



$Ba_3Ce_{1-x}K(PO_4)_3F:xTb^{3+}$ 的发光性能及光谱调控

吴占超, 焦妍梅, 张雪, 刘杰, 相国涛, 马力, 王笑军

引用本文:

吴占超, 焦妍梅, 张雪, 等. $Ba_3Ce_{1-x}K(PO_4)_3F:xTb^{3+}$ 的发光性能及光谱调控[J]. *发光学报*, 2020, 41(10): 1241-1248.

WU Zhan-chao, JIAO Yan-mei, ZHANG Xue, et al. Luminescence Properties and Spectral Control of $Ba_3Ce_{1-x}K(PO_4)_3F:xTb^{3+}$ Phosphor[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(10): 1241-1248.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJL.20200176>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ce³⁺和 Tb³⁺掺杂钆-钡-硅酸盐闪烁玻璃的发光性能

Luminescence Properties of Ce³⁺ and Tb³⁺ Doped Gd-Ba-silicate Scintillating Glass

发光学报. 2017, 38(1): 37-44 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173801.0037>

Na₃GdSi₂O₇ : Tb³⁺荧光粉发光特性及Gd³⁺→Tb³⁺之间的能量传递

Luminescent Properties of Phosphor Na₃GdSi₂O₇ : Tb³⁺ and Gd³⁺→Tb³⁺ Energy Transfer

发光学报. 2013, 34(8): 970-975 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133408.0970>

新型绿色荧光粉BaLa₂ZnO₅ : Tb³⁺的合成与发光性质

Synthesis and Luminescence Properties of Novel Green Emitting Phosphor BaLa₂ZnO₅ : Tb³⁺

发光学报. 2014, 35(10): 1153-1157 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143510.1153>

Tb³⁺和Ce³⁺在Sr₇Zr(PO₄)₆基质中能量传递及发光特性研究

Luminescence Properties and Energy Transfer Between Ce³⁺ and Tb³⁺ in Sr₇Zr(PO₄)₆

发光学报. 2017, 38(4): 450-456 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173804.0450>

紫外激发Ba₂SiO₄Gd³⁺, Tb³⁺的发光性能

Luminescence Properties of Ba₂SiO₄Gd³⁺, Tb³⁺ Under UV Excitation

发光学报. 2016, 37(6): 644-649 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163706.0644>

文章编号: 1000-7032(2020)10-1241-08

Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ 的发光性能及光谱调控

吴占超^{1,2*}, 焦妍梅¹, 张 雪¹, 刘 杰^{1,2}, 相国涛^{2,3}, 马 力², 王笑军^{2*}

(1. 青岛科技大学 化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 美国佐治亚南方大学 物理系, 佐治亚 斯泰茨伯勒 30460; 3. 重庆邮电大学 理学院, 重庆 400065)

摘要: 采用高温固相法制备了 Ba_{3-2x}Ce_xK_x(PO₄)₃F 和 Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ 荧光粉, 通过 XRD、SEM(含 mapping 和 EDX)、光致激发和发射光谱对其结构、形貌、组成及发光性能进行了研究。实验结果表明, 在紫外光激发下, Ba₃CeK(PO₄)₃F 荧光粉发出明亮的蓝光, 而在 Ce³⁺、Tb³⁺ 共掺的 Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ 荧光粉中观察到有效的 Ce-Tb 能量传递, 并实现了发光颜色随着 Tb³⁺ 掺杂浓度的增加逐渐由蓝光转变为蓝绿光并最终转变为绿光的有效调控。当 Tb³⁺ 掺杂摩尔分数 $x=0.20$ 时, Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ 中 Tb³⁺ 的发光强度达到最大。

关键词: 荧光粉; Ce³⁺ 掺杂; Tb³⁺ 掺杂; 能量传递; 光谱调控

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20200176

Luminescence Properties and Spectral Control of Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ Phosphor

WU Zhan-chao^{1,2*}, JIAO Yan-mei¹, ZHANG Xue¹, LIU Jie^{1,2}, XIANG Guo-tao^{2,3}, MA Li², WANG Xiao-jun^{2*}

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Department of Physics, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA;

3. Department of Mathematics and Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wuzhan_chao@163.com; xwang@georgiasouthern.edu

Abstract: Ba_{3-2x}Ce_xK_x(PO₄)₃F and Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ phosphors were prepared by high temperature solid state method. Their structure, morphology, composition and photoluminescent properties were studied by XRD, SEM(including mapping and EDX), photoluminescence excitation and emission spectra. The results show that Ba₃CeK(PO₄)₃F phosphor emits bright blue light under the excitation of UV light, while the emission of Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ phosphor gradually changes from blue light to blue green light and finally to green light as the Tb³⁺ doping concentration increases. The Ce³⁺ ions can strongly sensitize the luminescence of Tb³⁺ ions under UV excitation through the efficient energy transfer process from Ce³⁺ to Tb³⁺ ions. The emission intensity of Tb³⁺ in Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ reaches the maximum when the mole concentration of Tb³⁺ is $x=0.20$.

