

文章编号: 1000-7032(2010)05-0719-05

# Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>在SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>材料中的发光及能量传递

李盼来<sup>1</sup>, 刘海燕<sup>2</sup>, 王志军<sup>1</sup>, 杨志平<sup>1</sup>, 李旭<sup>1</sup>, 杨艳民<sup>1</sup>

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002; 2. 河北大学 工商学院, 河北 保定 071002)

**摘要:**采用高温固相法制备了Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>激活的SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>材料,并研究了材料的发光性质。在290 nm紫外光激发下,SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>材料的发射光谱为双峰宽谱,主峰位于329 nm。SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>材料的发射光谱由420, 443, 491, 545, 587, 625 nm六个峰组成,分别对应Tb<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>和<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>特征发射;监测545 nm最强发射峰,所得激发光谱覆盖200~400 nm,主峰为380 nm。研究了Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>在SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>材料中的能量传递过程,发现,Ce<sup>3+</sup>对Tb<sup>3+</sup>具有很强的敏化作用,提高了SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>材料的发射强度,当Ce<sup>3+</sup>摩尔分数为3%时,SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>材料的发射强度提高了近2倍。引入电荷补偿剂可提高SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>材料的发射强度,其中以掺入Li<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>效果最明显。

关键词: 发光; SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Ce<sup>3+</sup>; Tb<sup>3+</sup>; 能量传递

中图分类号: O644.0482.31      PACS 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

1997年,日本日亚化学公司将蓝光GaN管芯与YAG:Ce黄色发光粉组合获得了白光LED<sup>[1]</sup>,随着白光LED的发展,白光LED用发光粉成为了研究热点。然而,这样的白光LED的发光颜色随驱动电压和发光粉涂层厚度变化,因此存在色温高、显色指数低等问题。为解决上述问题,可采用紫外近紫外(350~410 nm)InGaN管芯激发三基色发光粉实现白光LED。由于人眼对350~410 nm波段不敏感,因此这类白光LED的颜色只由发光粉决定,其颜色稳定、显色指数高,被认为是新一代白光LED照明的主导,而适于该波段激发的三基色发光材料亦成为该领域研究的热点之一。目前,这方面的研究多集中于硅酸盐、氮化物、钼酸盐和硼酸盐等材料<sup>[2~10]</sup>。此外稀土磷酸盐也是一类性能优良的基质材料,因其合成温度低,物理化学稳定性好而受到广泛关注。如,Liu等研究了Li<sub>2</sub>SiPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>材料的发光特性<sup>[11]</sup>;Hao等研究了a-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup>材料的发光特性<sup>[12]</sup>;Yang等通过Eu/Mn共激活SrZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>实现了单一基质中的白光发射<sup>[13]</sup>;Nagpure等研

究了Dy<sup>3+</sup>和Eu<sup>2+</sup>在M<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F(M=Ba, Sr, Ca)材料中的发光特性<sup>[14]</sup>。然而,对于Tb<sup>3+</sup>和Ce<sup>3+</sup>在SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>材料中发光特性的研究还未见报道。基于此,本文以Tb<sup>3+</sup>和Ce<sup>3+</sup>为激活剂,SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>为基质,制备发光材料,研究材料性质,为白光LED的发展提供参考。

## 2 实验

### 2.1 材料制备

采用高温固相法制备SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>、SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>和SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>材料。将原料SrCO<sub>3</sub>(A.R.)、ZnO(A.R.)、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(A.R.)、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(A.R.)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(A.R.)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(A.R.)、NH<sub>4</sub>Cl(A.R.)、高纯Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(99.99%)和CeO<sub>2</sub>(99.99%)按所设计的化学计量比称量,研磨均匀,置于刚玉坩埚,于900℃灼烧3 h制得材料。

### 2.2 仪器

采用美国XRD6000型衍射仪(辐射源为Cu K $\alpha$ , 40 kV, 40 mA,  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ , 扫描速度为8°/min, 步长0.02°, 扫描范围10°~50°)测定样品的粉末衍射图。采用日本岛津RF-540荧光分光光度计测量材料的激发与发射光谱(激发源为

收稿日期: 2009-10-14 修訂日期: 2009-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(50902042); 河北省自然科学基金(E2009000209 E2010000283); 河北省教育厅基金(2009313)资助项目

作者简介: 李盼来(1978-),男,河北河间人,主要从事发光材料及信息处理的研究。

E-mail: lipanla@sohu.com, Tel (0312)5079423

150W 氙灯, 分辨率为 0.1 nm)。所有测量均在室温下进行。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的晶体结构

SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 属于单斜晶系, 具有  $P\bar{1}1/n$  (14) 空间群结构, 晶格常数  $a = 0.5299$  nm,  $b = 0.8198$  nm,  $c = 1.272$  nm。图 1 为 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的 XRD, Tb<sup>3+</sup> 的摩尔分数为 3%, 比较发现, 其衍射峰数据与 JCPDS No. 49-1026 卡片数据一致, 即晶体结构并未因 Tb<sup>3+</sup> 的加入而改变。同样, SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> 和 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 也表现出相同的结构特征, 这里不再赘述。

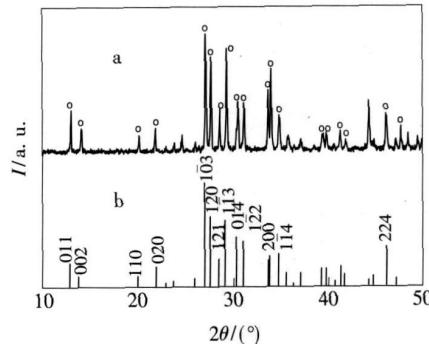


图 1 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor (a) SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup>; (b) SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (JCPDS No. 49-1026).

#### 3.2 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 和 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱

图 2 为 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱, Tb<sup>3+</sup> 的摩尔分数为 3%。SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的发射光谱由 420, 443, 491, 545, 587, 625 nm 六个峰组成, 分别对应 Tb<sup>3+</sup> 的  $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  和  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  特征发射<sup>[7]</sup>; 监测 545 nm 最强发射峰, 所得激发光谱覆盖 200~400 nm, 主峰为 380 nm, 其中 200~300 nm 短波段对应 Tb<sup>3+</sup> 的  $4f^1 \rightarrow 4f^1 5d^1$  跃迁; 300~400 nm 长波段对应 Tb<sup>3+</sup> 的  $4f^1 \rightarrow 4f^1$  跃迁。材料在近紫外光激发下, 呈现绿色发射。

图 3 为 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱, Ce<sup>3+</sup> 的摩尔分数为 3%。在 290 nm 紫外光激发下, 材料呈现双峰发射, 主峰位于 329 nm, 对发射光谱进行 Gaussian 曲线拟合, 得到峰值位于 327 nm 和 345 nm 的两个发射带, 归属于 Ce<sup>3+</sup> 的

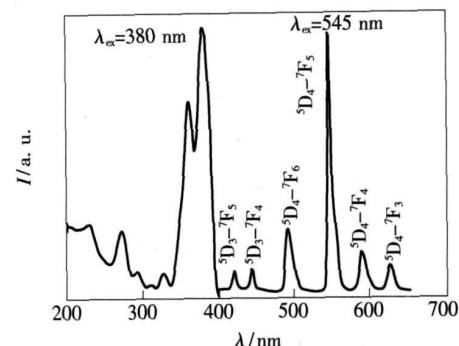


图 2 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱

Fig 2 Excitation and emission spectra of SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor

$5d^2 F_j$  跃迁发射<sup>[15]</sup>。监测 329 nm 发射峰, 所得激发光谱覆盖 250~310 nm, 主峰位于 290 nm。可见, SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> 材料的发射位于紫外波段, 因此, Ce<sup>3+</sup> 可以作为一些材料的敏化剂来改善材料的发光性能。

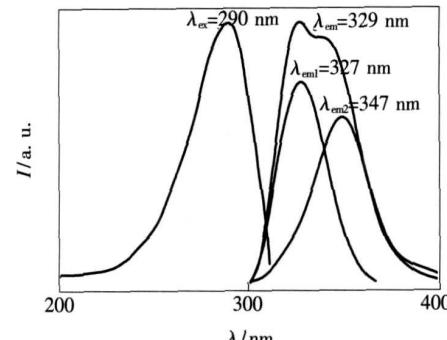


图 3 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱

Fig 3 Excitation and emission spectra of SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphor

#### 3.3 Tb<sup>3+</sup> 浓度对 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料发射强度的影响

在 1% ~ 5% 范围内改变 Tb<sup>3+</sup> 的摩尔分数, 观测 SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料发射光谱的变化情况, 结果如图 4。可见, Tb<sup>3+</sup> 浓度的变化并未影响材料的光谱分布, 但改变了材料的发射强度。图中显示, 随 Tb<sup>3+</sup> 浓度的增大, 发射强度先增强后减弱。分析认为, Tb<sup>3+</sup> 浓度较低时, 基质中不能形成足夠数量的发光中心, 发射强度较弱; 随 Tb<sup>3+</sup> 浓度的增加, 发光中心数量增加, 从而发射强度增强, 当浓度增大到 3% 时, 强度最大; 而后, 随 Tb<sup>3+</sup> 浓度的继续增大, 强度反而减弱, 即出现了明显的浓度猝灭现象。其原因是 Tb<sup>3+</sup> 的量过高时, 离子间距变短, Tb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> 相互作用增强, 产生了能量转

