材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.02.015

激光退火对 $CaSrSiO_4$：Tb^{3+} 纳米荧光粉光致发光特性的改善

李成仁[1*]，王英贺[1]，赵倩昀[1]，王晓娜[2]，徐　奇[1]

（1. 辽宁师范大学 物理与电子技术学院，辽宁 大连 116029；2. 大连理工大学 物理学院，辽宁 大连 116024）

摘　要： 采用高温固相反应法制备了不同掺 Tb 浓度的 $CaSrSiO_4$ 纳米荧光粉。TEM 照片显示粉末颗粒为球状，直径 30～50 nm。XRD 主要衍射峰与 $CaSrSiO_4$ 基质基本一致，表明 Tb 离子掺入对 $CaSrSiO_4$ 晶体结构影响较小。285 nm 紫外光激发下，观测到强的紫外、蓝光和绿光等光谱，优化掺 Tb 浓度为 0.7%。最后用 CO_2 激光器对 $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 荧光粉进行退火，发现光谱增强 50%以上。同时讨论了退火工艺参数对荧光粉光致发光特性的影响。

关键词： $CaSrSiO_4$：Tb^{3+} 纳米荧光粉；光致发光特性；激光退火

中图分类号： O433　**文章编号：** 1001－5868(2021)02－0236－04

Improvement of Laser Annealing on Photoluminescence Characteristics of $CaSrSiO_4$：Tb^{3+} Nanophosphor

LI Chengren[1], WANG Yinghe[1], ZHAO Qianyun[1], WANG Xiaona[2], XU Qi[1]

(1. School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, CHN;
2. School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, CHN)

Abstract: A series of $CaSrSiO_4$ nanophosphors with different Tb^{3+}-doped concentrations have been prepared by high-temperature solid-state reaction method. SEM image shows that the powder particles show a shape of ball and a diameter of about 30～50 nm. XRD pattern of the samples doped Tb^{3+} ions is basically consistent with that of $CaSrSiO_4$ matrix, indicating that Tb^{3+} dopant has little influence on the crystal structure of $CaSrSiO_4$ powder. Under the 285 nm excitation, the intense ultraviolet, blue and green PL spectra are observed and the optimum Tb^{3+}-doped concentration is 0.7%. Finally, the $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ phosphor is annealed by CO_2 laser and its spectral intensity is enhanced by more than 50%. At the same time, the effect of annealing process parameters on PL characteristics of $CaSrSiO_4$：Tb^{3+} phosphor is discussed.

Key words: $CaSrSiO_4$：Tb^{3+} nanophosphor; PL characteristics; laser annealing

0　引言

稀土掺杂纳米荧光粉具有发光效率高、色纯度好、性能稳定等优点[1]，被广泛应用于 LED 照明[2-3]、长余辉发光[4-5]、光学温度传感器[6-7]和生物荧光探针[8]等领域。探寻新型、高效的基质材料始终是荧光粉研究的热点之一。$CaSrSiO_4$ 有着声子能量低、合成工艺简单和物理化学性质稳定的优势，是一种比较理想的稀土掺杂荧光粉基质材料，受到极大关注[9]。Sakthivel 等[10]合成了 $CaSrSiO_4$：Eu^{3+} 和 $CaSrSiO_4$：Eu^{2+} 荧光粉，前者发射出强的 590 和 615 nm 红光，后者则存在强的 510 nm 绿光发射。值得关注的是，三价 Tb 离子在紫外激发下，可发射出很强的绿光、红光等下转换光致发光谱，始

收稿日期： 2020－12－18.

基金项目： 国家自然科学基金项目(11004092)；辽宁省科技厅项目(201602455).

