

文章编号: 1000-7032(2019)05-0581-08

BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺,Eu³⁺ 荧光粉的 发光特性与能量传递机理

赵 旺^{1*}, 周薇薇¹, 刘淑河², 平兆艳¹, 郑庆华¹

(1. 淮南师范学院 电子工程学院, 安徽 淮南 232038; 2. 潍坊市产品质量检验所, 山东 潍坊 261031)

摘要: 利用高温固相法制备了 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺ 与 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺,Eu³⁺ 荧光粉,并借助于 X 射线衍射(XRD)、激发光谱、发射光谱及荧光衰减曲线对样品的结构及发光性能进行了表征。在 290 nm 激发下, BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺ 样品在 550 nm 处具有较强的绿光发射,表明该样品可用作绿色荧光粉。Tb³⁺ 离子的最佳掺杂浓度为 50%,电偶极间相互作用是引起浓度猝灭效应的主要原因。当在 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺ 荧光粉中共掺入 Eu³⁺ 离子后,可同时观测到 Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子的特征发射峰。随 Eu³⁺ 掺杂浓度的升高,Tb³⁺ 离子的发光强度逐渐下降,而 Eu³⁺ 离子的发光强度逐渐增加。根据 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺,Eu³⁺ 中 Tb³⁺ 离子的荧光寿命计算了 Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子间的能量传递效率,并根据荧光寿命与激活离子掺杂浓度的关系证实了能量传递机制为电偶极间相互作用。

关键词: 钼酸盐; 荧光粉; 能量传递; 颜色可调

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20194005.0581

Luminescent Characters and Energy Transfer Mechanisms of BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺,Eu³⁺ Phosphors

ZHAO Wang^{1*}, ZHOU Wei-wei¹, LIU Shu-he², PING Zhao-yan¹, ZHENG Qing-hua¹

(1. School of Electrical Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China;

2. Weifang Product Quality Testing Institute, Weifang 261031, China)

* Corresponding Author, E-mail: wzhaoh@hnnu.edu.cn

Abstract: BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺ and BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺,Eu³⁺ phosphors were synthesized by high temperature solid state method and their structure and luminescent properties were analyzed by means of X-ray diffraction, excitation and emission spectra, and luminescent decay curves. Under excitation of 290 nm, BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺ phosphors give rise to a intense green emission at 550 nm, indicating the samples can be used as green-emitting phosphors. The optimum concentration of Tb³⁺ ions is 50%, and the dipole-dipole interaction is the main reason for the concentration quenching. As the Eu³⁺ ions were co-doped in BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺ phosphors, the characteristic emissions of both Tb³⁺ and Eu³⁺ ions can be observed. With the increasing concentration of Eu³⁺ ions, the emission intensities of Tb³⁺ ions decreased, while those for Eu³⁺ ions were enhanced. The energy transfer efficiencies between Tb³⁺ and Eu³⁺ ions were calculated on the basis of lifetimes of Tb³⁺

收稿日期: 2018-07-25; 修订日期: 2018-11-02

基金项目: 安徽省科技厅自然科学基金(1708085QE91); 安徽省教育厅自然科学基金(gxyqZD2016259, gxyqZD2016260, gxbjZD37, KJ2016A673); 淮南市级/校级科研创新团队(2016A24)资助项目

Supported by Natural Science Foundation of Science and Technology Department of Anhui Province(1708085QE91); Natural Science Foundation of Education Department of Anhui Province(gxyqZD2016259, gxyqZD2016260, gxbjZD37, KJ2016A673); Scientific Research Team of Huainan City and Huainan Normal University(2016A24)

ions in $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$, and the energy transfer mechanism was confirmed to be dipole-dipole interaction according to the relations between lifetimes and activator concentrations.

Key words: molybdate; phosphors; energy transfer; tunable color

1 引 言

由于稀土离子具有丰富的电子层结构,它们的发射光谱几乎覆盖了从近紫外到远红外的所有波段。因此,稀土发光材料在显示、照明、检测、医疗等诸多领域都具有广泛的应用前景。在已报道的稀土发光材料中, Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 以及 Dy^{3+} 离子是目前研究较多的几种激活离子。其中, Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 能级跃迁可以在 615 nm 附近产生较强的红光发射,因此被广泛应用于红色荧光粉的制备与研究。而 Tb^{3+} 离子由于在 550 nm 附近具有较强的绿光发射(${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 跃迁),因而是一种重要的绿色光激活离子。此外,当把这两种激活离子共掺入同一基质中后,借助于 Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 离子间的能量传递效应,不仅可以提高 Eu^{3+} 离子的发光效率,同时可以实现单一基质的多色发射和颜色调控^[1]。例如,熊健会等研究了 $\text{CaMoO}_4: 5\% \text{Tb}^{3+}, x\% \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能,通过改变 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度实现了由绿光→黄光→红光的多色发射^[2]。何晓燕等在 CaWO_4 中掺入 Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 离子后通过调控两种离子的掺杂比例获得了颜色从暖白光到冷白光可调的白色荧光粉^[3]。因此, Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 共激活的发光材料成为了近年来该领域的研究热点之一。