Key words: phosphor; Ce³⁺ doped; Tb³⁺ doped; energy transfer; spectral control

收稿日期: 2020-06-25; 修订日期: 2020-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51472132)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51472132)

1 引 言

白光发光二极管(White light emitting diodes, WLED)具有高光效、寿命长、体积小、纯固体、节能环保等优点,被称为新一代照明光源^[1-3]。目前,商用 WLED 主要通过蓝光芯片激发 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉实现,由于光谱中缺少红光组分,导致其显色指数(Color rendering index, CRI)较低(CRI < 80)、色温(Correlated color temperature, CCT)较高(CCT > 4 500)、光品质较差,限制了其应用范围^[4-6]。紫外光芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉可以获得高显色指数、低色温的高品质白光,赢得了人们的广泛关注^[7-8]。因此,开发新型高效的三基色荧光粉在照明领域中具有重要的现实意义和应用价值。

Tb³⁺ 由于⁵D₄-⁷F₅ 电子跃迁,在 544 nm 处产生有效的光发射,因此它是一种常用的绿光发射激活剂^[9]。然而,Tb³⁺ 掺杂荧光粉的主要问题是自旋禁戒的 f-f 跃迁,吸收弱且缺乏宽的激发带,导致光致发光效率低。能量传递是改善吸收、提高光致发光效率的有效途径,并作为一种调控荧光粉发光颜色的方法,被广泛地应用在荧光粉中^[8,10-12]。具有自旋和轨道允许 f-d 跃迁的 Ce³⁺ 离子已被证实是 Tb³⁺ 离子有效的敏化剂^[13-14],并且产生了许多具有高发光效率的 Ce³⁺-Tb³⁺ 共掺杂荧光粉。Jiao 等^[15] 利用高温固相法得到了一系列 Ce³⁺/Tb³⁺ 掺杂的 Li₃Sc₂(PO₄)₃ 荧光粉。在 285 nm 激发下,Ce³⁺ → Tb³⁺ 的能量传递可以促使荧光粉中低浓度的 Tb³⁺ 产生很强的绿光发射。Zhang 等^[16] 制备了 NaBa₄(AlB₄O₉)₂Cl₃:Ce³⁺,Tb³⁺ 荧光粉,并通过调控 Ce³⁺/Tb³⁺ 的比例实现荧光粉发光颜色由蓝色到绿色的调控。Wang 等^[17] 研究了 Ca₂YHf₂Al₃O₁₂:Ce³⁺,Tb³⁺ 绿色荧光粉,结果表明,由于 Ce³⁺、Tb³⁺ 之间的能量传递大大增强了 Tb³⁺ 发光效率。Zhou 等^[18] 报道了一种明亮的绿色 CaYAlO₄:Tb³⁺,Ce³⁺ 荧光粉,研究了 Ce³⁺、Tb³⁺ 之间的能量传递及其在 3D 打印中的应用。此外,还有更多掺杂 Ce³⁺、Tb³⁺ 离子颜色可调控的荧光粉,如磷酸盐基质 K₂CaP₂O₇:Ce³⁺,Tb³⁺ 荧光粉^[19]、硼酸盐基质 Na₂Gd₂B₂O₇:Ce³⁺,Tb³⁺ 荧光粉^[20]、铝酸盐基质荧光粉 CaGdGaAl₂O₇:Ce³⁺,Tb³⁺^[6] 等。

磷灰石结构的荧光粉具有原料价格便宜、发

光效率高、热稳定性及化学稳定性好的优点,因此,磷灰石是一种重要的荧光粉基质材料^[21-22]。磷灰石结构晶体是一个大家族,Ba₅(PO₄)₃F 是其中一个重要成员。Ba₅(PO₄)₃F 属于六方晶系^[23-25],空间群为 P6₃/m(176),晶胞参数为 a = b = 1.015 nm, c = 0.773(3) nm, V = 0.690 4 nm³。

本文以 Ba₅(PO₄)₃F 为基质,通过 [Ce³⁺, K⁺] 取代 [Ba²⁺, Ba²⁺], 设计合成了一种新型 Ce³⁺ 掺杂的荧光粉 Ba₃CeK(PO₄)₃F, 并通过共掺 Tb³⁺, 制备了 Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ 荧光粉, 研究了 Ce³⁺ 与 Tb³⁺ 之间的能量传递。通过共掺 Tb³⁺, 实现了 Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ 荧光粉发光颜色的调控。

2 实 验

2.1 样品制备

通过高温固相法合成 Ba_{5-2x}Ce_xK_x(PO₄)₃F (x = 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00)、Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) 和 Ba_{4.70}Tb_{0.15}K_{0.15}(PO₄)₃F 荧光粉。所用化学药品有 K₂CO₃ (分析纯)、BaCO₃ (分析纯)、CeO₂ (99.99%)、NH₄H₂PO₄ (分析纯)、BaF₂ (分析纯)、Tb₄O₇ (99.99%)。根据荧光粉各组分化学计量比进行计算,使用分析天平进行称量,然后将药品在玛瑙研钵中充分研磨,将研磨后的粉末放入小坩埚中,于 1 100 °C 的 CO 还原气氛中煅烧 3 h, 等到样品冷却到室温,取出再次研磨,即得到所需样品,以备测试。

