2023年4月

文章编号: 1000-7032(2023)04-0598-09

# Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>反热猝灭荧光粉制备及其发光性能

叶 博,李贵花,王荣荣,蔡格梅\*

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:**采用高温固相法制备了一系列新型 $Na_3Se_{2(1-x)}(BO_3)_3$ : $xTb^3$ \*荧光粉,通过X射线衍射(XRD)、扫描电子 显微镜(SEM)、光致发光光谱(PL)、真空紫外荧光光谱(VUV)、高温荧光光谱和荧光衰减寿命等表征手段对其 结构、形貌、成分、发光性能进行了系统研究。结果表明,在242 nm紫外光激发下,Na<sub>3</sub>Sc<sub>2(1-x)</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:xTb<sup>3+</sup>荧光 粉发出主峰位于553 nm的明亮绿光, 当掺杂浓度 x = 0.025 时, 发光强度达到最大。真空紫外荧光光谱显示这 些荧光粉也可以被187 nm的深紫外光有效激发。在环境温度上升过程中,Na<sub>3</sub>Sc<sub>1,95</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:0.025Tb<sup>3+</sup>表现出了 反热猝灭行为; 当温度达到 473 K时, 样品的发光强度达到最高, 为室温(298 K)时的 109.3%。该类新型绿色 荧光粉的强发射、高热稳定性等特点预示了其在照明和显示领域的应用潜力。

关键词: 荧光粉; Tb3+掺杂; 反热猝灭; 照明与显示

中图分类号: 0482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220342

## Preparation and Luminescence Properties for Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> Phosphors with Anti-thermal-quenching Phenomenon

YE Bo, LI Guihua, WANG Rongrong, CAI Gemei\*

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China) \* Corresponding Author, E-mail: caigemei@csu.edu.cn

Abstract: A series of Na<sub>3</sub>Sc<sub>2(1-x)</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: xTb<sup>3+</sup> phosphors were prepared by high-temperature solid-state method. We investigated the crystal structure, surface morphology, elemental composition, and luminescence properties through X-Ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), photoluminescence(PL) spectrum, vacuum ultra violet(VUV) fluorescence spectrum, high temperature fluorescence spectrum and fluorescence decay lifetime. The results indicate that the Na<sub>3</sub>Sc<sub>2(1-x)</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:xTb<sup>3+</sup> phosphors can emit bright green light(~553 nm) under 242 nm UV excitation. The PL intensity of  $Na_3Sc_{2(1-x)}(BO_3)_3$ :  $xTb^{3+}$  reaches the maximum when x=0.025. Vacuum UV fluorescence spectra show that these phosphors could be also excited by 187 nm deep ultraviolet light. And when the ambient temperature starts to rise from room temperature, the Na<sub>3</sub>Sc<sub>1,95</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 0. 025Tb<sup>3+</sup> exhibits an anti-thermalquenching phenomenon. When the temperature reaches 473 K, the luminescence intensity of the sample reached the highest, 109.3% of that at room temperature (298 K). The strong emission and high thermal stability of these new green phosphors indicate the certain potential application in lighting and display fields.

**Key words:** phosphor; Tb<sup>3+</sup> doped; anti-thermal-quenching; lighting and display

#### 1 引 言

荧光灯(Flourescent lamp)是一种性能优良的

照明器件,其具有高效率、长寿命等优点。传统的 荧光灯的工作原理是将稀有气体和汞蒸气混合通 电产生的紫外辐射通过荧光粉转换为白光[1-2],当 灯管通电时, 汞原子被电子轰击产生辐射, 其中主 要是波长为254 nm的紫外线[3-4]。因此,作为荧光 灯原料的荧光粉需要在254 nm 左右的近紫外区 拥有较强的吸收峰。等离子显示面板(PDP)在高 清分辨率显示市场上占有重要份额。一般来说, 用于PDP显示的荧光粉要满足特定的激发波长 (147 nm, 172 nm), 所以候选的荧光粉比较少。考 虑到人眼对绿光的敏感度极高,可以通过引入绿 色荧光粉来提高装置的整体亮度[5-6]。在照明和显 示等领域中,器件的高密度功率会引起荧光材料 的环境温度上升,造成发光强度的损失[7-8]。一般 来说,当达到工作温度 150~200 ℃(423~473 K) 时,很多荧光材料的发光强度会降低到初始条件 (室温)的60%~70%左右,即发生了热猝灭现象<sup>[9]</sup>。 热猝灭是现阶段制约荧光粉发光性能的一个重要 因素[8]。