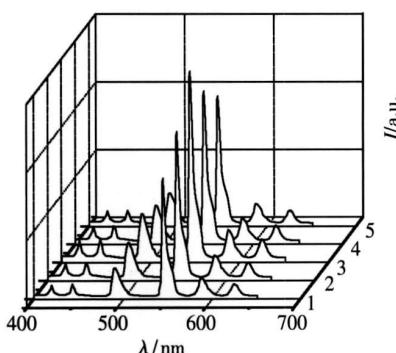


图 4 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的发射强度随 Tb<sup>3+</sup> 浓度的变化情况

Fig. 4 Emission intensity of SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor as function of Tb<sup>3+</sup> content

移, 致使样品发射强度减弱。

### 3.4 Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 在 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 材料中的能量传递

图 5 为 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱。Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 的摩尔分数分别为 1% 和 3%。可见, 在 297 nm 激发下, 材料的发射光谱只表现出 Tb<sup>3+</sup> 的特征发射, 并且发射峰强度明显增强, 同时, 发射光谱中并未发现 Ce<sup>3+</sup> 的特征发射, 这说明, Ce<sup>3+</sup> 对 Tb<sup>3+</sup> 具有非常好的敏化作用, 提高了 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的发射强度。监测 545 nm 发射峰, 所得激发光谱覆盖 200~400 nm。比较发现, 其与 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> 和 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 的激发光谱均不同, 主峰位于 297 nm 属于 Ce<sup>3+</sup> 的 4f5d 跃迁; 另外, 处于 300~400 nm 范围内的两

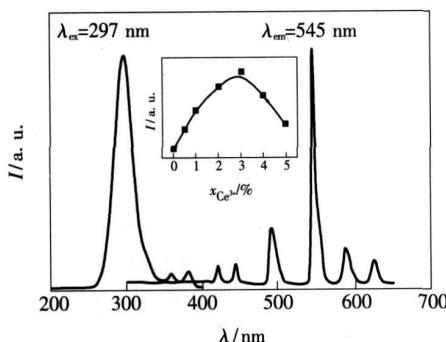


图 5 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 材料的激发与发射光谱; 插图为 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 材料的发射强度随 Ce<sup>3+</sup> 浓度的变化。

Fig. 5 Excitation and emission spectra of SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor; the inset Emission intensity of SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor as function of Ce<sup>3+</sup> content

个较弱的激发峰属于 Tb<sup>3+</sup> 的 4f4f 跃迁。由于 Ce<sup>3+</sup> 的 4f5d 跃迁为电偶极允许的, 明显强于 4f 跃迁, 因此 Ce<sup>3+</sup> 在紫外波段具有很强的吸收, 能够有效的将能量传递给 Tb<sup>3+</sup>。

两个不同的发光中心间的能量传递可由下式求得<sup>[16]</sup>

$$P = \frac{2\pi}{h} |\langle C e | T b | H_{C e-T b} | C e | T b \rangle|^2 \cdot \int f_{C e}(E) f_{T b}(E) dE,$$

式中  $H_{C e-T b}$  为 Ce<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 间的电相互作用,  $\int f_{C e}(E) f_{T b}(E) dE$  为 Ce<sup>3+</sup> 发射与 Tb<sup>3+</sup> 吸收的交叠区域。图 2 和 3 显示, SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> 材料的发射光谱和 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的激发光谱具有很大范围的重叠区域, 因此 Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 间可以产生有效的能量传递。图 5 中插图为不同 Ce<sup>3+</sup> 含量下, SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 的发射强度, Tb<sup>3+</sup> 的摩尔分数为 3%, Ce<sup>3+</sup> 的摩尔分数为 0~5%。可见, 随 Ce<sup>3+</sup> 掺杂量的增大, SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料的发射强度明显增强, 到 Ce<sup>3+</sup> 摩尔分数为 3% 时, 已增强至未掺 Ce<sup>3+</sup> 时的 2 倍, 而后, 浓度猝灭现象出现, 这与单掺杂 Tb<sup>3+</sup> 时的结果类似。