* **通信作者：** 李成仁　**E-mail：** lnnulicr@aliyun.com

终在稀土掺杂发光材料中占有重要一席[11-12]。例如，Liu 等研究了掺 Tb-$NaBaScSi_2O_7$ 荧光粉在室温和高温环境下的长余辉发光特性[13]。新型、更具有潜力的基质材料的设计、制备工艺的优化和发光机理分析等方面的研究方兴未艾[14-16]，但如何进一步提高已有稀土掺杂材料的光致发光效率，也是一个十分重要的研究课题。其中对荧光粉进行退火成为许多学者关注的重点技术之一[17-18]。Muenchausen 等讨论了退火处理对 Y_2O_3：Tb 纳米荧光粉发光特性的影响，发现光致发光谱明显增强[19]。然而，文献报道的退火工艺多以空气环境下的热退火为主。长时间的高温加热可能产生离子交换，导致基质晶格失配、产生缺陷，甚至也使空气中的杂质渗入荧光粉中，影响样品的光致发光特性。若采用激光退火技术则能够快速升温[20]，并可方便地调节激光束流的照射时间和辐射功率，有着很大的应用潜力。本文采用高温固相反应法制备了 Tb 掺杂 $CaSrSiO_4$ 系列纳米荧光粉。粉末颗粒为直径 30～50 nm 球状，低浓度 Tb 离子掺入对 $CaSrSiO_4$ 的 XRD 主要衍射峰影响较小。紫外激发下可以得到强的绿光和蓝光等光谱，优化掺 Tb 摩尔浓度为 0.7%。用 CO_2 激光器对 $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 荧光粉进一步退火后发现，样品发光强度增强 50%以上。同时讨论了退火工艺参数对荧光粉光致发光特性的影响。

1　样品制备与表征

采用高温固相反应法制备了 $CaSrSiO_4$：xTb^{3+}（x 分别表示掺杂摩尔浓度为 0.1%，0.2%，0.3%，0.4%，0.5%，0.6%，0.7%，0.8%和 1.0%）纳米荧光粉。主要原材料为碳酸钙（$CaCO_3$）、碳酸锶（$SrCO_3$）、二氧化硅（SiO_2）和氧化铽（Tb_4O_7），所有试剂均为分析纯。首先将原材料放入玛瑙研钵中充分混合、研磨后，倒入刚玉坩埚中并置入高温炉中。高温炉的升温速率设置为 10 ℃/min。在 1 300 ℃下保持 3 h 后自然冷却至室温。再将 Tb 掺杂 $CaSrSiO_4$ 纳米粉末倒入玛瑙研钵中，重新充分研磨。最后，将粉末压制成 ϕ8 mm×1 mm 薄片。所有制备过程均在空气环境中完成。化学反应式为

$$CaCO_3+SrCO_3+SiO_2 \longrightarrow CaSrSiO_4+2CO_2\uparrow \tag{1}$$

需要说明的是，所有样品制备过程中均掺杂了浓度为 5%的硼酸（H_3BO_3），其起到融合剂作用，可以使反应更加彻底。

图 1 为掺杂 0.7%Tb 离子 $CaCrSiO_4$ 荧光粉的透射电镜（TEM）照片。可以看到，纳米颗粒形貌近似为球状，直径在 30～50 nm。采用 X 射线衍射仪分析了 $CaCrSiO_4$ 基质和 $CaSrSiO_4$：$0.7Tb^{3+}$ 纳米荧光粉的晶体结构，如图 2 所示。可见，掺入 Tb 离子后的 $CaCrSiO_4$ 纳米荧光粉的主要衍射峰位置与 $CaCrSiO_4$ 基质相同，并与 $CaSrSiO_4$ 的标准卡（PDF #72-2260）基本一致，表明少量 Tb 离子的掺入对荧光粉基质的晶体结构改变很小。但对 XRD 谱进行局域放大后，可以发现相比于 $CaCrSiO_4$ 基质，掺 Tb 荧光粉的衍射峰略向长波方向移动，其原因是 Tb 离子与所替代的 Cr 离子半径有一定差异，使晶体结构产生微小变化。