基质材料的物化性质是影响材料发光特性的又一重要因素。钼酸盐化合物由于具有物化性质稳定、合成温度低、绿色无毒等优点而成为了人们研究发光材料的首选基质材料之一。此外,钼酸盐化合物制备工艺简单且容易成相,许多合成方法都可应用于钼酸盐化合物的制备,如高温固相法、溶胶凝胶法、水热法、共沉淀法等^[4]。众所周知,材料的制备工艺与方法决定着材料的形貌、粒径、结构等性质,进而影响到材料的性能。因此,钼酸盐化合物也为人们研究材料的制备方法、形貌以及性能的相互关系和影响提供了很好的研究对象。 $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ 作为一种双钼酸盐,属于单斜晶系,空间群为 $\text{C2}/c$ 。早期,人们对该化合物的研究主要集中

在用作固体激光增益介质的 $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ 单晶上^[5-7]。早在上世纪 80 年代,Balakireva 等就报道了 $\text{BaGd}_{2-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$ 单晶的生长与光谱性能^[5]。直到近十年来, $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ 作为一种稀土发光基质材料逐渐引起了研究者的关注。Guo 等相继报道了 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 及 Dy^{3+} 掺杂的 $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ 荧光粉的制备及发光特性^[8-10]。但是,迄今为止尚未见有 Tb^{3+} 离子掺杂及 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺杂的 $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ 发光材料的相关报道。为此,本文采用高温固相法制备了一系列不同掺杂浓度的 $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Tb}^{3+}$ 与 $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,研究了样品的发光性质及 Tb^{3+} 与 Eu^{3+} 离子间的能量传递机理与效率,并通过调节两种激活离子的掺杂浓度实现了由绿光→红光的多色发射。

2 实 验

2.1 样品制备

本文以 BaCO_3 (A. R.)、 Gd_2O_3 (4N)、 Eu_2O_3 (4N)、 Tb_2O_3 (4N)、 MoO_3 (A. R.)、无水乙醇(A. R.)为原料,采用传统高温固相法制备了一系列 $\text{BaGd}_{2-x-y}(\text{MoO}_4)_4: x\text{Tb}^{3+}, y\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。首先,按照化学计量比准确称取原料后放入 100 mL 玛瑙球磨罐中,加入玛瑙研磨球以及无水乙醇 50 mL;然后,将球磨罐放入 QM-3SP2 型球磨机中,调节转速为 300 r/min,每隔 1 h 改变一次公转方向,研磨 10 h 后取出烘干;最后,将样品转移到刚玉坩埚中,放入到马弗炉中在 900 °C 下焙烧 10 h 后研碎即得样品。

2.2 样品性能表征

采用德国布鲁克(Bruker)AXS 有限公司的 D8 Advance X 射线衍射仪($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)对样品进行物相分析,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$;采用日立公司生产的 F4600 荧光光谱仪测试样品的激发光谱与发射光谱;采用英国爱丁堡公司生产的 FLS-920 荧光光谱仪测试样品的荧光衰减曲线。

3 结果与讨论

3.1 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺,Eu³⁺的物相分析

图1为BaGd_{2-x-y}(MoO₄)₄:xTb³⁺,yEu³⁺的X射线粉末衍射谱。通过与标准卡片相对比可以看出,图1所列出样品的衍射谱均与标准卡片相符,表明掺入的Tb³⁺与Eu³⁺离子已经完全替代Gd³⁺离子进入晶格。此外,BaGd_{2-x}(MoO₄)₄:xTb³⁺样品的衍射峰位置并未随着Tb³⁺离子掺杂浓度的升高而发生明显变化。这主要是因为Tb与Gd原子序数相邻,离子半径非常接近,所以Tb³⁺离子取代Gd³⁺离子后并未引起晶胞参数的明显变化。