2.2 样品表征

XRD 表征数据由日本理学株式会社的 D/MAX 2500/PC X 射线衍射仪进行测试,测试样品的扫描范围为 5°~80°,采用 Cu-Kα (λ = 0.154 1 nm) 为辐射源,工作电压为 40 kV,工作电流为 150 mA。扫描电镜数据由日本日立公司的 SU8010 冷场发射扫描电子显微镜进行测试,分辨率为 1.0 nm/15 kV。激发/发射光谱通过上海棱光技术有限公司的 F97Pro 荧光光谱仪进行测试,以氙气灯为光源,光谱仪氙灯的光电倍增管电压为 500 V。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是 Ba₃Ce_{0.85}K(PO₄)₃F: 0.15Tb³⁺ 荧光粉

的 XRD 谱图。因为 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 无标准卡片, 我们选择同构的 $\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的标准卡片 (PDF#71-1317) 作为参比标准卡片。由图 1 可知, $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的主要衍射峰与 $\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的标准卡片 (PDF#71-1317) 匹配良好, 样品在 23.4° 和 26.9° 存在两个杂质峰, 通过对比, 归属于 $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ 。以上结果说明实验制备的物质为含有少量 $\text{Ba}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ 的目标产物 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 。

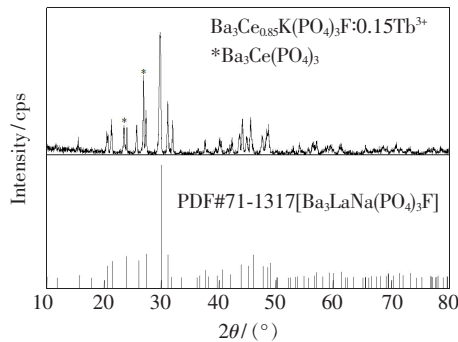


图 1 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 的 XRD 图谱和 $\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (PDF#71-1317) 的标准卡片

Fig. 1 X-ray of $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ with the standard data of $\text{Ba}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (PDF#71-1317)

3.2 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的晶体结构

图 2 是 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的晶体结构图及 Ba/Ce、Ba/K、Ce/K 周围的配位环境图。在 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 基质中存在着两种阳离子位点, 一种是七配位 (M1), 另一种为九配位 (M2), 配位离子是 O^{2-} 离子和 F^- 离子。由图 2(b)、(c) 的 Ba/K、Ce/K 配位环境图可以发现 Ba/K、Ce/K 是九配位, 周围都是被 9 个 O^{2-} 占据。根据图 2(d) Ba/Ce 的配位环境图可以看出 Ba/Ce 周围被 5 个 O^{2-} 和 2 个 F^- 占据, 属于七配位的情形。 Ce^{3+} 和 K^+ 主要是取代 Ba^{2+} 的位置, 原因是九配位的 Ba^{2+} 的半径为 0.147 nm , 与九配位的 K^+ 的半径 (0.155 nm)、九配位的 Ce^{3+} 的半径 (0.120 nm) 相近; 七配位的 Ba^{2+} 的半径为 0.138 nm , 与七配位的 K^+ 的半径 (0.146 nm)、七配位的 Ce^{3+} 的半径 (0.107 nm) 相近。同时掺杂的 Ce^{3+} 还会部分取代 K^+ , 这是因为九配位的 Ce^{3+} 的半径 (0.120 nm) 小于九配位的 K^+ 的半径 (0.155 nm)。根据物质的晶体结构以及无机晶体数据库提供的相关数据可知, $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 晶胞参数为 $a = b = 0.9939\text{ nm}$, $c = 0.7442\text{ nm}$, $Z = 2$ 。

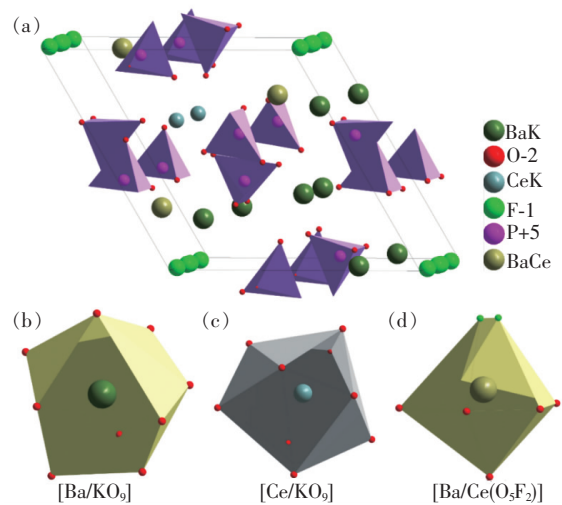


图 2 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$

3.3 SEM、mapping 和 EDX 分析

通过 SEM 分析了 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的形貌特征。图 3 是 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉 SEM 图片。从图中可以看出, 样品颗粒表面光滑, 经过高温烧结而发生粘连, 平均粒径约为 $3 \sim 6\ \mu\text{m}$ 。