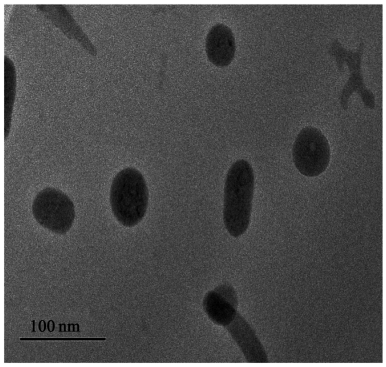

图 1　$CaSrSiO_4$：$0.7Tb^{3+}$ 荧光粉的 TEM 照片

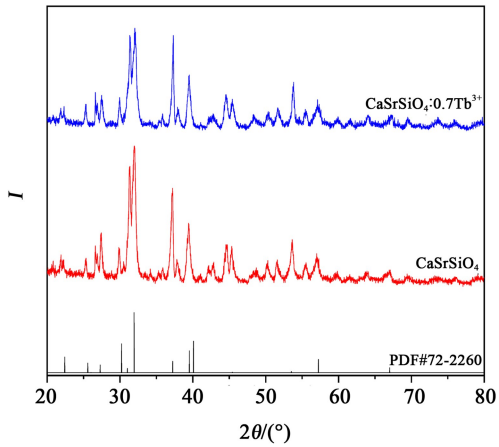

图 2　$CaSrSiO_4$：$0.7Tb^{3+}$ 荧光粉的 XRD 谱

2　$CaSrSiO_4$：Tb^{3+} 荧光粉光致发光特性

首先，以 552 nm 为监测波长，测量了 $CaSrSiO_4$：$0.7Tb^{3+}$ 纳米荧光粉的激发谱，如图 3 插图（a）所示。可以看到，激发谱的中心波长为 285 nm。因此，选择紫外 285 nm 作为所有荧光粉样品的激发

波长，分析了 Tb 掺杂 $CaCrSiO_4$ 纳米荧光粉的下转换光致发光特性。图 3 是 $CaSrSiO_4$：$0.7Tb^{3+}$ 纳米荧光粉的发射谱，可以发现光谱强度从强到弱存在六个发射峰，分别是 552 nm 绿光，对应于三价 Tb 离子 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 能级间的跃迁（参见图 4 的 Tb 离子能级图）；488 nm 湖蓝光（$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$）、380 nm 近紫外光（$^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$）、438 nm 蓝光（$^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$）、420 nm 紫光（$^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$）和 625 nm 红光（$^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$）。对每个波段的光致发光谱进行高斯拟合，如图 3 中白色虚线所示，还可以进一步分辨出 Tb 离子其他能级间的跃迁，如 544 nm 绿光等。虽然它与 552 nm 一样，同属于 Tb 离子 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ 能级间跃迁，但由于 $^5D_4$ 能级在晶体场作用下产生劈裂，进而形成了不同中心波长的光致发光谱。还需要说明的是，激发波长 285 nm 的谐波 570 nm 比较强，因此作图时对 560～600 nm 区间进行了截断，也造成 588 nm 橙光（$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$）被舍弃。$CaSrSiO_4$：$x Tb^{3+}$ 纳米荧光粉光致发光强度随掺 Tb 浓度的变化趋势，如图 3 中插图（b）所示。曲线类似于双峰结构，存在着两个优化的浓度，分别是 0.3% 和 0.7%，后者的强度略高于前者。

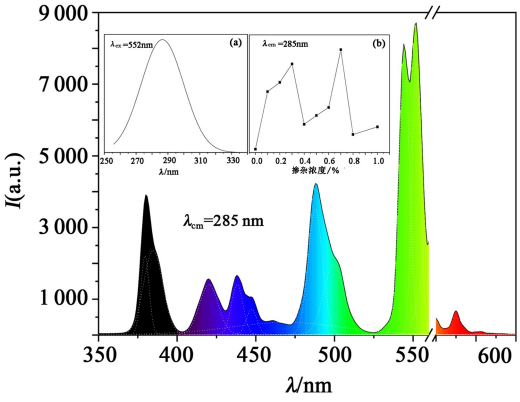

图 3 $CaSrSiO_4$：$0.7Tb^{3+}$ 纳米荧光粉发射谱

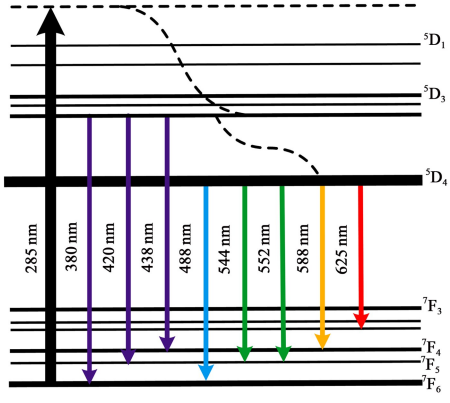

图 4 三价 Tb 离子能级图

3 激光退火对 $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 荧光粉发光特性的影响

激光具有亮度高、方向性好等特点，所以利用激光器对纳米荧光粉进行退火，可以快速地升温和降温，能够降低晶体的缺陷，改善光致发光特性。本文选用最大输出功率为 60 W、波长为 10.6 μm 的 CO_2 激光器作为热源，并用透镜对激光进行扩束，使之与样品尺寸相匹配，便于大面积、均匀地对荧光粉样品进行退火处理。同时调节激光输出功率、改变照射时间等，讨论激光退火参数对 $CaSrSiO_4$：Tb^{3+} 纳米荧光粉光致发光特性的影响。