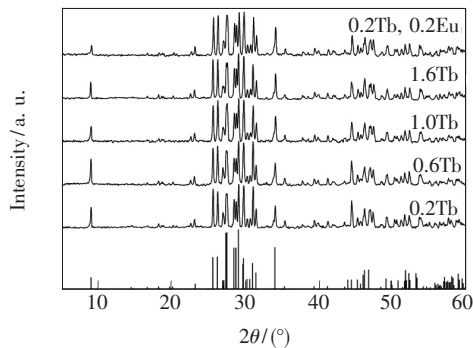


图1 BaGd_{2-x-y}(MoO₄)₄:xTb³⁺,yEu³⁺样品的XRD谱
Fig.1 XRD patterns of BaGd_{2-x-y}(MoO₄)₄:xTb³⁺,yEu³⁺ samples

3.2 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺的光学性质

以550 nm作为发射波长,测得BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺荧光粉的激发光谱,如图2所示。从图中可以清楚看到两个较强的激发峰,分别位于290 nm与485 nm处。其中位于290 nm处的宽激发峰属于Mo-O电荷迁移带,而485 nm处的激发峰则源

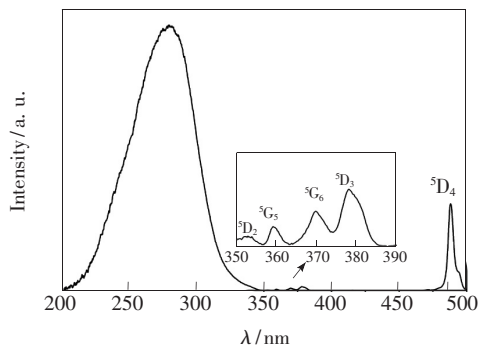


图2 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺荧光粉的激发光谱

Fig.2 Excitation spectra of BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺ phosphors

自于Tb³⁺离子由基态⁷F₆能级到激发态⁵D₄能级的吸收跃迁^[2]。此外,在350~390 nm之间还可以看到一组很弱的激发峰。在插图中将其放大之后可以分辨出4个平滑的激发峰,分别归属于Tb³⁺离子的⁷F₆→⁵D₂(353 nm)、⁷F₆→⁵G₅(360 nm)、⁷F₆→⁵G₆(370 nm)及⁷F₆→⁵D₃(378 nm)吸收跃迁。

图3是BaGd_{2-x}(MoO₄)₄:xTb³⁺(x=0.2~1.6)荧光粉在290 nm激发下测得的发射光谱。所有样品的发射光谱均包含4个明显的发射峰,分别位于485,550,590,625 nm处。这4个发射峰源自于同一激发态⁵D₄,分别对应于Tb³⁺离子的⁵D₄→⁷F₆(490 nm)、⁵D₄→⁷F₅(550 nm)、⁵D₄→⁷F₄(590 nm)与⁵D₄→⁷F₃(625 nm)跃迁。其中,位于550 nm处的绿光发射强度最大,远高于其余3个发射峰,表明BaGd_{2-x}(MoO₄)₄:xTb³⁺样品将具有较好的色纯度。此外,可以看到,样品的发射光谱分布几乎不受Tb³⁺离子掺杂浓度的影响,但是样品发光强度变化很大。图3插图中示出不同掺杂浓度下样品的⁵D₄→⁷F₅跃迁的强度变化趋势。与之前的许多报道结果类似,样品发光强度经历了先升高后降低的变化历程:起初,样品发光强度随Tb³⁺离子掺杂浓度升高而逐渐增大,当Tb³⁺离子的掺杂浓度为50%(x=1.0)时,样品发光强度达到峰值;此后,随着Tb³⁺浓度进一步升高,样品发光强度开始下降,表明此时出现浓度猝灭现象。

根据Blasse提出的经验公式^[11],可由临界掺

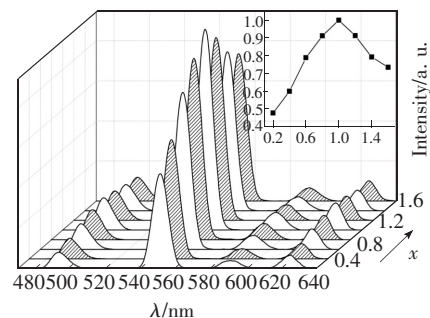


图3 不同Tb³⁺掺杂浓度下BaGd_{2-x}(MoO₄)₄:xTb³⁺荧光粉的发射光谱,插图为⁵D₄→⁷F₅跃迁强度随Tb³⁺离子浓度变化关系。

Fig.3 Emission spectra of BaGd_{2-x}(MoO₄)₄:xTb³⁺ phosphors with different Tb³⁺ concentrations. The inset shows the emission intensities of ⁵D₄→⁷F₅ transition as a function of Tb³⁺ concentrations.