### 3.5 电荷补偿剂对 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料发射强度的影响

在 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 中, Tb<sup>3+</sup> 取代基质中的 Sr<sup>2+</sup>, 则在 Tb<sup>3+</sup> 处 +1 价过剩, 电荷失配, 若引入 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 或 K<sup>+</sup>, 则 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 或 K<sup>+</sup> 取代基质中的 Sr<sup>2+</sup> 会相应的产生一个负电荷过剩。这两个取代, 因电荷吸引, 靠的很近, 形成电荷补偿, 在大范围内看材料呈中性, 此时材料的发射性能可能会发生变化; 同理, 若引入 Cl<sup>-</sup> 也可消除电荷过剩。

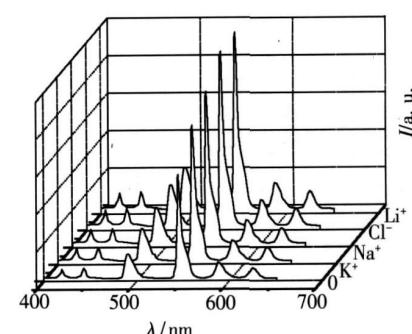


图 6 电荷补偿剂对 SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> 材料发射强度的影响

Fig. 6 Emission intensity of SrZn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor as function of charge compensator

基于此, 在原料配比中, 分别加入  $\text{LiCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  以引入  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 取电荷补偿剂和  $\text{Tb}^{3+}$  的摩尔分数均为 3%, 研究材料发射光谱及相对发射强度的变化, 结果如图 6 和 7。图 6 显示, 掺入电荷补偿剂后, 材料的发射光谱分布并未发生变化。然而, 图 7 显示,

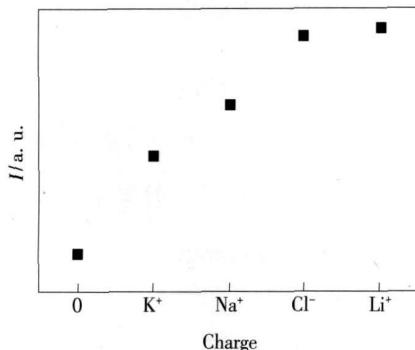


图 7 电荷补偿剂对  $\text{SiZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  材料相对发射强度的影响

Fig 7 Relative emission intensity of  $\text{SiZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  phosphor as function of charge compensator

材料的相对发射强度却得到了明显增强, 只是电荷补偿剂不同时增强效果不同, 以掺入  $\text{Li}^+$  和  $\text{Cl}^-$  时效果最好。分析认为, 相较于  $\text{Na}^+$  (0.098 nm) 和  $\text{K}^+$  (0.266 nm) 的半径,  $\text{Li}^+$  (0.059 nm) 和  $\text{Cl}^-$  (0.069 nm) 的半径更小, 更容易进入基质晶格后, 使晶格产生较大的畸变,  $\text{Tb}^{3+}$  的跃迁发射几率提高较多, 从而使材料的发光强度显著增强<sup>[17]</sup>。

## 4 结 论

采用高温固相法制备了  $\text{SiZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{SrZnP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{SrZnP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  材料, 在紫外光激发下, 三种材料分别呈现绿色、蓝色和绿色发射。由于  $\text{Ce}^{3+}$  对  $\text{Tb}^{3+}$  具有很强的敏化作用, 因此掺入  $\text{Ce}^{3+}$  后, 提高了  $\text{SrZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  材料的发射强度; 引入电荷补偿剂  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  也提高了  $\text{SiZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  材料的发射强度。上述研究结果为改善白光 LED 用发光材料的发光性能提供了参考和帮助。