稀土元素因其多样的能级跃迁方式可以产生 不同特性的发光谱线。其中Tb3+离子由于外层电 子的屏蔽作用,其发光受环境影响较小,主要表现 为 5D<sub>4</sub>-7F<sub>5</sub>(~545 nm)的特征发射[10-12],被视为一种 有着重要应用价值的绿光激活剂。硼酸盐由于其 独特的晶体结构,具有物理化学性质稳定、紫外光 吸收高、合成温度低等优点,被认为是一种优秀的 荧光粉基质[13-14]。目前已经有很多发光优良的硼 酸盐基质荧光粉被研究出来[15-18],已有研究尝试用 Tb3+掺杂的硼酸盐 来替代传统的 Zn2SiO4: Mn2+荧 光粉并取得了较高的亮度[19]。与目前的商业 Mn2+ 激活绿色荧光粉相比, Tb3+掺杂的硼酸盐荧光粉 具有热稳定性高、反应逸出的气体少,且对等离子 操作面板中常用的等离子具有化学惰性、不会与 之发生反应,不会污染场发射显示器中的电子发 射器等优点[16]。

文献调研发现,在Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(以下简称NS-BO)硼酸盐化合物中,Sc原子与O原子组成ScO<sub>6</sub>八面体,两个ScO<sub>6</sub>八面体共用3个O原子组成Sc<sub>2</sub>O<sub>9</sub>基团,Sc<sub>2</sub>O<sub>9</sub>基团通过与BO<sub>3</sub>三角形共享顶点相互连接形成三维网状结构<sup>[20]</sup>。这种稳定的网状三维结构有望作为高热稳定性荧光粉的基质材料。

本工作通过高温固相法制备系列梯度浓度的  $Na_3Sc_{2(1-x)}(BO_3)_3:xTb^{3+}$ (以下简称  $NSBO:xTb^{3+}$ ) 炭 光粉,系统研究了其物相组成、发光光谱、热稳定性以及荧光寿命。结果表明, $NSBO:xTb^{3+}$ 在测试温度范围内具有反热猝灭现象,在环境温度 573

K时发光强度反而达到了最高,为室温(298 K)下发光强度的109.3%。另外,真空紫外荧光光谱显示该荧光粉在150~200 nm的深紫外区有着较强的吸收带。目前的研究表明NSBO: xTb³+可能是一种优良的绿光发射荧光粉材料,在荧光灯、PDP等照明和显示领域有着潜在的应用价值。

### 2 实 验

#### 2.1 样品制备

按照化学计量比准确称取碳酸钠( $Na_2CO_3$ ,分析纯)、氧化钪( $Sc_2O_3$ ,99.9%)、硼酸( $H_3BO_3$ ,分析纯)、氧化铽( $Tb_4O_7$ ,99.99%),放入玛瑙研钵中研磨 20 min 左右;放入铂金坩埚中,在马弗炉中650°C下保温 12 h;之后再取出研磨 15 min 左右,最后放入铂金坩埚中,用马弗炉在 900°C下保温 5 h;将最终产物取出研磨 5 min 得到颗粒均匀的粉末样品。

#### 2.2 样品表征

XRD表征物相所用仪器为日本理学X射线 衍射仪,型号为D/MAX-2500X,测试样品范围10°~ 90°,扫描速度为8(°)/min,辐射源为铜靶(Cu-Kα,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ),工作电压 40 kV,工作电流 250 mA。用于形貌和成分分析的 SEM 设备是德国蔡 司公司的 ZEISS Sigma 300, 在进行测试之前,对 样品表面喷上一层碳,以增强样品的导电性能,使 获得的图片更加准确清晰。研究常温和变温荧光 性能以及量子效率测试所用仪器为日立仪器有限 公司的F-7000 荧光分光光度计,变温所用的控温 原件为天津市东方科捷科技有限公司生产的高温 附件,与F-7000荧光分光光度计配套使用。真空 紫外激发光谱在北京市同步辐射装置(BFRS)中 的4B8试验站测试收集。荧光寿命所用仪器是英 国爱丁堡 FLS-920n,  $\lambda_{ex} = 246 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 553 \text{ nm}$ . 测量量子效率所用的稳态/瞬态荧光光谱仪型号 为英国爱丁堡FLS-1000。

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 NSBO的晶体结构

图 1(a)给出了 NSBO 从[110]晶向投影的晶体结构, NSBO 为三方晶系, 空间群为 R-3ch, [Sc<sub>2</sub>O<sub>9</sub>] 基团通过[BO<sub>3</sub>]共享 O 原子形成三维骨架, Na 原子位于三维网格的空位中<sup>[20]</sup>。如图 1(b) 所示, 结构框架内的 Sc<sub>2</sub>O<sub>9</sub>多面体被 BO<sub>3</sub>平面连接, 其中 BO<sub>3</sub>基团中 O—B—O 角接近 120°, 表明 NSBO 晶体有

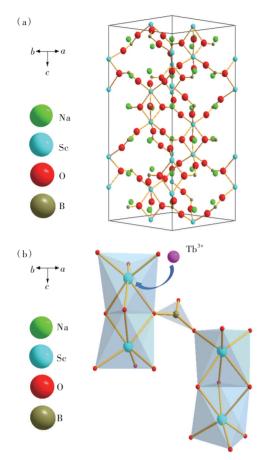


图 1 (a) NSBO 的晶体结构;(b) [Sc<sub>2</sub>O<sub>9</sub>]和[BO<sub>3</sub>]基团。
Fig.1 (a) Crystal structure of NSBO. (b) The [Sc<sub>2</sub>O<sub>9</sub>] and [BO<sub>3</sub>] group.

