X R, *et al.* Preparation and investigation on down-conversion near infrared emission of $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2O_3 transparent ceramics. *Acta Optica Sinica*, 2010, **(30)**12: 3547–3551.
- [20] VERGEER P, VLUGT T J H, KOX M H F, *et al.* Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$. *Physical Review B*, 2005, **71**(1): 014119.
- [21] TERRA I A A, GONZALEZ L J B, NUNES L A O, *et al.* Analysis of energy transfer processes in $\text{Yb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ co-doped, low-silica calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**(8): 083108.
- [22] LIU T C, ZHANG G, QIAO X, *et al.* Near-infrared quantum cutting platform in thermally stable phosphate phosphors for solar cells. *Inorganic Chemistry*, 2013, **52**(13): 7352–7357.
- [23] WEI X T, JIANG G C, DENG K M, *et al.* Rare-earth doped optical spectral conversion materials with their applications. *Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica*, 2012, **(42)**11: 1112–1123.
- [24] 黄小勇. 稀土掺杂发光材料下转换发光特性研究. 广州: 华南理工大学博士学位论文, 2011.
- [25] LI L, WEI X, CHEN Y, *et al.* Energy transfer in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped Lu_2O_3 near-infrared down-conversion nanophosphors. *Journal of Rare Earths*, 2012, **30**(3): 197–201.
- [26] YANG Y M, LIU L L, CAI S Z, *et al.* Synthesis and near-infrared quantum cutting of $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ phosphors. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, **34**(9): 1173–1177.