本文以 $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 纳米荧光粉激光退火为例。首先选择退火参数为：CO_2 激光器输出功率 30 W、照射时间 3 s。然后在 285 nm 紫外光激发下，测量了纳米荧光粉的光致发光谱，如图 5 所示。可以清楚地看到，退火前后 $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 纳米荧光粉的光致发光峰位没有发生变化，但相比退火前，荧光粉的光致发光强度，在退火后显著提高，增幅在 50% 以上。进一步分析数据可以发现，随着光谱波长的增加，光致发光谱改善幅度变小，即从左到右六个主要发光峰强度的增幅分别为 76%（380 nm），74%（420 nm），69%（438 nm），57%（488 nm），54%（552 nm）和 52%（625 nm）左右，其内在机制有待进一步分析。图 5 中插图（a）为未退火时 $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 纳米荧光粉的光致发光照片，插图（b）为退火样品的照片，后者明显比前者亮了许多。图 6 中红线表示保持激光退火功率 30 W 不变，$CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 纳米荧光粉光致发光强度随 CO_2 激光器照射时间的变化趋势（以 380 nm 峰值强度为例）。可以看出，初始阶段随退火时间的增加，荧光粉发光强度明显增强。当退火

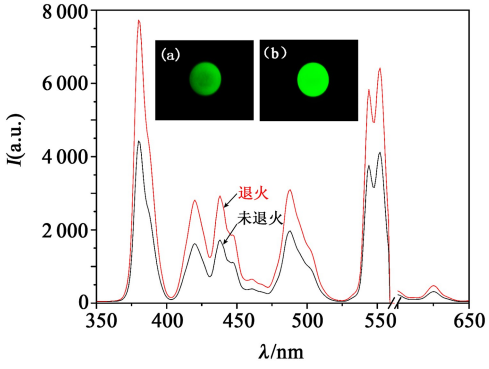

图 5 $CaSrSiO_4$：$0.3Tb^{3+}$ 纳米荧光粉激光退火前后光致发光谱比较

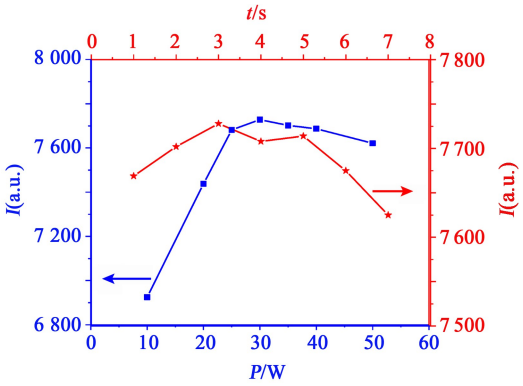

图 6　$CaSrSiO_4:0.3Tb^{3+}$ 荧光粉光致发光强度随退火时间和激光功率的变化

时间大于 3 s 之后，发光强度呈下降趋势，特别是 CO_2 激光器照射时间超过 5 s，发光强度明显减弱，但仍显著强于未退火样品。相应地，保持激光退火时间 3 s 不变，讨论 $CaSrSiO_4:0.3Tb^{3+}$ 纳米荧光粉光致发光强度随 CO_2 激光器输出功率的变化趋势（仍以 380 nm 峰值强度为例），如图 6 中蓝线所示。类似地，随着退火功率的增加，荧光粉发光强度先明显增强，但当退火功率大于 30 W 时，再呈下降趋势，但是依然明显强于未退火样品。

4　结论

采用高温固相反应法制备了一系列 Tb 掺杂 $CaCrSiO_4$ 纳米荧光粉。SEM 照片显示颗粒直径 30～50 nm，XRD 谱表明掺 Tb 荧光粉的主要衍射峰与 $CaCrSiO_4$ 基质基本一致。在 285 nm 紫外光激发下，获得了强的紫外、蓝光和绿光光谱。$CaSrSiO_4:xTb^{3+}$ 光致发光强度随掺 Tb 浓度变化曲线呈双峰结构，优化掺 Tb 浓度为 0.7%。最后用 CO_2 激光器对 $CaSrSiO_4:0.3Tb^{3+}$ 荧光粉进行退火处理，结果发现随光谱波长的增加，光致发光谱改善幅度变小，但增幅均在 50%以上。讨论了退火工艺参数对荧光粉光致发光特性的影响，结果表明：随退火时间、激光功率的增加，发光强度先是明显增强；当退火时间大于 3 s 或 CO_2 激光器功率大于 30 W 时，发光强度则呈下降趋势，但发光强度依然明显强于未退火样品。

参考文献：

[1]　邢　琳，杨林峰，李　林，等. Ce^{3+}掺杂镥铝石榴石纳米粉体的合成与表征[J]. 半导体光电，2019，40(2)：239-242.
Xing Lin，Yang Linfeng，Li Lin，et al. Synthesis and characterization of Ce^{3+}-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ nanopowders[J]. Semiconductor Optoelectronics，2019，40(2)：239-242.