着稳定的晶格结构和较高的结构刚性,有利于产生优异的光热稳定性。此外,三维网格中Na\*、Sc³\*的多个不对称阳离子格位给稀土离子的取代提供了多样的选择,从而使稀土离子掺杂荧光粉的性能有了极大的灵活调控空间。在氧化物或磷酸盐中Tb通常与氧形成六配位,NSBO晶体结构中Sc也处于六配位晶格环境,相同配位数之间的取代更有利于实现,因而本实验中Tb³\*被设计取代Sc³\*晶格位置,如图1(b)所示。

#### 3.2 XRD分析

为了分析合成样品的物相组成,首先对系列粉末样品进行了XRD测试。如图 2(a) 所示,几乎所有衍射峰都可以与 NSBO (ICSD #245063)<sup>[20]</sup>相匹配,这表明  $Tb^{3+}$ 离子成功进入了 NSBO 氧化物基质中,取代  $Sc^{3+}$ 离子后对 NSBO 的晶体结构没有产生明显影响。但是值得注意的是,在衍射角  $2\theta=20^{\circ}$ ,31°处会出现一个微量的杂相,初步鉴定为  $Na_6B_{13}O_{22.5}$ 。 文献调研发现通常硼酸钠被应用于晶体生长的助溶剂,微量的  $Na_6B_{13}O_{22.5}$ 相有可能

促进  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$  的结晶性;暂没有查询到有关  $Na_6B_{13}O_{22.5}$  掺杂  $Tb^{3+}$ 合成荧光粉的相关报道,推测  $Na_6B_{13}O_{22.5}$  对  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ :  $Tb^{3+}$ 的发光性能总体 规律没有影响。

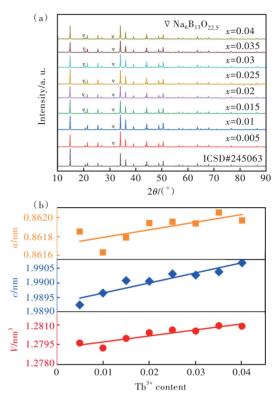


图 2 (a)NSBO: xTb<sup>3+</sup>荧光粉的 XRD 谱;(b)NSBO: xTb<sup>3+</sup>的 晶格常数随浓度 x 变化情况。

Fig. 2 (a) XRD patterns of NSBO: xTb<sup>3+</sup> phosphors. (b) Lattice parameters of NSBO: xTb<sup>3+</sup> phosphors versus x.

对该系列 XRD 数据用 Jade 软件进行指标化,可以计算得到不同掺杂浓度下 NSBO 的晶胞参数。分别对其中的a、b、V对浓度 x 作出的曲线进行线性拟合(图 2(b))。可以看到,随着浓度 x 的增大,a、b、V 的走势均为在波动中呈现总体上升趋势。这是由于 Tb<sup>3+</sup>(r = 0.092 nm) 半径大于 Sc<sup>3+</sup>(r = 0.075 nm),晶格中较小的 Sc<sup>3+</sup>被 Tb<sup>3+</sup>取代后,会导致晶格内部发生膨胀,使得晶胞参数变大。从晶体学的角度进行理论分析,NSBO 基质属于三方晶系<sup>[20]</sup>,其体积计算公式为:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c, \tag{1}$$

根据公式 (1), V与  $a^2$ 及 c呈现正相关, a 、c 的增大会使得晶胞体积 V增大, 这进一步证明稀土  $Tb^{3+}$ 离子成功掺入到了 NSBO 基质晶格中, 说明实验观察与理论计算吻合很好。

#### 3.3 形貌和成分分析

图 3 为 NSBO: 0. 025Tb<sup>3+</sup>荧光粉的 SEM 照片以及 EDS 图谱。从图中可以看出,制备的 NSBO: 0. 025Tb<sup>3+</sup>为不规则形状的微米量级尺寸的颗粒。 EDS 图谱表明该样品确为 Tb<sup>3+</sup>掺杂的硼酸盐,且元素面扫图也证明了 Na、Sc、O、Tb 元素均匀地分布于样品颗粒中,从而进一步证实 Tb<sup>3+</sup>离子已经成功掺入 NSBO 晶格中,成功地合成了理想的 NS-BO: Tb<sup>3+</sup>荧光粉。

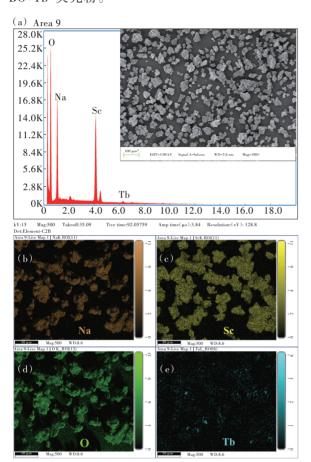


图 3 (a) NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>的 EDS 图谱, 插图为 SEM 形貌 照片; (b)~(e) NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>不同元素的面扫图。

Fig.3 (a) EDS spectrum, and the inset for the SEM morphology of NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup> (b) - (e) EDS element mapping of different elements in NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup> sample.

