

Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺ 纳米荧光粉的制备及发光性能

王 瓚 米晓云* 谢凌婕 潘笑盈 周鸿燕 陈树怡 张希艳 柏朝晖

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: 采用水热法制备出 Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺ 纳米荧光粉, 通过 XRD、SEM 和荧光光谱等对样品进行了分析, 研究在 Ca₉Y(PO₄)₇ 基质中引入 Ce³⁺, Tb³⁺ 离子对发光性能的影响规律。研究发现因 Tb³⁺ 离子自身能量交叉弛豫的存在, 使得单掺 Tb³⁺ 时, 通过调节 Tb³⁺ 离子的浓度可以实现对发光颜色的控制。同时研究了 Ce³⁺-Tb³⁺ 之间的能量传递为电多极相互作用的偶极-四极机制, Ce³⁺-Tb³⁺ 之间最大的能量传递效率为 55.6%。Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺ 的发光颜色可以通过激活离子之间的能量传递和共发射得到可控调节。SEM 分析表明荧光粉颗粒尺寸在 100 nm 左右, 分散性好。

关键词: Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺; 水热法; 交叉弛豫; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)12-2136-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.284

Preparation and Luminescent Properties of Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺ Nano-phosphors

WANG Zan MI Xiao-Yun* XIE Ling-Jie PAN Xiao-Ying

ZHOU Hong-Yan CHEN Shu-Yi ZHANG Xi-Yan BAI Zhao-Hui

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺ nano-phosphors were synthesized by hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Photoluminescence (PL) spectra and so on were used to characterize the samples. The effects of Ce³⁺ and Tb³⁺ on the luminescence properties of Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺ was studied in detail. The result indicates that the luminescence color of Ca₉Y(PO₄)₇:Tb³⁺ can be tuned through adjusting the concentration of Tb³⁺, which is attributed to the energy cross relaxation of Tb³⁺. And the energy transfer mechanism of Ce³⁺-Tb³⁺ was dipole-quadrupole mechanism of electric multipole interactional, the biggest energy transfer efficiency was 55.6%. The emission color of Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺ can be tuned by the energy transfer of ions and the total emission of activators. SEM showed that the samples had good dispersion, and the particle size of phosphors was about 100 nm.

Keywords: Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺; hydrothermal method; cross relaxation; energy transfer

0 引 言

近年来, 稀土离子掺杂纳米结构荧光材料的研究得到人们的广泛关注, 这是因为稀土离子独特的 4f 电子跃迁结构, 例如发射谱带窄, 荧光寿命长, 斯托克斯位移大等^[1]。众所周知, Tb³⁺ 的主要能级跃迁

(⁵D₄→⁷F₅) 峰值位于 554 nm 附近, 其常作为绿色发光激活剂。但单掺 Tb³⁺ 荧光粉由于禁阻的 4f-4f 跃迁使得其在紫外区域吸收强度很弱, 吸收峰宽度也很窄。为了加强 Tb³⁺ 在紫外光区域的吸收, 通常在基质中引入敏化剂 Ce³⁺, 因为 Ce³⁺ 有很强的 4f-5d 允许跃迁的激发带, 这个可以有效地吸收紫外光并且将能

收稿日期: 2016-07-07。收修改稿日期: 2016-11-02。

国家自然科学基金(No.51602027, 61307118)、吉林省科技厅项目(No.20130522176JH、20130102016JC)资助。

*通信联系人。E-mail: mixiaoyun@126.com

量传递给 Tb³⁺[2-3]。在许多铈离子和铽离子共掺的荧光粉研究中都报道了这种能量传递,如硅酸盐、硼酸盐、铝酸盐、钼酸盐、磷酸盐等[4]。

稀土磷酸盐化合物 Ca₉R(PO₄)₇(R=La, Gd, Y)因其结构的多样性和优异的性能,如较低的合成温度、较高的物理和化学稳定性、晶格离子电荷稳定性和紫外区域拥有较强吸收等,使其作为荧光材料基质而受到广泛关注[5]。至今,一些小组研究并报道了 Ca₈MgY(PO₄)₇:Eu²⁺, Mn²⁺、Ca₈MgGd(PO₄)₇:Eu²⁺、Ca₈MgLa(PO₄)₇:Ce³⁺, Mn²⁺、Ca₈MgGd(PO₄)₇:Tb³⁺、Ca₈MgR(PO₄)₇:Eu³⁺(R=La, Gd, Y)等,这些材料的合成均是采用高温固相法[6-7]。高温固相法虽然方法简单,但由于该传统方法的局限性,使得发光中心在基质中分散不均匀,影响其发光性能。而水热法具有低温、产物粒径小、纯度高、稀土离子掺杂均匀且不需研磨等优点,成为目前合成材料常用的一种方法[8]。并且目前采用水热合成法制备 Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺纳米荧光粉及发光性能研究未见报道。

本文采用水热法合成一系列 Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺, Tb³⁺纳米荧光粉体,并详细研究样品的形貌、光致发光性能、Tb³⁺离子自身能量的交叉驰豫、衰变寿命以及 Ce³⁺→Tb³⁺的能量传递作用机理,并且通过浓度猝灭法计算了掺杂离子的临界距离。此工作可为寻求潜在的纳米荧光材料提供借鉴意义。