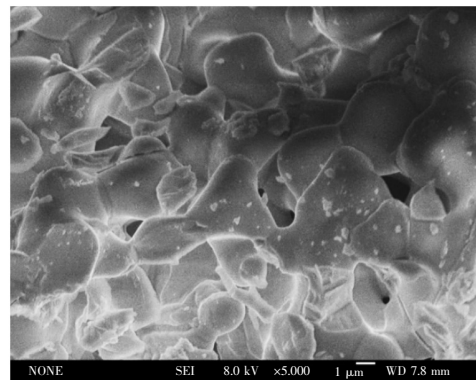


图 3 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图

Fig. 3 SEM image of $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ phosphor

图 4 是 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的 EDS 图以及元素分布图。图 4(a) ~ (g) 分别表示钡、铈、氟、钾、氧、磷及铽元素。由图 4 可知, 构成 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的 Ba、Ce、K、P、O、F、Tb 元素共存, 所有元素都均匀地出现在 mapping 图中, 进一步表明合成了目标产物。通过元素分布图可以证实 Tb^{3+} 能够均匀地分布在基质中, 进而说明 Tb^{3+} 已经成功地掺入到了 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 基质中。

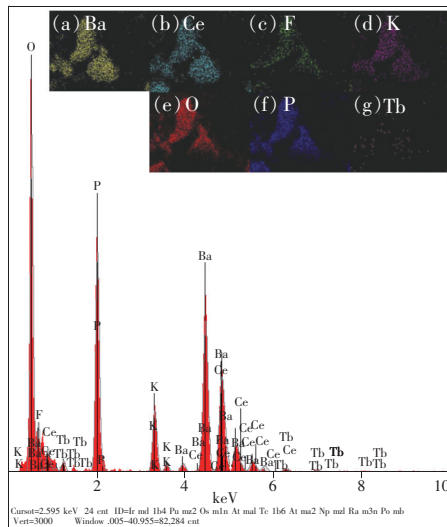


图 4 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 样品的 EDS 图和各元素分布图((a) ~ (g))

Fig. 4 EDS spectrum and mapping for elements ((a) - (g)) of the $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ sample

3.4 激发光谱和发射光谱分析

Ce^{3+} 离子不但是—种高效的发光离子,对于很多稀土离子还是一种有效的敏化剂。为探究 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 发光性能的敏化作用,将 Tb^{3+} 引入 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 中进行更深入的研究。图 5(a) 是 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 荧光粉在室温下测得的激发和发射光谱。在 428 nm 监测下, $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 在 250 ~ 350 nm 范围内为连续的宽激发带,样品的最大激发峰位于 323 nm。在 323 nm 激发下,发射光谱显示在 400 ~ 620 nm 范围内具有强的不对称蓝光发射带,在 428 nm 处呈现出最大发射峰,这主要是由于 Ce^{3+} 的 4f-5d 跃迁引起的。从图 5(b) 可以看出,荧光粉 $\text{Ba}_{4.70}\text{Tb}_{0.15}\text{K}_{0.15}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 在 544 nm 监测下在 230 ~ 290 nm 范围内出现宽激发带,最大峰值位于 264 nm,归属于 Tb^{3+} 的 $4f^8-4f^75d^1$ 跃迁;在 300 ~ 400 nm 处可见多个激发带,归属于 Tb^{3+} 的 4f-4f 跃迁^[15]。由于 Tb^{3+} 的跃迁是自旋和轨道禁止的 f-f 跃迁,因此其激发光谱的强度较低。在 376 nm 激发下, $\text{Ba}_{4.70}\text{Tb}_{0.15}\text{K}_{0.15}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的发射光谱在 400 ~ 650 nm 范围内出现窄的发射峰,最高峰出现在 544 nm,这是由于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ 跃迁,是 Tb^{3+} 的典型发射峰,622,583,489 nm 处的发射峰分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_6$ 跃迁^[6,9,26-28],而 436 nm 和 417 nm 的发射峰则归属于 Tb^{3+} 的

$^5\text{D}_3-^7\text{F}_j$ 跃迁^[6]。图 5(c) 是 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱,除了表现出 Ce^{3+} 的发射带同时还出现了 Tb^{3+} 的发射带,其中最高峰位于 428 nm 左右的宽发射带可归属于 Ce^{3+} 的 4f-5d 跃迁,而峰值位于 487,548,583,622 nm 的窄发射带可归属于 Tb^{3+} 的发光。分别在 428 nm、548 nm 监测下得到 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱,其形状与单掺 Ce^{3+} 的激发光谱相似,但与单掺 Tb^{3+} 的激发光谱明显不同,表明在 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中存在从 Ce^{3+} 到 Tb^{3+} 的能量传递。从图 5(b)、(c) 中 Tb^{3+} 的相对发光强度对比可以看出,由 Ce^{3+} 到 Tb^{3+} 的能量传递大大增强了荧光粉中 Tb^{3+} 的发光强度。

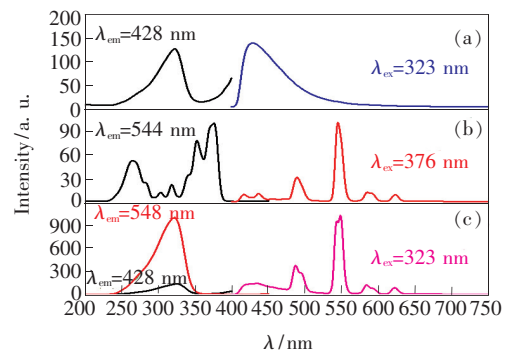


图 5 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (a)、 $\text{Ba}_{4.70}\text{Tb}_{0.15}\text{K}_{0.15}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (b) 和 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ (c) 的激发和发射光谱。

Fig. 5 Excitation and emission spectra of $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (a), $\text{Ba}_{4.70}\text{Tb}_{0.15}\text{K}_{0.15}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (b) and $\text{Ba}_3\text{Ce}_{0.85}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:0.15\text{Tb}^{3+}$ (c).