#### 3.4 光致发光光谱分析

为了研究 NSBO: xTb<sup>3+</sup>的发光特性,测试了 NSBO: xTb<sup>3+</sup>(x=0.005~0.04)在室温条件下的 PLE 和 PL光谱。图 4(a)的 PLE光谱表明,在 553 nm 的监测波长下,该荧光粉呈现了一个中心位于 242 nm左右的激发主峰,在 255 nm 附近存在一个 肩峰。主峰属于 Tb<sup>3+</sup>离子的 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 自旋容许

跃迁,而肩峰则属于其自旋禁阻跃迁[21-22]。图 4(b)是 NSBO: xTb³+荧光粉在 242 nm 紫外激发下的 PL光谱,在  $400\sim700$  nm 的范围内存在一系列 Tb³+离子的特征发射峰,分别为: 380 nm( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ )、418 nm( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ )、437 nm( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ )、460 nm ( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ )、500 nm( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ )、553 nm( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ )、584 nm( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ )和 624 nm( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ )。随着 Tb³+浓度的增加,发射峰积分强度呈现先上升后下降的趋势,在掺杂浓度 x=0. 025 时发光强度达到峰值。

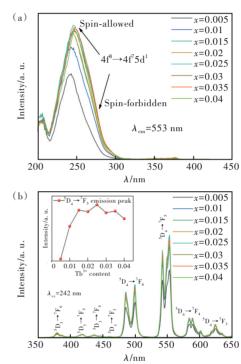


图 4 NSBO: xTb<sup>3+</sup>荧光粉的激发光谱(a)和发射光谱(b), 插图为 5D<sub>4</sub>-7F<sub>5</sub>发射峰积分强度与Tb<sup>3+</sup>浓度的关系。

Fig. 4 The PLE(a) and PL(b) spectra of NSBO: xTb<sup>3+</sup> phosphors, insert: integral intensity of  ${}^5D_4$ - ${}^7F_5$  emission peak as a function of x.

在 NSBO: xTb<sup>3+</sup>荧光粉中, $^5D_4 \rightarrow ^7F_f / ^5D_3 \rightarrow ^7F_f$ 的 发射峰积分强度比值随着 Tb<sup>3+</sup>浓度的增加而呈现了整体上升的趋势,如图 5(a)所示。这是由于 Tb<sup>3+</sup>离子之间发生了交叉弛豫现象[ $^{23\cdot 24}$ ]。由于 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  和 $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ 的能级差在数值上比较接近,一部分 Tb<sup>3+</sup>发生  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$  弛豫所释放的能量会使得另一部分 Tb<sup>3+</sup>发生  $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$  跃迁,从而导致 Tb<sup>3+</sup>离子的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_f$  发射逐渐增加,而  $^5D_3 \rightarrow ^7F_f$  发射减少。根据图 5(b) 所示的色度坐标图,分析可知 NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>在 242 nm 激发下的色度坐标为(0.313 2,0.554 5),光色处于绿色区域。插图为该样品在

暗箱中254 nm 紫外激发下的发光照片,表明该绿色荧光粉的亮度极高。

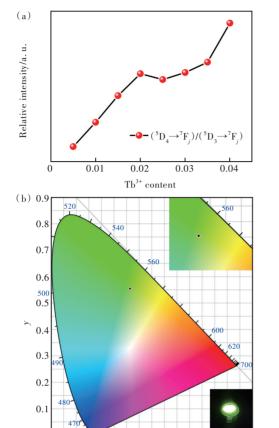


图 5 (a) $^5D_4$ → $^7F_5$ 与 $^5D_3$ → $^7F_5$ 的发射峰积分强度比值随 Tb $^{3+}$ 浓度的变化;(b) $^2$ 42 nm 激发下,NSBO: $^3$ 0.025Tb $^{3+}$ 的 色坐标图,右下角插图为在 $^2$ 54 nm 紫外光照射下的 荧光粉照片。

0.3 0.4 0.5 0.6

Fig.5 (a) Variation of ratio of  $({}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j)$  to  $({}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j)$  with  $Tb^{3+}$  content. (b) CIE chromatic coordination diagram of NSBO:  $0.025Tb^{3+}$  under 242 nm excitation, and bottom right inset is the photo of NSBO:  $0.025Tb^{3+}$  phosphor under 254 nm excitation.