1 实验部分

1.1 样品合成

按配方称取一定量的 Ca(NO₃)₂·4H₂O(AR)、CeO₂(99.99%)、Tb₄O₇(99.99%)和 Y₂O₃(99.99%)。将稀土氧化物溶于适量浓硝酸和去离子水中得透明均匀的溶液;将 Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶于去离子水中;将所得的全部溶液均匀混合,加入适量的 H₃PO₄(AR)后,再加入氨水(AR)来调节 pH 值至 7。将溶液在常温下搅拌 15 min 后,转移至高压反应釜中,放入干燥箱保温一段时间。将前驱体荧光粉体取出,用去离子水、乙醇反复洗涤,并对其离心干燥。将干燥好的粉体于 850 °C 还原性气氛(5% H₂+95% N₂)中退火 3 h,得到样品。

1.2 性能测试

采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析粉体的物相组成,辐射源 Cu Kα(λ=0.154 06 nm),X 射线管压为 40 kV,管流为 20 mA,扫描速度为 4°·min⁻¹,步长为 0.02°。采用

岛津 RF-5301PC 荧光光谱仪测量样品的激发光谱和发光光谱,激发源为 150 W 氙灯。采用型号为 JSM-6701F 的场发射扫描电镜测试分析样品的形貌,其加速电压为 5 kV。衰减曲线是由 Lecroy Wave Runner 6100 Digital Oscilloscope 测定(1 GHz, 用不同波长激光作为激发光源,脉冲宽度 4 ns),最后用 Origin 程序进行拟合确定样品的荧光寿命。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为所制样品的 X 射线衍射图(XRD)。将样品的 X 射线衍射峰与 Ca₉Y(PO₄)₇ 标准卡片(JCPDS 46-0402)对比,发现样品均为纯相。Ca₉Y(PO₄)₇ 晶体属于三方晶系,具有 R3c(161)空间群结构,Z=6。结果表明,稀土离子(Ce³⁺、Tb³⁺)完全进入到晶格中,少量掺杂未对 Ca₉Y(PO₄)₇ 晶体结构产生影响。考虑到尺寸和价态效应,Ce³⁺和 Tb³⁺在基质中取代 Y³⁺的格位[9]。图 2 给出了水热法制备得到 Ca₉Y(PO₄)₇:Ce³⁺,

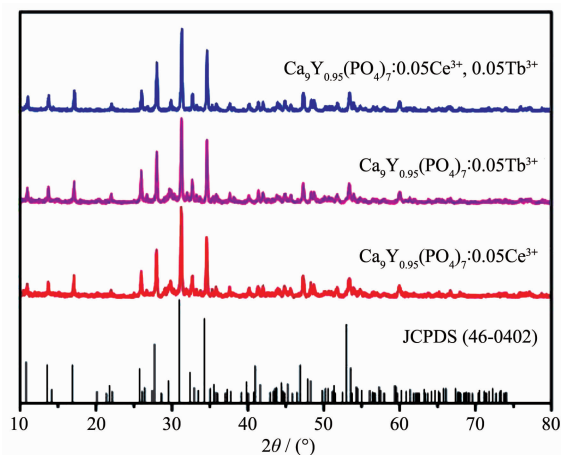


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

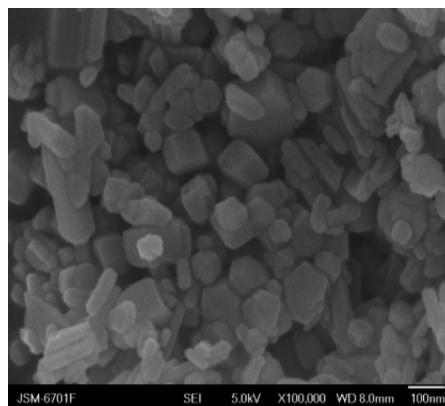


图 2 样品的 SEM 图

Fig.2 Typical SEM images of the samples

Tb³⁺样品的形貌,样品是由粒径尺寸在 100 nm 左右分散良好的颗粒组成。

2.2 样品的发光性能

2.2.1 Tb³⁺对样品发光性能的影响

图 3 是 Ca₉Y_{1-x}(PO₄)₇:xTb³⁺样品的激发与发射光谱。样品的激发光谱有一个 258 nm 肩峰的宽带吸收,最大吸收峰位于 225 nm,范围从 220 到 280 nm,其中宽带吸收是 Tb³⁺允许的 4f⁸→4f⁷5d¹ 跃迁,肩峰可能是禁阻的 4f⁸→4f⁷5d 跃迁造成的^[10]。从发射光谱中可以看出,在 225 nm 紫外光激发下, Ca₉Y_{1-x}(PO₄)₇:xTb³⁺样品的发射光谱均包含 Tb³⁺的 ⁵D_{3,4}→⁷F_j 跃迁。即 ⁵D₃→⁷F₆(379 nm), ⁵D₃→⁷F₅(416 nm), ⁵D₃→⁷F₄(436 nm), ⁵D₃→⁷F₃(461 nm), ⁵D₄→⁷F₆(493 nm), ⁵D₄→⁷F₅(542 nm)^[11]。