图 6 是 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 荧光粉在室温下测得的发射光谱(图 6(a))及 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发光强度变化趋势图(图 6(b))。由图 6(a) 可知,在 323 nm 紫外光激发下, $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的发射光谱为 400 ~ 600 nm 范围内的不对称发射带,最大发射峰位于 428 nm,属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁。 Ce^{3+} 离子的 $4f^1$ 基态在自旋-轨道耦合作用下能够分裂成 2 个能级 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$,而宇称选律允许激发态 $5d^1$ 电子组态最低晶体场组分向基态的这 2 个能级跃迁,从而导致 Ce^{3+} 的发射峰呈现不对称性。由于 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 未掺杂 Tb^{3+} ,因此其发射光谱中并未观察到 Tb^{3+} 的特征发射峰。而 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15,$

0.20, 0.25) 荧光粉在 323 nm 紫外光激发下, 其发射光谱除了出现 Ce^{3+} 的发射带同时还出现了 Tb^{3+} 的发射带, 其中最高峰位于 428 nm 左右的宽发射带可归属于 Ce^{3+} 的 5d-4f 跃迁, 而峰值位于 487, 548, 583, 622 nm 的窄发射带可分别归属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 至 $^7\text{F}_6$ 、 $^7\text{F}_5$ 、 $^7\text{F}_4$ 、 $^7\text{F}_3$ 基态跃迁发光^[6,9,26-28]。图 6(b) 为 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发光强度变化趋势图。由图 6(b) 可知, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, Tb^{3+} 的发光强度先增大, 当 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数达到 20% 时, Tb^{3+} 的发光强度达到最大, 继续增大 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数, 其发光强度反而下降。这是由 Tb^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中的浓度猝灭现象引起的。因此, Tb^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中的最佳掺杂摩尔分数为 20%。而 Ce^{3+} 的发光强度随 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数增加整体呈现下降趋势, 但是, 当 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数为 15% 时, Ce^{3+} 的发光强度有所增强, 继续增大 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数, Ce^{3+} 的发光强度又继续下降。这一方面说明随着 Tb^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中

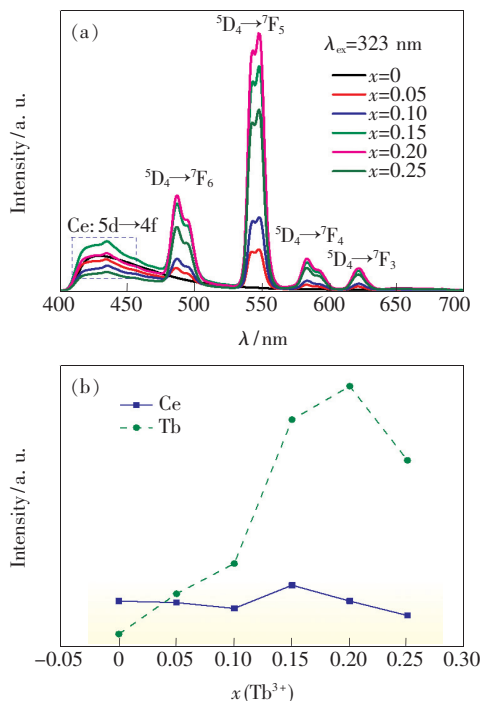


图 6 (a) $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉在 323 nm 激发下的发射光谱; (b) Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发光强度变化趋势。

Fig. 6 (a) Emission spectra of $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ phosphors at 323 nm excitation. (b) Emission intensity variation of Ce^{3+} and Tb^{3+} .

掺杂浓度的增加, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递效率不断增加, 因而引起 Ce^{3+} 的发光强度整体呈现下降趋势。另一方面, $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉组成也有其自身特殊性, 即随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, Ce^{3+} 的摩尔分数并非保持不变, 而是逐渐减少, 由于 Ce^{3+} 掺杂浓度的减小, 也必然引起其发光强度的变化。