#### 3.5 真空紫外激发光谱分析

为了进一步研究样品在真空紫外激发下的发光性能,实验测试得到了代表性 NSBO: 0. 025Tb<sup>3+</sup>在 11~290 K范围内 5个不同温度的真空紫外荧光光谱。图 6(a)给出了温度为 50 K时荧光粉 NSBO: 0. 025Tb<sup>3+</sup>在 542 nm 监测下的激发光谱。该激发谱主要由两部分组成,除了在 3. 4节常温光致发光光谱中已经阐述的 200~300 nm 激发带以外,在真空紫外区 150~200 nm 波段也出现了强烈的吸收带,这部分是由于基质中 O<sup>2-</sup>的电子转移到了 Tb<sup>3+</sup>的 4f-Sd 跃迁

以及硼酸盐基质的吸收而形成[26-27]。

在等离子显示面板(PDP)中,激发源采用的是稀有气体电离产生的147~190 nm的紫外光,要求PDP所用的荧光粉应在该波段具有较强的吸收<sup>[28]</sup>。由图6(a)可以看出,荧光粉NSBO:0.025Tb<sup>3+</sup>在150~200 nm波段的吸收带与PDP等离子体的发射谱有很宽的重叠区。图6(b)是温度50 K时NSBO:0.025Tb<sup>3+</sup>在真空紫外激发下的PL谱。很明显,该样品在187 nm紫外激发下表现出了较强的绿光发射,表明该类荧光粉在PDP显示领域的应用潜力。

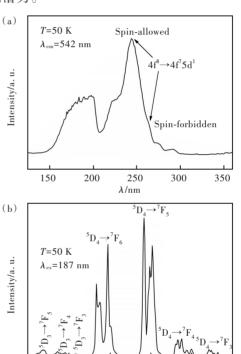


图 6 (a) NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>在 50 K 时的真空紫外激发光谱;(b) NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>在 50 K 时的真空紫外发射光谱。

550

500

Fig. 6 (a) Vacuum UV excitation spectrum of NSBO:  $0.025 \text{Tb}^{3+}$  at 50 K. (b) Vacuum UV emission spectrum of NSBO:  $0.025 \text{Tb}^{3+}$  at 50 K.

图 7(a)是荧光粉 NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>在不同温度下的真空紫外发射光谱。可以看出,随着温度升高,该荧光粉发射峰的劈裂程度开始减小,其中最强的两个发射峰 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 左右两个劈裂子峰的强度逐渐接近。对 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 发射峰的两个峰值在 484 nm、498 nm左右的子峰以及 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发射峰的两个峰值在 542 nm、553 nm左右的子峰的峰值强度进行比较,得到图 7(b)。可以看到,随着温度逐渐接近室温,两个发射峰的子峰强度

之比逐渐接近  $1, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  发射峰的 542 nm 和 553 nm 子峰的相对强度大小甚至发生了逆转。推测可能是较低范围内的温度会影响  $Tb^{3+}$ 内部电子的跃迁行为导致了这一现象的产生,具体原因有待研究。

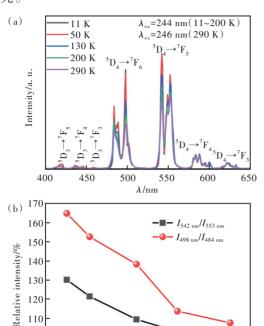


图 7 (a) NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>在不同温度下的真空紫外发射 光谱; (b)  $^5$ D<sub>4</sub>→ $^7$ F<sub>6</sub>和  $^5$ D<sub>4</sub>→ $^7$ F<sub>5</sub>发射峰子峰的比值随 温度变化的趋势。

150

200

250

100

50

Fig.7 (a) Vacuum UV excitation spectra of NSBO:  $0.025 \, \text{Tb}^{3+}$  at 50 K. (b) The ratio of the two sub-peaks of  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  and  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  emission peak as a function of temperatures.

#### 3.6 荧光寿命分析

100

90

荧光寿命反映的是荧光粉被激发后撤去激发源发射强度随时间推移而发生衰减的趋势,是荧光粉性能的一个重要指标。图 8显示了荧光粉 NSBO: 0.025Tb³+在 246 nm 紫外线激发下,监测 Tb³+离子在 553 nm( ${}^5$ D<sub>4</sub> $\rightarrow {}^7$ F<sub>5</sub>跃迁)发射时荧光衰减的曲线。对于单激活剂的衰减曲线,一般可以用单指数函数进行拟合[ ${}^{29}$ ]:

$$I(t) = I_0 \exp(\frac{-t}{\tau}) + A,$$
 (2)

其中, $I_t$ 和 $I_0$ 分别是在t时刻和初始时刻的发光强度,A代表的是拟合常数, $\tau$ 代表的是荧光寿命。本工作拟合得到荧光粉 NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>的荧光寿命约为 2.41 ms,低于报道的 PDP 用荧光粉

 $X_2$ - $Y_{1.9}$ Tb<sub>0.1</sub>SiO<sub>5</sub>的荧光寿命 3.1 ms<sup>[30]</sup>。更低的荧光寿命可以减少图像的重叠<sup>[31]</sup>。

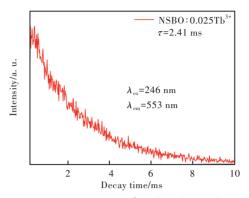


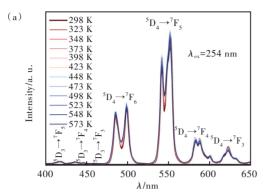
图 8 NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>的荧光衰减寿命 Fig.8 Decay curve for NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>