杂浓度估算出浓度猝灭时激活离子间的能量传递临界距离(R_c)。计算公式如下:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

式中, V 为临界掺杂浓度下的晶胞体积, Z 为每个晶胞中 Gd^{3+} (Tb^{3+}) 离子的个数($Z = 4$), x_c 为临界掺杂浓度($x_c = 1.0$)。在此,考虑到 Tb^{3+} 离子的掺入对晶体参数影响很小,因此取空白 $BaGd_2(MoO_4)_4$ 的晶胞参数 $V = 129.506 \text{ nm}^3$ 。将以上参数代入公式(1)中得到 $R_c = 0.852 \text{ nm}$ 。Blasse认为,当激活离子间的临界距离大于 0.5 nm 时,导致激活离子发生浓度猝灭的原因应为离子间的电多级相互作用。所以,在 $BaGd_2(MoO_4)_4:Tb^{3+}$ 荧光粉中,电多级相互作用是导致 Tb^{3+} 离子 5D_4 能级发生浓度猝灭的主要原因。

此外,Dexter曾提出,对于电多级相互作用引起的浓度猝灭,样品发光强度与激活剂掺杂浓度存在以下关系^[12]:

$$\frac{I}{x} = k[1 + \beta(x)^{\theta/3}]^{-1}, \quad (2)$$

其中, I 为样品发光强度, x 为激活离子掺杂摩尔分数, k 、 β 与 θ 均为常数。对于不同的电多级作用类型, θ 的取值为 $6, 8, 10$,分别对应于电偶极-电偶极相互作用、电偶极-电四极相互作用、电四极-电四极相互作用。当激活离子浓度高于临界掺杂浓度 x_c 时,公式(2)可近似写为:

$$\lg\left(\frac{I}{x}\right) = c - \frac{\theta}{3}\lg x, \quad (3)$$

式中, c 为常数, I 、 x 、 θ 与公式(2)中一致。我们取 $x = 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$ 四个浓度下样品的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁强度进行计算,得到 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线,

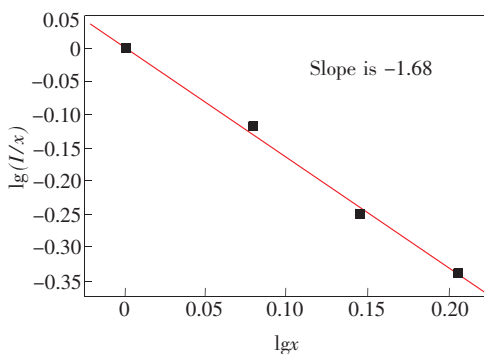


图 4 荧光粉 $BaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xTb^{3+}$ 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 关系曲线

Fig. 4 Relation curves of $\lg(I/x)$ with respect to $\lg x$ for $BaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xTb^{3+}$ phosphors

如图 4 所示。拟合得到直线斜率分别为 -1.68 , 因此, θ 的值为 5.04 。由此可知, Tb^{3+} 离子在 $BaGd_2(MoO_4)_4:Tb^{3+}$ 荧光粉中的浓度猝灭现象主要由电偶极相互作用造成。

在 290 nm 激发下,通过监测 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁(550 nm)发射强度变化,测得了 $BaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xTb^{3+}$ 样品的荧光衰减曲线,如图 5 所示。所有的样品荧光衰减曲线符合单指数函数模型:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

其中, I_0 为初始荧光强度, τ 为荧光寿命。利用公式(4)拟合得到各浓度下 Tb^{3+} 离子的荧光寿命,列于图 5 中。可以看到,随 Tb^{3+} 离子掺杂浓度的升高,样品荧光寿命逐渐缩短。尤其是当 Tb^{3+} 离子掺杂浓度高于临界掺杂浓度($x_c = 1.0$)之后,由于浓度猝灭效应,样品荧光寿命开始迅速下降。

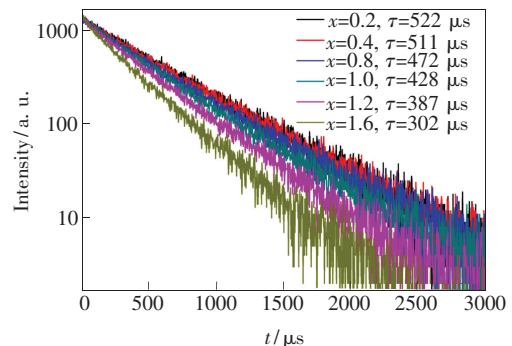


图 5 荧光粉 $BaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xTb^{3+}$ 的荧光衰减曲线