[2]　Deyneko D V，Nikiforov I V，Lazoryak B I，et al. $Ca_8MgSm_{1-x}(PO_4)_7:xEu^{3+}$ promising red phosphors for WLED application[J]. J. of Alloys Compd.，2019，776(3)：897-903.

[3]　李炳乾，俞理云，罗明浩，等. 荧光粉预沉淀对 COB 白光 LED 光色参数的影响[J]. 半导体光电，2018，39(6)：824-827.
Li Bingqian，Yu Liyun，Luo Minghao，et al. Effect of precipitation of phosphor on COB LED light color parameters[J]. Semiconductor Optoelectronics，2018，39(6)：824-827.

[4]　Zhou Z H，Li Y Y，Peng M Y. Near-infrared persistent phosphors：synthesis，design and applications[J]. Chem. Eng. J.，2020，399(5)：125688.

[5]　Jian X，Setsuhisa T. Persistent luminescence instead of phosphorescence：history，mechanism and perspective[J]. J. of Limin.，2019，205(2)：581-620.

[6]　Wu Q，Li C R，Li S F，et al. Down-conversion PL characteristics of $CaSrSiO_4:Tb^{3+}$ nanophosphor and its application on optical low-temperature sensor[J]. Appl. Phys. B，2018，124(9)：199.

[7]　Wang B C，Li C R，Dong B，et al. Application to temperature sensor based on near-infrared emissions of $Nd^{3+}:Er^{3+}:Yb^{3+}$ co-doped Al_2O_3[J]. Opt. Eng.，2009，48(10)：104401.

[8]　Sun Z，Jia M C，Fu Z L，et al. High-performance disease diagnosis fluorescent probe based on new type structure $YbF_3:Er^{3+}@SiO_2@GQDs$[J]. Chem. Eng. J.，2021，406(2)：126755.

[9]　征　雪，陈　悦，贾英华，等. 高光效高热稳定性蓝色荧光粉 $Ca_{2-y}Sr_ySiO_4:Ce^{3+},Li^+$ 的组成筛选和发光机理[J]. 无机化学学报，2020，36(9)：1659-1668.
Zheng Xue，Chen Yue，Jia Yinghua，et al. Composition-screening and luminescent mechanism in $Ca_{2-y}SrySiO_4:Ce^{3+},Li^+$ for high quantum efficiency and thermally stable blue-emitting phosphor[J]. Chinese J. of Inorg. Chem.，2020，36(9)：1659-1668.

[10]　Gandhi S，Thandavan K，Kwon B J，et al. Solvothermal synthesis of red and green emitting $Ca_{1.65}Sr_{0.35}SiO_4:Eu^{3+}$ and $Ca_{1.65}Sr_{0.35}SiO_4:Eu^{2+}$ phosphors for solid-state lighting applications[J]. Ceram. Int.，2014，40(4)：5245-5254.

[11]　Fu R，Ou M G，Yang C L，et al. Synthesis of $Fe_3O_4@Gd_2O_3:Tb^{3+}@SiO_x$ multifunctional nanoparticles and their luminescent，magnetic and hyperthermia properties[J]. Nanotechnology，2020，31(39)：395705.

[12]　Andrade Neto N F，Silva J M P，Tranquilin R L，et al. Photoluminescent properties of Sm^{3+} and Tb^{3+} codoped $CaWO_4$ nanoparticles obtained by a one-step sonochemical method[J]. J. of Mater. Sci.，2020，31(6)：13261-13272.

（下转第 263 页）

response in N-layer $ReSe_2$ and ReS_2[J]. ACS Nano，2016，10(2)：2752-2760.

[6] Hong Min，Zhou Xiebo，Gao Nan. Identifying the non-identical outermost selenium atoms and invariable band gaps across the grain boundary of anisotropic rhenium diselenide[J]. ACS Nano，2018，12(10)：10095-10103.