#### 3.7 NSBO: 0.025Tb3+荧光粉的热稳定性

照明器件工作期间,随着光线持续的热辐射,会 造成整个装置内部温度出现明显的上升,存在热猝 灭效应的荧光转换材料的发光强度是随着温度的升 高而下降的,从而会影响照明器件的发光性能<sup>[9]</sup>。反 猝灭荧光粉因其稳定的高温性在照明器件的应用中 备受青睐[32]。为了进一步研究本工作合成的荧光粉 在高温下的发光行为,我们测试了NSBO:0.025Tb3+ 荧光粉在298~573 K不同温度下的PL光谱。如图 9(a) 所示,代表性荧光粉 NSBO: 0. 025Tb3+表现出了 明显的反热猝灭现象(发光强度随温度升高不降反 升)。对其各个温度的 $^{5}D_{4} \rightarrow ^{7}F_{5}$ 发射峰进行积分,得 到如图 9(b)的变化趋势。由图中可以看出,NSBO: 0.025Tb3+具有很强的热稳定性,在423K时发光强 度达到了室温的108.1%;在473 K时达到了室温的 109.3%:到573 K时, 荧光粉的发光强度依然还有室 温的100.9%,热稳定性远高于传统的照明与显示用 的商用荧光粉 LaPO: Tb3+,Ce3+[33]。通常,反猝灭现象 的机理可以用热扰动理论来解释[34-35]。Tb3+的4f5d组 态可以分为两类不同的自旋态,光谱支项分别表示 为°D<sub>1</sub>和 <sup>7</sup>D<sub>1</sub>, Tb<sup>3+</sup>的基态为 <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, 当 Tb<sup>3+</sup>受到激发时, <sup>7</sup>F<sub>6</sub> 到°D<sub>1</sub>和 <sup>7</sup>D<sub>1</sub>的跃迁分别属于自旋容许跃迁和自旋禁 阻跃迁[36];温度升高时,在高于°D,和7D,的位置会形 成振动能级,这些振动能级接近电荷迁移态(CTS) 时,°D,和°D,的电子也会进入振动状态,从而有概率 通过热扰动进入CTS。该条件下进入CTS的电子可 以直接弛豫到5D4和5D3能级,这种弛豫方式减少了 电子发生非辐射跃迁的概率,减少了非辐射损失,进 而提高了Tb3+的发光强度。而本工作表明,合成的系 列绿色荧光粉具有优异的热稳定性,可用于温度高

004

达550 K的工作环境。



发

光

学

报

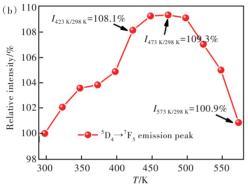


图 9 (a) NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>在 298~573 K 范围内的高温炭 光光谱;(b)不同温度下的相对积分强度变化。

Fig.9 (a) High temperature PL spectra of NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup> phosphorrange from 298 K to 573 K. (b) Integrated PL intensity *versus* temperatures.

#### 3.8 NSBO: 0.025Tb3+荧光粉的量子效率

本工作收集了在 246 nm 激发下,350~650 nm 波段的 NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>的光谱数据,并且根据以下公式计算了 NSBO: 0.025Tb<sup>3+</sup>的内量子效率<sup>[37]</sup>:

$$\eta_{\rm QE} = \frac{\int L_{\rm S}}{\int E_{\rm R} - \int E_{\rm S}},\tag{3}$$

其中, $\eta_{QE}$ 为待测样品的内量子效率, $\int L_s$ 表示样品发射光谱的积分强度, $\int E_s$ 和 $\int E_R$ 分别代表在积分球中被测样品和标样的激发光谱的积分强度。根据测得的标准样品和待测样品的光谱,可以计算得到 NSBO: 0.025Tb³+的内量子效率为50.0%。

#### 4 结 论

本工作通过高温固相法制备了 Na<sub>3</sub>Sc<sub>2(1-x)</sub>-(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: xTb<sup>3</sup> (x=0.005~0.4) (NSBO: xTb<sup>3+</sup>) 荧光 粉,并对其结构和发光性能进行了研究。在242 nm激发下,NSBO:xTb3+荧光粉发出明亮的绿光, 其最强发射峰位于553 nm, 当掺杂浓度为x= 0.025 时发生浓度猝灭。真空紫外激发发光研究 表明,该系列荧光粉在150~200 nm波段有宽带吸 收,在187 nm激发下呈现发射较强的绿光发射。 荧光寿命测试显示代表性 NSBO: 0. 025Tb3+样品 的荧光寿命为2.41 ms。高温荧光光谱表明该荧 光粉具有明显的反热猝灭效应,423 K时发光强 度达到室温(298 K)的108.1%,473 K达到 109.3%,到573 K时仍有室温的100.9%。此外, NSBO: 0.025Tb3+的内量子效率达到了50.0%。目 前的研究表明,Tb3+激活的NSBO绿色荧光粉在荧 光灯、PDP等照明和显示领域具有一定的潜在应 用价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: http://cjl. lightpublishing. cn/thesisDetails#10. 37188/ CJL. 20220342.