Fig. 5 Decay curves of $BaGd_{2-x}(MoO_4)_4:xTb^{3+}$ phosphors

3.3 $BaGd_2(MoO_4)_4:Tb^{3+}, Eu^{3+}$ 的光学性质

以 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射(615 nm)作为监测波长,分别测试了 $BaGd_{1.6}(MoO_4)_4:0.2Tb^{3+}, 0.2Eu^{3+}$ 与 $BaGd_{1.8}(MoO_4)_4:0.2Eu^{3+}$ 的激发光谱,如图 6 所示。与文献^[8]中报道的结果一致, $BaGd_{1.8}(MoO_4)_4:0.2Eu^{3+}$ 的激发光谱由一个宽的激发带和一组尖锐的激发峰组成。其中,位于 $200 \sim 350 \text{ nm}$ 范围内的激发带由 $Mo-O$ 电荷迁移带与 $Eu-O$ 电荷迁移带叠加组成^[8]。而位于 $360 \sim 550 \text{ nm}$ 之间的锐激发峰则由 Eu^{3+} 离子从基态 7F_0 到不同激发态的跃迁吸收产生,其峰值分别位于 $363 \text{ nm}(^7F_0 \rightarrow ^5D_4)$ 、 $382 \text{ nm}(^7F_0 \rightarrow ^5L_7)$ 、 $395 \text{ nm}(^7F_0 \rightarrow ^5L_6)$ 、 $416 \text{ nm}(^7F_0 \rightarrow ^5D_3)$ 、 $465 \text{ nm}(^7F_0 \rightarrow ^5D_2)$ 和 $536 \text{ nm}(^7F_0 \rightarrow ^5D_1)$ 处。 $BaGd_{1.6}(MoO_4)_4:0.2Tb^{3+}, 0.2Eu^{3+}$ 的激发光谱与 $BaGd_{1.8}(MoO_4)_4:0.2Eu^{3+}$

基本一致。只是除了观测到上述激发峰外,还可在 485 nm 处找到一个额外的激发峰。通过与图 2 对比可知,该激发峰对应于 Tb³⁺ 离子的⁷F₆→⁵D₄ 跃迁吸收。由此可知,在 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺, Eu³⁺ 体系中,Tb³⁺ 离子的⁵D₄ 能级与 Eu³⁺ 离子的⁵D₀ 能级之间存在着能量传递效应。

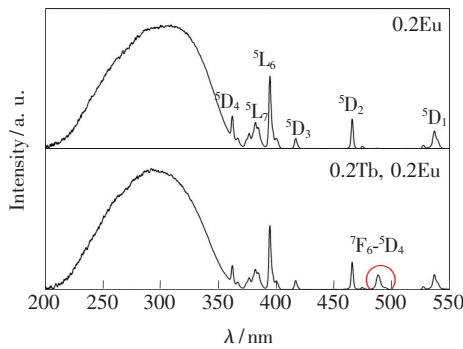


图 6 荧光粉 BaGd_{1.6}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, 0.2Eu³⁺ 与 BaGd_{1.8}(MoO₄)₄:0.2Eu³⁺ 的激发光谱

Fig. 6 Excitation spectra of BaGd_{1.6}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, 0.2Eu³⁺ and BaGd_{1.8}(MoO₄)₄:0.2Eu³⁺ phosphors

我们保持 Tb³⁺ 离子掺杂浓度固定不变,在 290 nm 激发下,测得一系列 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, yEu³⁺ (y = 0.02 ~ 0.4) 荧光粉的发射光谱,如图 7 所示。这时发射光谱中除了 Tb³⁺ 离子的发射峰之外,还可以观察到 Eu³⁺ 离子的特征发射峰,分别位于 615 nm (⁵D₀→⁷F₂)、654 nm (⁵D₀→⁷F₃)与 702 nm (⁵D₀→⁷F₄)处。而位于 590 nm 处的发射峰则是由 Tb³⁺ 离子的⁵D₄→⁷F₄ 跃迁与 Eu³⁺ 离子的⁵D₀→⁷F₁ 跃迁叠加而成。此外,随着 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的提高,Eu³⁺ 离子的特征发射峰强度逐渐增大,而 Tb³⁺ 离子的特征发射峰强度则逐渐降低。插图中给出两者随 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的变化趋势。可以看到,当 Eu³⁺ 离子掺杂浓度 y=0.3 时,550 nm 处的发射峰强度约为 y=0 时的 1/2。Tb³⁺ 离子发光强度的下降进一步证实了在 BaGd₂(MoO₄)₄:Tb³⁺, Eu³⁺ 体系中,能量由 Tb³⁺ 的⁵D₄ 能级传递到 Eu³⁺ 离子的⁵D₀ 能级^[2]。这种能量传递效应减少了 Tb³⁺ 离子在激发态⁵D₄ 能级的布居数目,因而降低了其发光强度。随着 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的逐渐升高,Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子之间的距离缩短,能量传递效应增强,因此 Tb³⁺ 离子的发光强度下降愈加明显。