为了进一步解释 Ce^{3+} 发光强度的这一不同寻常的变化, 我们又研究了 $\text{Ba}_{5-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($x=0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$) 的发射光谱 (图 7)。由图 7 可知, 随着 Ce^{3+} 掺杂摩尔分数的增加, $\text{Ba}_{5-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($x=0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$) 的发光强度先增大, 当 Ce^{3+} 的掺杂摩尔分数为 60% 时, 其发光强度达到最大, 之后由于浓度猝灭效应, 发光强度逐渐下降。因此, 对于 Ce^{3+} 在 $\text{Ba}_{5-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($x=0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$) 荧光粉中的发光强度, 并非当 $x=1.00$ 时即 $\text{Ba}_3\text{CeK}(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的发光强度最大。由此可知, 随着 Tb^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中掺杂浓度的增加, 同时 Ce^{3+} 的摩尔分数相应减小, 这在一定程度上可以减小 Ce^{3+} 在 $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中的浓度猝灭效应。因此, Ce^{3+} 的发光强度随 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数的增加整体呈现下降趋势, 但是当 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数为 15% 时, Ce^{3+} 的发光强度有所增强, 继续增大 Tb^{3+} 的掺杂摩尔分数, Ce^{3+} 的发光强度又继续下降。

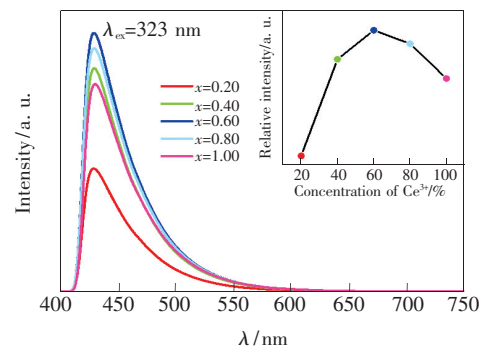


图 7 $\text{Ba}_{5-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($x=0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$) 在 323 nm 激发下的发射光谱, 插图为不同 Ce^{3+} 掺杂浓度样品的相对强度。

Fig. 7 Emission spectra of $\text{Ba}_{5-2x}\text{Ce}_x\text{K}_x(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($x=0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$) under the excitation of 323 nm. Inset is the relative intensity of samples with different Ce^{3+} doping concentrations.

Ce³⁺ 到 Tb³⁺ 的能量传递机理可以通过图 8 中 Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 的微观能量传递示意图来解释。当掺 Ce³⁺ 的样品被近紫外波长的光激发时, Ce³⁺ 处于基态²F_{5/2} 的电子吸收能量之后跃迁到激发态⁵D_{5/2}, 经过非辐射跃迁损失很小一部分能量之后回到⁵D_{3/2}, 电子从⁵D_{3/2} 跃迁回到基态²F_{5/2} 和²F_{7/2} 上, 这个过程中会产生一个 Ce³⁺ 的不对称的蓝光发射峰。在掺 Tb³⁺ 的样品中, Tb³⁺ 基态⁷F₆ 上的电子被发射的能量激发到⁵D₃, 之后通过非辐射跃迁, 损失部分能量之后, 下降到⁵D₄ 和⁵D₃, 最后通过辐射跃迁回到⁷F₃、⁷F₄、⁷F₅、⁷F₆ 基态, 分别发出红色、橙红色、绿色和蓝色的光。在这个过程中, 由于 Ce³⁺ 的⁵D_{3/2} 激发态能级与 Tb³⁺ 的⁵D₂ 激发态能级接近, Ce³⁺ 中被激发到⁵D_{3/2} 激发态的电子会将一部分能量传递给 Tb³⁺ 中处于⁵D₂ 的电子, 从而使 Tb³⁺ 的发光强度增大。

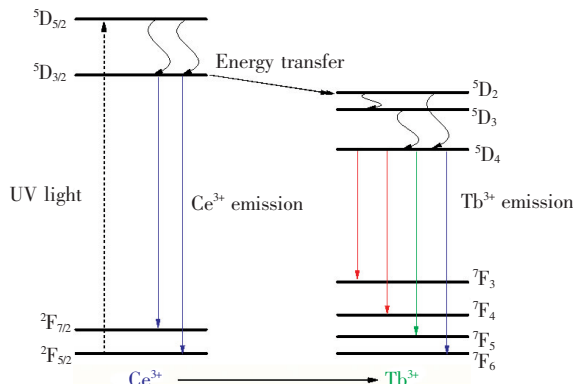


图 8 由 Ce³⁺ 到 Tb³⁺ 的能量传递示意图

Fig. 8 Diagram of energy transfer from Ce³⁺ to Tb³⁺

我们还研究了随着 Tb³⁺ 掺杂浓度的增加荧光粉 Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ 发光颜色的变化。表 1 为根据在 323 nm 激发下的 Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) 发射光谱数据计算得到的 CIE 坐标数值, 从表中的数据可以看出随着 Tb³⁺ 的取代浓度的增大, 色坐标 x 的数值和 y 的数值也在不断地增大。图 9 为荧光粉样品色坐标在 CIE 光谱图中对应的位置, 从图中可以看出, 随着 x 和 y 值不断增大, 光谱图中样品的颜色由蓝色区域过渡到蓝绿色区域, 最后移动到绿色区域。通过改变 Tb³⁺ 的掺杂浓度, 成功地实现了荧光粉发光颜色由蓝光到绿光的调控。