#### 参考文献:

- [ 1 ] KUO T W, CHEN T M. A green-emitting phosphor Sr<sub>3</sub>La(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> with efficient energy transfer for fluorescent lamp [J]. J. Electrochem. Soc., 2010, 157(6): J216-J220.
- [ 2 ] SRIVASTAVA A M, SOMMERER T J. Fluorescent lamp phosphors [J]. Electrochem. Soc. Interface, 1998, 7(2): 28-31
- [3] SRIVASTAVA AM, RONDA CR. Phosphors [J]. Electrochem. Soc. Interface, 2003, 12(2): 48-51.
- [ 4 ] KITSINELIS S, DEVONSHIRE R, STONE D A, et al. Medium pressure mercury discharge for use as an intense white light source [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, 38(17): 3208-3216.
- [ 5 ] RAO R P. Tb<sup>3+</sup> activated green phosphors for plasma display panel applications [J]. J. Electrochem. Soc., 2003, 150 (8): H165-H171.
- [ 6 ] KOKATE R, NAIR G B, DHOBLE S J, et al. UV and VUV induced luminescence in Tb<sup>3+</sup> doped Ca<sub>3</sub>La<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> phosphors for PDP applications [J]. Optik, 2021, 241: 166633.

- [7] LIU M M, WAN Q, WANG H M. Suppression of temperature quenching in perovskite nanocrystals for efficient and thermally stable light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2021, 15(5): 379-385.
- [8] LIN Y C, BETTINELLI M, KARLSSON M. Unraveling the mechanisms of thermal quenching of luminescence in Ce<sup>3+</sup>-doped garnet phosphors [J]. Chem. Mater., 2019, 31(11): 3851-3862.
- [9] 张曦月, 张乐, 孙炳恒, 等. 高功率密度激发荧光材料的反常热猝灭效应 [J]. 发光学报, 2021, 42(10): 1458-1481.
  - ZHANG X Y, ZHANG L, SUN B H, et al. Abnormal thermal quenching effect of high power density excited fluorescent materials [J]. Chin. J. Lumin., 2021, 42(10): 1458-1481. (in Chinese)
- [ 10 ] XIA M L, ZHAO W R, ZHONG J Y, et al. Tunable luminescence of blue-green emitting NaBaBO<sub>3</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphors for near-UV light emitting diodes [J]. J. Lumin., 2020, 220: 116957-1-6.
- [11] 刘坚, 王无敌, 宋青松, 等. Tb³\*离子掺杂 CaF<sub>2</sub>晶体的生长和发光性能 [J]. 发光学报, 2022, 43(11): 1750-1757. LIU J, WANG W D, SONG Q S, et al. Growth and luminescence properties of Tb³+ ions doped CaF<sub>2</sub> crystals [J]. Chin. J. Lumin., 2022, 43(11): 1750-1757. (in Chinese)
- [ 12 ] MA P C, YUAN B, SHENG Y, et al. Tunable emission, thermal stability and energy-transfer properties of SrAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> phosphors for w-LEDs [J]. J. Alloys Compd., 2017, 714: 627-635.
- [ 13 ] FAWAD U, KIM H J, KHAN S N, et al. The synthesis and luminescence of Tb<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>doped Li<sub>6</sub>LuGd(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> borate phosphors [J]. Sci. Adv. Mater., 2015, 7(12): 2528-2535.
- [ 14 ] WU L W, ZHANG F X, WU L, et al. Structure refinement and one-center luminescence of Eu<sup>3+</sup> activated ZnBi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under UV excitation [J]. J. Alloys Compd., 2015, 648: 500-506.
- [ 15 ] LI Y P, ZHANG J H, ZHANG X, et al. Luminescent properties in relation to controllable phase and morphology of Lu-BO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nano/microcrystals synthesized by hydrothermal approach [J]. Chem. Mater., 2009, 21(3): 468-475.
- [ 16 ] WANG L, SHI L, LIAO N, et al. Photoluminescence properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> and YBO<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> green phosphors synthesized by hydrothermal method [J]. Mater. Chem. Phys., 2010, 119(3): 490-494.
- [ 17 ] VIJAYAKUMAR R, DEVAKUMAR B, HUANG X Y, et al. Energy transfer induced color-tunable emissions from  $Ba_2Gd_5B_5O_{17}\colon Ce^{3*}/Tb^{3+} \text{ borate phosphors for white LEDs [J]. } \textit{J. Lumin.} \text{ , 2021, 229: } 117685\text{-}1\text{-}8.$
- [ 18 ] ZHANG Y, ZHANG X J, ZHANG H R, et al. Enhanced absorption of Sr<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphor with energy transfer for UV-pumped white LEDs [J]. J. Alloys Compd., 2019, 789: 215-220.
- [ 19 ] WU C F, WANG Y H, JIE W. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of  $LnPO_4$ : Tb(Ln=La, Gd) phosphors under VUV excitation [J]. J. Alloys Compd., 2007, 436(1-2): 383-386.
- [ 20 ] ZHANG Y, YE N, KESZLER D A. Na<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [J]. Acta Cryst. E, 2006, 62(12); i266-i268.
- [21] 李其华, 刘利民, 曾立华, 等.  $Ca_3La(BO_3)_3$ :  $Tb^{3+}$ 的合成与发光性质 [J]. 发光学报, 2006, 27(2): 183-186. LIQH, LIULM, ZENGLH, et al. Synthesis and luminescent properties of  $Ca_3La(BO_3)_3$ :  $Tb^{3+}$  phosphor [J]. Chin. J. Lumin., 2006, 27(2): 183-186. (in Chinese)
- [ 22 ] WEN D W, FENG JJ, LI JH, et al. K<sub>2</sub>Ln(PO<sub>4</sub>)(WO<sub>4</sub>):Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>(Ln=Y, Gd and Lu) phosphors: highly efficient pure red and tuneable emission for white light-emitting diodes [J]. J. Mater. Chem. C, 2015, 3(9): 2107-2114.
- [23] JI Y M, JIANG D Y, SHI J L. Preparation and spectroscopic properties of La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Tb [J]. *Mater. Lett.*, 2005, 59(8-9): 868-871.
- [24] SILVA A ADA, CEBIM M A, DAVOLOS M R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Tb<sup>3+</sup> phosphor [J]. J. Lumin., 2008, 128(7): 1165-1168.
- [25] KIM K, MOON Y M, CHOI S, et al. Luminescent properties of a novel green-emitting gallium borate phosphor under vacuum ultraviolet excitation [J]. Mater. Lett., 2008, 62(24): 3925-3927.
- [ 26 ] YOU H P, HONG G Y, ZENG X Q, et al. VUV excitation properties of LnAl<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Re(Ln=Y, Gd; Re=Eu, Tb) [J]. J. Phys. Chem. Solids, 2000, 61(12): 1985-1988.
- [27] ZHAO L, WANG Y H, TAO Y. Visible quantum cutting through downconversion in GdBO<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, 15(3): B13-B16.
- [28] LIY, PANY, CHENHM, et al. VUV-UV luminescence of Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, and Dy<sup>3+</sup> doped GdOCl [J]. Opt. Mater., 2015, 50: 184-187.
- [29] JI C Y, HUANG T H, HUANG Z, et al. High thermal stability and colour saturation red-emitting Ba<sub>2</sub>AGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>3+</sup>(A =