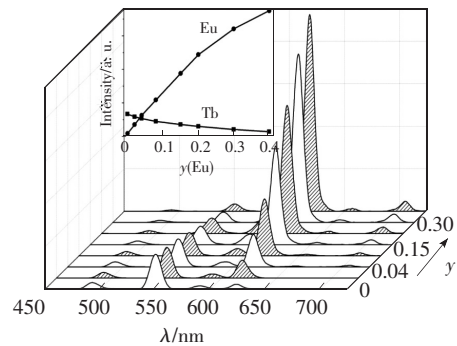


图 7 荧光粉 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 的发射光谱,插图为 Tb³⁺ (550 nm) 与 Eu³⁺ (615 nm) 离子的发射强度随 Eu³⁺ 离子浓度变化关系。

Fig. 7 Emission spectra of BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, xEu³⁺ phosphors with different Eu³⁺ concentrations. The inset shows the emission intensities of Tb³⁺ (550 nm) and Eu³⁺ (615 nm) ions as a function of Eu³⁺ concentrations.

发射光谱的变化表明可以通过改变 Eu³⁺ 的掺杂浓度来调控样品的发光颜色。我们利用软件 CIE1931 计算出 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉 (1# ~ 8# 分别对应 y = 0 ~ 0.4) 的色坐标,如图 8 所示。随着 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的升高,样品发光颜色逐渐从绿色经黄色、橙色过渡到红色。图 8 中插图为 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉在 302 nm 紫外灯照射下的发光情况,从图中可以更直观地看到,通过改变激活剂的浓度能够实现荧光粉的颜色调控与多色发射。

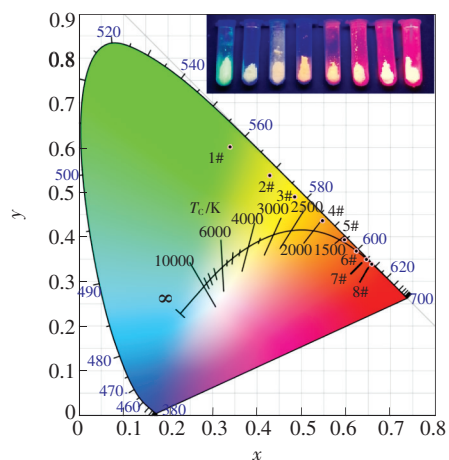


图 8 荧光粉 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 的色坐标,插图为样品在 302 nm 激发下的发光。

Fig. 8 CIE chromaticity diagram of BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄:0.2Tb³⁺, yEu³⁺ phosphors. The inset shows the emission of samples under excitation of 302 nm.

3.4 Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子之间的能量传递机理与效率

图 9 为激发波长 290 nm、监测波长 550 nm 时, BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉的荧光衰减曲线。可以看到, 随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的升高, 样品荧光衰减曲线逐渐开始偏离单指数函数模型, 而变成双指数函数模型^[13]:

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (5)$$

式中 I_1 、 I_2 均为常数, τ_1 和 τ_2 分别为第 1 和第 2 个指数分量的荧光衰减时间。出现上述变化是因为当 Eu³⁺ 离子掺杂浓度较低时, Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子间的能量传递效应较弱, 处于激发态的 Tb³⁺ 离子主要通过自身荧光发射这一种途径衰减到基态, 所以荧光衰减曲线符合单指数函数形式。而随着 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的不断提高, 由 Tb³⁺ 到 Eu³⁺ 离子的能量传递效应增强, 这时处于激发态的 Tb³⁺ 离子将通过自身荧光发射与能量传递两种途径衰减到基态, 所以样品荧光衰减曲线变为双指数函数形式。这种情况下, 样品的荧光寿命可根据下列公式计算^[13-14]:

$$\tau = (I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2) / (I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2), \quad (6)$$

BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉的荧光寿命列于表 1 中。可以看到, 随着 Eu³⁺ 掺杂浓度的升高, 由于 Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子之间的能量传递效应增强, Tb³⁺ 离子的荧光寿命逐渐缩短。