## 参 考 文 献:

- [1] Nakamura S, Fasoli G. *The Blue Laser Diode* [M]. Berlin: Springer Verlag, 1997, 1.
- [2] Zhang Guoyou, Zhao Xiaoxia, Meng Qingshu, et al. Preparation and properties of red emitting phosphor  $\text{Gd}_2\text{M}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2007, 28(1): 57-61 (in Chinese).
- [3] Li Panlai, Yang Zhiping, Wang Zhijun, et al. Preparation and luminescence characteristics of  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  phosphor for white LED [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2008, 53(7): 974-977.
- [4] Park JK, Kim CH, Park SH, et al. Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(10): 1647-1649.
- [5] Yang YJ, Jin Shangzhong, Shen Changyu, et al. Spectral properties of alkaline earth composite silicate phosphor for white LED [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2008, 29(6): 800-804 (in Chinese).
- [6] Xie Rongjun, Hirosaki Naoto, Sakuma Ken, et al.  $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Ca}_2\text{SrSiO}_4$ : A yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(26): 5404-5406.
- [7] Li Xuezheng, Wang Dajian, Gu Tiecheng, et al. Sol spray microwave calcining and luminescence properties of  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  hosted phosphors for white light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2008, 29(6): 989-995 (in Chinese).
- [8] Li Xu, Yang Yong, Yang Zhiping, et al. Fabrication and properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_9$  red phosphor [J]. *Chin. J. Lum. in.* (发光学报), 2008, 29(1): 93-96 (in Chinese).
- [9] Li Panlai, Pang Libin, Wang Zhijun, et al. Luminescent characteristics of  $\text{LaBaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$  green phosphor for white LED [J]. *J. Alloys Comp.*, 2009, 478(9-10): 813-815.
- [10] Hu Yunsheng, Zhuang Weidong, Ye Hongqiang, et al. A novel red phosphor for white light emitting diodes [J]. *J. Alloys Comp.*, 2005, 390(1-2): 226-239.
- [11] Liu J W u Z, Gong M. Thermally stable luminescence of blue  $\text{LSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor for near-UV light emitting diodes [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, 93(2-3): 583-587.
- [12] Yang Wanjen, Chen Tengming. White light generation and energy transfer in  $\text{SiZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$  Mn phosphor for ultra-

- violet light emitting diodes [ J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(10): 101903-1-3.
- [13] Hao Zhendong, Zhang Jiahua, Zhang Xia, et al. White light emitting diode by using  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ , M<sup>n+</sup> phosphor [ J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(26): 261113-1-3.
- [14] Nagpure IM, Shinde K N, Dhoble S J, et al. Photoluminescence characterization of Dy<sup>3+</sup> and Eu<sup>2+</sup> ion in  $M_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  ( $M = \text{Ba}$  &  $\text{Sr}$  &  $\text{Ca}$ ) phosphors [ J]. *J Alloys Comp*, 2009, **481**(1-2): 632-638.
- [15] Chang Chun-kuei, Chen Teng-ming. Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>: A potential single-phased white emitting borate phosphor for ultraviolet light emitting diodes [ J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(8): 081902-1-3.
- [16] Jia D, Meltzer R S, Yen W M, et al. Green phosphorescence of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> through persistence energy transfer [ J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(9): 1535-1537.
- [17] Yu X B, Xu X L, Zhou C L, et al. Synthesis and luminescent properties of SrZnO<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup>, M<sup>+</sup> ( $M = \text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) phosphor [ J]. *Mater Res Bull*, 2006, **41**(8): 1578-1583.

## Luminescence and Energy Transfer between Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> in SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Phosphor

LI Pan-lai<sup>1</sup>, LIU Haiyan<sup>2</sup>, WANG Zhi-jun<sup>1</sup>, YANG Zhi-ping<sup>1</sup>, LI Xu<sup>1</sup>, YANG Yan-ming<sup>1</sup>

(1 College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(2 Industrial & Commercial College, Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract** SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup>, SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> and SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphors were prepared by solid state reaction, and their luminescent characteristics were investigated. SrCO<sub>3</sub> (A. R.), ZnO (A. R.), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (A. R.), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A. R.), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A. R.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (A. R.), NH<sub>4</sub>Cl (A. R.), Th<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (99.99%) and CeO<sub>2</sub> (99.99%) were used as starting materials after these individual materials ground thoroughly in an agate mortar; the homogeneous mixture was heated at 900 °C for 3 h in reduce atmosphere, and these phosphors were obtained. The phase presents of the samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) (D/max-RA, Cu K $\alpha$ , 40 kV, 40 mA,  $\lambda = 0.15406$  nm). The excitation and emission spectra of these phosphors were measured by a SHIMADZU RF-540 fluorescence spectrophotometer. SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup> shows a broad band at 329 nm. SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> has six emission peaks at 420, 443, 491, 545, 587 and 625 nm which correspond to the  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  and  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  characteristic transitions of Tb<sup>3+</sup>, respectively at 380 nm excitation. Monitoring 545 nm peak, the excitation spectrum extends from 200 nm to 400 nm, and the peak locates at 380 nm. Energy transfer from Ce<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup> in SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor was investigated, and the emission intensity of SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> can be enhanced by energy transfer from Ce<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup>. Under the conditions of charge compensator Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> or Cl<sup>-</sup> incorporated in SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor, the emission intensities of the phosphor are enhanced, too.

**Key words** luminescence; SrZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Ce<sup>3+</sup>; Tb<sup>3+</sup>; energy transfer

**CLC number** O644.0482.31

**PACS** 78.55.Hx

**PACC** 3250F; 7855

**Document code** A