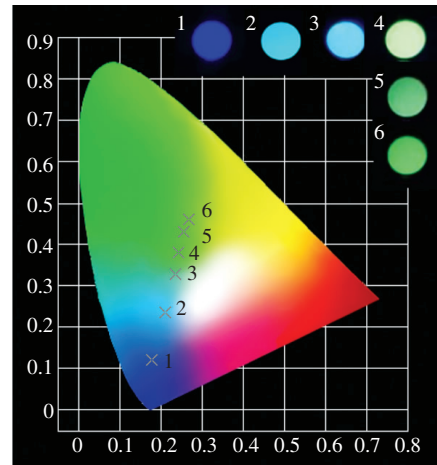


图 9 Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) 荧光粉在 323 nm 激发下的 CIE 光谱图

Fig. 9 CIE chromaticity diagram for Ba₃Ce_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) phosphors

表 1 323 nm 激发下的 BaCe_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) 的 CIE 色坐标值

Tab. 1 CIE chromatic coordination values of the BaCe_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) under the excitation of 323 nm

样品	色坐标	
	x	y
Ba ₃ CeK(PO ₄) ₃ F	0.178	0.120
Ba ₃ Ce _{0.95} K(PO ₄) ₃ F: 0.05Tb ³⁺	0.209	0.236
Ba ₃ Ce _{0.90} K(PO ₄) ₃ F: 0.10Tb ³⁺	0.235	0.328
Ba ₃ Ce _{0.85} K(PO ₄) ₃ F: 0.15Tb ³⁺	0.243	0.381
Ba ₃ Ce _{0.80} K(PO ₄) ₃ F: 0.20Tb ³⁺	0.256	0.429
Ba ₃ Ce _{0.75} K(PO ₄) ₃ F: 0.25Tb ³⁺	0.267	0.461

4 结 论

通过高温固相法制备了 Ba_{5-2x}Ce_xK_x(PO₄)₃F (x = 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00) 和 BaCe_{1-x}K(PO₄)₃F: xTb³⁺ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25) 荧光粉, 并对其发光性能进行了研究。结果表明, 在 323 nm 紫外光激发下, Ba_{5-2x}Ce_xK_x(PO₄)₃F (x = 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00) 发出蓝光, 最大发射光谱位于 428 nm, Ce 的最佳掺杂浓度为 x = 0.60; 由于 Ce³⁺ 对 Tb³⁺ 的能量传递, Ba₃Ce_{0.85}K(PO₄)₃F: 0.15Tb³⁺ 荧光粉中 Tb³⁺ 的发光强度相对于 Ba_{4.70}Tb_{0.15}K_{0.15}(PO₄)₃F 荧光粉明

显增强;随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, $\text{BaCe}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中 Ce^{3+} 的蓝光强度逐渐减弱, Tb^{3+} 的绿光强度逐渐增强, 荧光粉的发光颜色逐渐由蓝光转变为蓝绿光最终转变为绿光, 进

一步证实了在 $\text{BaCe}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉中存在 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的能量传递;当 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数 $x = 0.20$ 时, $\text{Ba}_3\text{Ce}_{1-x}\text{K}(\text{PO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 的发光强度达到最大。

参 考 文 献:

- [1] CAO Y X, WANG X C, DING J Y, *et al.*. Constructing a single-white-light emission by finely modulating the occupancy of luminescence centers in europium-doped $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_7$ for WLED [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(28):9576-9584.
- [2] WU Z C, CUI L L, ZHANG X, *et al.*. Cationic substitution induced tuning of photoluminescence in $\text{Ba}_{2.94-2x}\text{La}_x\text{Na}_x\text{P}_4\text{O}_{13}:0.06\text{Eu}$ phosphors for WLEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 835:155109.
- [3] SMET P F, PARMENTIER A B, POELMAN D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(6):R37-R54.
- [4] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart [J]. *Science*, 2005, 308(5726):1274-1278.
- [5] GUO Q F, LIAO L B, MOLOKKEEV M S, *et al.*. Color tunable emission and energy transfer of Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped novel $\text{La}_6\text{Sr}_4(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ phosphors with apatite structure [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2015, 72:245-251.
- [6] LIANG C, YOU H P, FU Y B, *et al.*. A novel tunable blue-green-emitting $\text{CaGdGaAl}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor via energy transfer for UV-excited white LEDs [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(17):8100-8106.
- [7] PIAO X Q, HORIKAWA T, HANZAWA H, *et al.*. Characterization and luminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting-diode illumination [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(16):161908-1-3.
- [8] SHANG M M, LI C X, LIN J. How to produce white light in a single-phase host [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(5):1372-1386.
- [9] NIU N, YANG P P, WANG W X, *et al.*. Solvothermal synthesis of $\text{SrMoO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) nanoparticles and its photoluminescence properties at room temperature [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2011, 46(3):333-339.
- [10] CAO C Y, XIE A. Synthesis, optical properties, and energy transfer of $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ doped KLu_2F_7 [J]. *J. Rare Earth.*, 2017, 35(1):58-62.
- [11] 糜万鑫, 曹丽丽, 楚司祺, 等. 绿色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的发光特性及 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递机理 [J]. 光学学报, 2019, 39(8):0816002-1-8.
- MI W X, CAO L L, CHU S Q, *et al.*. Luminescence properties and energy transfer mechanism of $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ green phosphors [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2019, 39(8):0816002-1-8. (in Chinese)
- [12] 刘海燕, 李美凡, 王智朋, 等. 引入 Ce^{3+} 作为敏化离子增强 $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Sm}^{3+}$ 的发光强度 [J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10):1453-1457.
- LIU H Y, LI M F, WANG Z P, *et al.*. Enhanced luminescence intensity of $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Sm}^{3+}$ by introducing Ce^{3+} as sensitizer [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2018, 46(10):1453-1457. (in English)
- [13] JIA D, MELTZER R S, YEN W M, *et al.*. Green phosphorescence of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ through persistence energy transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(9):1535-1537.
- [14] HUO J S, DONG L P, LÜ W, *et al.*. Novel tunable green-red-emitting oxynitride phosphors co-activated with $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, and Eu^{3+} : photoluminescence and energy transfer [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(26):17314-17323.
- [15] JIAO M M, XU Q F, LIU M L, *et al.*. Efficient green phosphor realized by $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer in $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ for ultraviolet white light-emitting diodes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(42):26995-27002.
- [16] ZHANG W L, LIANG Y J, ZHU Y L, *et al.*. Insight into luminescent properties, energy transfer and thermal stability of $\text{NaBa}_4(\text{AlB}_4\text{O}_9)_2\text{Cl}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, 102(9):5223-5233.
- [17] WANG S Y, DEVAKUMAR B, SUN Q, *et al.*. Highly efficient near-UV-excitable $\text{Ca}_2\text{YHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ green-emitting garnet phosphors with potential application in high color rendering warm-white LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(13):4408-4420.