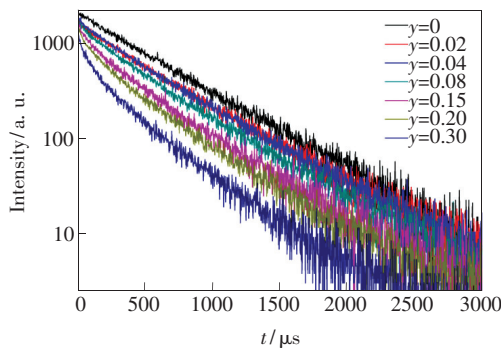


图 9 荧光粉 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 中 Tb³⁺ 离子的荧光衰减曲线

Fig. 9 Decay curves of Tb³⁺ ions in BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb³⁺, yEu³⁺ phosphors

为了更好地分析 Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子间的能量传递过程, 本文根据以下公式计算各样品中 Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子的能量传递效率 (η_T)^[2]:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{s0}}, \quad (7)$$

式中 τ_s 和 τ_{s0} 分别为掺杂和不掺杂 Eu³⁺ 离子时 Tb³⁺ 离子的荧光寿命。各样品的能量传递效率也列于表 1 中, 可以看到, 随着 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的提高, 能量传递效率逐渐升高。

表 1 BaGd_{1-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb, yEu 荧光粉的色坐标、荧光寿命以及能量传递效率

Tab. 1 Color coordinates, lifetime and energy transfer efficiency of BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb, yEu phosphors

y (Eu ³⁺)	色坐标(x, y)	荧光寿命/ μ s	η_T /%
0	0.343 5, 0.610 2	522	0
0.02	0.429 6, 0.537 6	487	6.7
0.04	0.485 1, 0.489 7	476	8.8
0.08	0.548 2, 0.435 8	416	20.3
0.15	0.597 5, 0.392 9	380	27.2
0.20	0.623 7, 0.367 8	348	33.3
0.30	0.646 7, 0.349 1	286	45.2

根据 Dexter 提出的电多极作用理论以及 Reissfeld 近似理论^[15-16], 样品的荧光寿命与离子掺杂浓度满足以下关系:

$$\frac{\tau_{s0}}{\tau_s} \propto C^{\alpha/3}, \quad (8)$$

式中, τ_s 和 τ_{s0} 的意义与公式(7)中相同; C 为 Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子的掺杂浓度之和; 常数 α 可取 6, 8, 10, 分别对应于电偶极间相互作用、电偶极-电四极相互作用以及电四极间相互作用。图 10 为 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉的 τ_{s0}/τ_s 与 $C^{\alpha/3}$ 的关系图。从图中可以看出, 当 $\alpha = 6$ 时

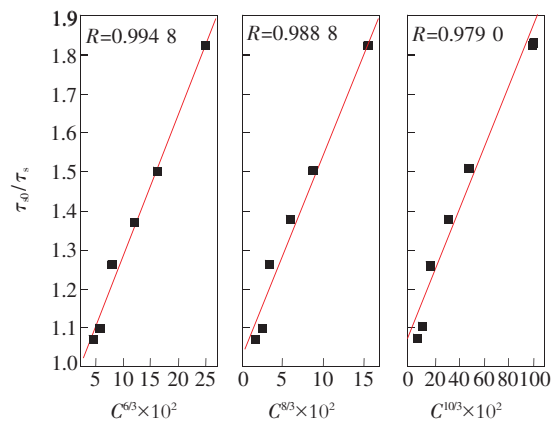


图 10 BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉的 τ_{s0}/τ_s 与 $C^{\alpha/3}$ 的关系图

Fig. 10 Relations between τ_{s0}/τ_s and $C^{\alpha/3}$ in BaGd_{1.8-x}(MoO₄)₄: 0.2Tb³⁺, yEu³⁺ phosphors

τ_{s0}/τ_s 与 $C^{\alpha/3}$ 的线性关系最佳。因此,在 BaGd₂-(MoO₄)₄: Tb³⁺, Eu³⁺ 体系中, Tb³⁺ 与 Eu³⁺ 离子间的能量传递机制为电偶极间相互作用。

4 结 论

本文利用高温固相法制备了一系列 BaGd_{2-x}-(MoO₄)₄: xTb³⁺ 与 BaGd_{2-x-y}-(MoO₄)₄: xTb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉,并对其发光特性、浓度猝灭机理、能量传递效应以及色参数进行了分析。研究结果显示:在紫外光激发下, BaGd_{2-x}-(MoO₄)₄: xTb³⁺ 荧光粉的主发射峰位于 550 nm 处,样品发光颜色呈绿色。当掺入 Eu³⁺ 离子后, BaGd_{2-x-y}-(MoO₄)₄: xTb³⁺, yEu³⁺ 荧光粉的两个主发射峰位于 550