- Mg, Zn) phosphors for WLEDs [J]. J. Lumin., 2019, 216: 116734-1-10.
- [30] ZHANG Z H, WANG Y H, HAO Y, et al. Synthesis and VUV photoluminescence of green-emitting  $X_2$ -Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphor for PDP application [J]. J. Alloys Compd., 2007, 433(1-2): L12-L14.
- [31] 洪广言. 稀土发光材料——基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

  HONG G Y. Fundamental and Application of Rare Earth Luminescent Materials [M]. Beijing: Science Press, 2011. (in Chinese)
- [ 32 ] ZHANG X G, ZHAO C, CAO S X, et al. A green-yellow phosphor Mg<sub>1.94-x</sub>Al<sub>3.96</sub>Si<sub>5.04</sub>O<sub>18</sub>: 0.06Ce<sup>3+</sup>, xTb<sup>3+</sup> with thermal anti-quenching property [J]. Optik, 2020, 217: 164809-1-10.
- [ 33 ] FU Y, HE X H, HU J P, et al. Comparison of superstar CsPbBr<sub>3</sub> and classical LaPO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> green-emitting nanophosphors [J]. Mater. Res. Express, 2019, 6(5): 055017.
- [ 34 ] WANG S H, XU Y Q, CHEN T, et al. A red phosphor LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> with zero-thermal-quenching and high quantum efficiency for LEDs [J]. Chem. Eng. J., 2021, 404: 125912.
- [35] LIU B, SHI C S, ZHANG Q L, et al. Temperature dependence of GdVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> luminescence [J]. J. Alloys Compd., 2002, 333(1-2); 215-218.
- [36] 张思远. 稀土离子的光谱学——光谱性质和光谱理论 [M]. 北京: 科学出版社, 2008. ZHANG S Y. Spectroscopy of Rare Earth Ions: Spectral Properties and Spectral Theroy [M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)
- [ 37 ] LIU C Y, XIA Z G, LIAN Z P, et al. Structure and luminescence properties of green-emitting NaBaScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphors for near-UV-pumped light emitting diodes [J]. J. Mater. Chem. C, 2013, 1(43): 7139-7147.



叶博(1996-),男,湖北武汉人,硕士研究生,2019年于中南大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。 E-mail: yb123hello@163.com



蔡格梅(1979-),女,湖南永州人,博士,教授,2008年于中国科学院物理研究所获得博士学位,主要从事无机材料的相图、相结构,光功能材料的预测、开发与改性,先进合金的高通量设计、制备与表征等研究。

E-mail: caigemei@csu. edu. cn