[7] Ashish A，Jonathan N，Matthias D，et al. Highly anisotropic in-plane excitons in atomically thin and bulklike 1T′-$ReSe_2$[J]. Nano Lett.，2017，17(5)：3202-3207.

[8] Zhang L，Liu K，Wong A B，et al. Three-dimensional spirals of atomic layered MoS_2[J]. Nano Lett.，2014，14(11)：6418-6423.

[9] Wu J，Mao N，Xie L，et al. Identifying the crystalline orientation of black phosphorus using angle-resolved polarized Raman spectroscopy[J]. Angewandte Chemie，2015，54(8)：2366-2369.

[10] Wang X，Jones A M，Seyler K L，et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus[J]. Nature Nanotechnol.，2015，10(6)：517-521.

[11] Liu E，Fu Y，Wang Y，et al. Integrated digital inverters based on two-dimensional anisotropic ReS_2 field-effect transistors[J]. Nature Commun.，2015(6)：6991.

[12] Zhao H，Wu J B，Zhong H X，et al. Interlayer interactions in anisotropic atomically thin rhenium diselenide[J]. Nano Research，2015，8(11)：3651-3661.

[13] Xie C，Jiang S，Zou X，et al. Space-confined growth of monolayer $ReSe_2$ under a graphene layer on Au foils[J]. Nano Research，2019，12(1)：149-157.

[14] Cui F，Li X，Feng Q，et al. Epitaxial growth of large-area and highly crystalline anisotropic $ReSe_2$ atomic layer[J]. Nano Research，2017，10(8)：2732-2742.

[15] Jiang S，Yang J，Shi Y，et al. Salt-assisted growth and ultrafast photocarrier dynamics of large-sized monolayer $ReSe_2$[J]. Nano Research，2020，13(3)：667-675.

作者简介：

余佳俊(1996—)，男，安徽六安人，硕士生，从事二维半导体材料研究；

肖少庆(1980—)，男，广东人，博士，教授，从事半导体材料的制备和光电器件的研究。

(上接第 239 页)

[13] Liu Z C，Zhao L，Yang X X，et al. Long persistent luminescence properties of $NaBaScSi_2O_7$：Tb^{3+} and it is applications above room temperature[J]. Chem. of Egn. J.，2020，401(12)：126119.

[14] Xie F Y，Xu D K，Wu Z C，et al. Improving thermal stability of novel single-component white-light emitting phosphor $Ca_8MgLu(PO_4)_7$：Tm^{3+}，Dy^{3+} by back-energy-transfer[J]. J. of Limin.，2020，227(11)：117516.

[15] Gao X Y，Li C R，Li S F，et al. Intense green/blue light emission of Zn_2GeO_4 nanophosphors doped Tb^{3+} ions under 265 nm excitation[J]. J. of Lumin.，2017，190(10)：457-461.

[16] Mahala V K，Sahani R M，Vaijapurkar S G. Study of radiophotoluminescence of Eu doped $CaSO_4$ phosphor for Gamma dosimetric applications[J]. Defence Sci. J.，2020，170(5)：557-563.

[17] Hussen M K，Dejene F B. Influence of annealing temperature on material properties of red emitting $ZnGa_2O_4$：Cr^{3+} nanostructures[J]. J. of Sol-Gel Sci. Technol.，2018，88(10)：454-464.

[18] Mhlongo R，Koao L，Kroon R E，et al. Effects of annealing period on the structure and photoluminescence of the mixed phases $ZnAl_2O_4/ZnO/SrAl_2O_4/Sr_3Al_2O_6$：0.025% Tb^{3+} nanophosphor synthesized by sol-gel technique[J]. J. of Mol. Struct.，2019，184(5)：92-101.

[19] Muenchausen R E，Jacobsohn L G，Bennett B L，et al. Effects of Tb doping on the photoluminescence of Y_2O_3：Tb nanophosphors[J]. J. of Lumin.，2007，126(2)：838-842.

[20] 李成仁，宋世德，李建勇，等. 镱铒共掺 Al_2O_3 薄膜激光退火研究[J]. 光学学报，2007，27(7)：1322-1326.
Li Chengren，Song Shide，Li Jianyong，et al. Investigation of laser anneal on Yb-Er co-doped Al_2O_3 films[J]. Acta Optica Sinica，2007，27(7)：1322-1326.

作者简介：

李成仁(1962—)，男，博士，教授，主要研究方向为发光材料制备和应用。