- [18] ZHOU L, HONG J, LI X, *et al.*. Bright green emitting CaYAlO₄: Tb³⁺, Ce³⁺ phosphor; energy transfer and 3D-printing artwork [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, doi:10.1002/adom.202000523.
- [19] DING Y, WANG L X, XU M J, *et al.*. The energy transfer and thermal stability of a blue-green color tunable K₂CaP₂O₇: Ce³⁺, Tb³⁺ phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, 100(1):185-192.
- [20] GUO C F, JING H, LI T. Green-emitting phosphor Na₂Gd₂B₂O₇: Ce³⁺, Tb³⁺ for near-UV LEDs [J]. *RSC Adv.*, 2012, 2(5):2119-2122.
- [21] LV Y, JIN Y H, WANG C L, *et al.*. Sr₃YLi(PO₄)₃F: Eu²⁺, Ln³⁺; colorless-magenta photochromism and coloration degree regulation through Ln³⁺ co-doping [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(69):43700-43707.
- [22] 程少文, 张娜, 卓宁泽, 等. 磷灰石结构荧光粉 Ba₁₀(PO₄)₆F₂: Ce³⁺, Tb³⁺ 的合成、发光和能量传递 [J]. *无机化学学报*, 2019, 35(2):209-216.
CHENG S W, ZHANG N, ZHUO N Z, *et al.*. Synthesis, luminescent properties and energy transfer behavior of apatite phosphor Ba₁₀(PO₄)₆F₂: Ce³⁺, Tb³⁺ [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2019, 35(2):209-216. (in Chinese)
- [23] TAO Z X, HUANG Y L, SEO H J. Blue luminescence and structural properties of Ce³⁺-activated phosphosilicate apatite Sr₅(PO₄)₂(SiO₄) [J]. *Dalton Trans.*, 2013, 42(6):2121-2129.
- [24] WHITE T J, DONG Z L. Structural derivation and crystal chemistry of apatites [J]. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 2003, 59(1):1-16.
- [25] MATHEW M, MAYER I, DICKENS B, *et al.*. Substitution in barium-fluoride apatite: the crystal structures of Ba₁₀(PO₄)₆F₂, Ba₆La₂Na₂(PO₄)₆F₂ and Ba₄Nd₃Na₃(PO₄)₆F₂ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1979, 28(1):79-95.
- [26] LIU Y H, XUE Y, LIU R H, *et al.*. White-light emitting single-phase phosphor La₃Si₆N₁₁: Dy³⁺, Tb³⁺; color tunable emission, thermal stability and energy transfer process [J]. *J. Rare Earth.*, 2019, 37(4):350-355.
- [27] WU Z C, WANG P, LIU J, *et al.*. Improved photoluminescence properties of a new green SrB₂O₄: Tb³⁺ phosphor by charge compensation [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47(11):3413-3416.
- [28] WU Z C, WANG F F, ZHANG K, *et al.*. Tuning of photoluminescence by co-doping Eu²⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺ in Ca₉NaZn(PO₄)₇ phosphor [J]. *Dyes Pigments*, 2018, 150:275-283.



吴占超(1980 -),男,河北藁城人,博士,副教授,2007年于中山大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: qustwzc@qust.edu.cn



王笑军(1958 -),男,吉林舒兰人,博士,教授,博士研究生导师,1992年于美国佐治亚大学获得博士学位,主要从事激光光谱学、固体的非线性和线性光学和红外特性、荧光和光学/拉曼散射技术、荧光粉和长余辉荧光粉的研究。

E-mail: xwang@georgiasouthern.edu