nm 与 615 nm 处,分别为 Tb³⁺ 离子与 Eu³⁺ 离子的特征发射。由于 Tb³⁺ → Eu³⁺ 离子间的能量传递效应, Tb³⁺ 离子的发射强度随着 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的升高逐渐降低,而 Eu³⁺ 离子的发射强度逐渐增大。此时,样品发光颜色逐渐从绿色经黄色、橙色过渡到红色。 BaGd_{2-x}-(MoO₄)₄: xTb³⁺ 中 Tb³⁺ 离子的荧光衰减曲线符合单指数衰减模型,而 BaGd_{2-x-y}-(MoO₄)₄: xTb³⁺, yEu³⁺ 中 Tb³⁺ 离子的荧光衰减曲线则符合双指数衰减模型。随着 Eu³⁺ 离子掺杂浓度的提高, Tb³⁺ 离子的荧光寿命逐渐缩短,而两种离子间能量传递效率逐渐升高,能量传递机制为电偶极间相互作用。

参 考 文 献:

- [1] QIN D, TANG W J. Efficient energy transfer and tunable emission in NaLa(MoO₄)(WO₄): Tb³⁺/Eu³⁺ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(1): 1538-1544.
- [2] XIONG J H, MENG Q Y, SUN W J. Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb³⁺ to Eu³⁺ in CaMoO₄: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2016, 34(3): 251-258.
- [3] 何晓燕, 张涛, 王静, 等. CaWO₄: Eu³⁺, Tb³⁺ 白色荧光粉的制备及其发光性能 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(8): 118-120.
HE X Y, ZHANG T, WANG J, et al.. Preparation of CaWO₄: Eu³⁺, Tb³⁺ white phosphor and its luminescent property [J]. *New Chem. Mater.*, 2017, 45(8): 118-120. (in Chinese)
- [4] 丁益, 方辉. 钼酸盐的制备及在催化中的应用 [J]. *化学通报*, 2014, 77(4): 302-305.
DING Y, FANG H. Preparation and catalytic applications of molybdates [J]. *Chemistry*, 2014, 77(4): 302-305. (in Chinese)
- [5] BALAKIREVA T P, BRISKINA C M, VAKULYUK V V, et al.. Luminescence and stimulated emission from BaGd_{2-x}Nd_x-(MoO₄)₄ single crystals [J]. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1981, 11(3): 398-400.
- [6] ZHAO D, LIN Z B, ZHANG L Z, et al.. Growth and spectroscopic characterizations of Nd³⁺-doped BaGd₂(MoO₄)₄ crystal [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40(4): 1018-1021.
- [7] ZHU H M, CHEN Y J, LIN Y F, et al.. Growth, spectral properties, and laser demonstration of Yb³⁺: BaGd₂(MoO₄)₄ cleavage crystal [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101(6): 063109-1-8.
- [8] GUO C F, YANG H K, FU Z L, et al.. A potential red-emitting phosphor BaGd₂(MoO₄)₄: Eu³⁺ for near-UV white LED [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92(8): 1713-1718.
- [9] DENG Y M, YI S P, WANG Y H, et al.. Synthesis and photoluminescence characteristics of Ln³⁺ (Ln = Sm, Er and Dy)-doped BaGd₂(MoO₄)₄ phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2014, 36(8): 1378-1383.
- [10] SUN J Y, LAN Y J, XIA Z G, et al.. Sol-gel synthesis and green upconversion luminescence in BaGd₂(MoO₄)₄: Yb³⁺, Er³⁺ phosphors [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33(3): 576-581.
- [11] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Phys. Lett. A*, 1968, 28(6): 444-445.
- [12] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [13] SONG M J, ZHANG Y, ZHANG NN, et al.. Up-conversion properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ phosphors [J]. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2018, 37(2): 210-218.
- [14] 胡莲莲, 艾尔肯·斯地克, 万英, 等. Dy³⁺、Tm³⁺ 共掺杂 Ca₂MgSi₂O₇ 的发光特性 [J]. *发光学报*, 2018, 39(7):

948-954.

HU L L, AIERKEN S, WAN Y, *et al.*. Luminescent properties of Dy^{3+} , Tm^{3+} co-doped $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2018, 39(7):948-954. (in Chinese)

[15] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(5):836-850.

[16] REISFELD R, LIEBLICH-SOFFER N. Energy transfer from UO_2^{2+} to Sm^{3+} in phosphate glass [J]. *J. Solid State Chem.*, 1979, 28(3):391-395.



赵旺(1982 -),男,河北石家庄人,博士,副教授,2009年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料与器件的研究。

E-mail: wzhao@hnnu.edu.cn