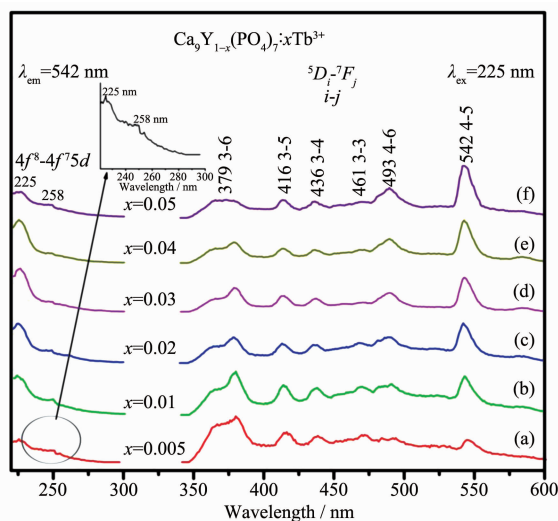


图 3 Ca₉Y_{1-x}(PO₄)₇:xTb³⁺ (x=0.005~0.05)样品的激发和发射光谱

Fig.3 Excitation and emission spectra of Ca₉Y_{1-x}(PO₄)₇:xTb³⁺ (x=0.005~0.05) samples

图 4 为 Tb³⁺离子交叉弛豫能级图^[12-13]。从图 4 中可以看出,当 Tb³⁺被激发时,处于激发态的电子首先无辐射弛豫到 ⁵D₃ 能级上,⁵D₃ 能级上的电子一部分跃迁到 ⁷F_j (j=6,5,4,3) 能级产生光发射,另外一部分会通过多声子无辐射弛豫到 ⁵D₄ 能级上,再由 ⁵D₄→⁷F_j 跃迁发光。由于 ⁵D₃ 与 ⁵D₄ 能级间能量差较大(约 6 000 cm⁻¹)^[12],从 ⁵D₃ 到 ⁵D₄ 多声子无辐射跃迁几率较小,⁵D₄ 能级布居数较小,发光较弱。随着 Tb³⁺ 浓度的增加,晶体中 Tb³⁺ 离子间距离变小,⁵D₃ 能级电子通过离子间交叉弛豫 (⁵D₃, ⁷F₆→⁵D₄, ⁷F₀) 布居到 ⁵D₄ 能级,导致 ⁵D₃→⁷F_{6,5,4,3} 发射强度减弱,⁵D₄→⁷F_{6,5} 发射强度增强,从而实现发射光颜色从蓝到绿间的

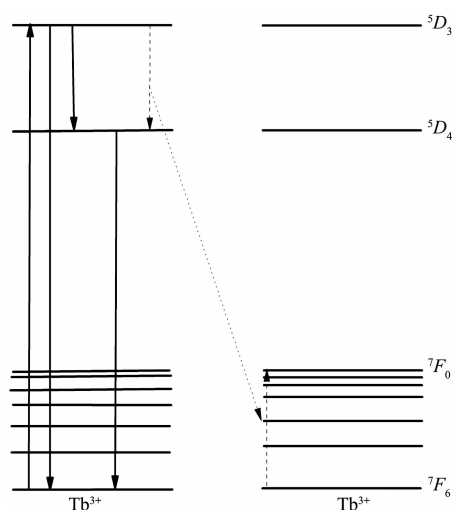


图 4 Tb³⁺离子交叉弛豫能级图

Fig.4 Cross relaxation energy level diagram of Tb³⁺

可控调节^[13]。

2.2.2 Ce³⁺对样品发光性能的影响

图 5 是 Ca₉Y(PO₄)₇:0.03Ce³⁺样品的激发(a)、发射光谱(b)以及能级分裂图(c)。在 290 nm 紫外光激发下,样品的发射峰位于 345 nm 的不对称宽带发射。通常来讲,Ce³⁺的 5d 能级在自由离子状态由于自旋-轨道相互作用可以分裂为 2 个能级 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2},这 2 个能级之间的能量差约为 2 000 cm⁻¹^[14]。

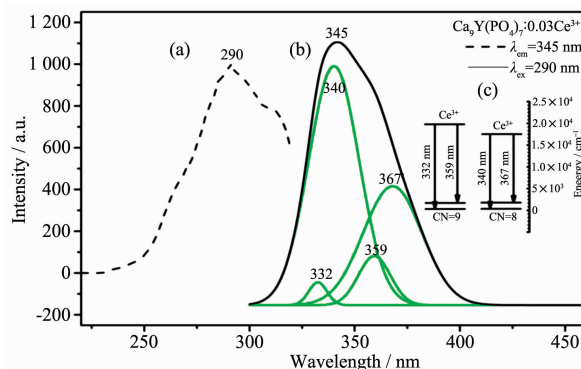


图 5 Ca₉Y(PO₄)₇:0.03Ce³⁺样品的激发 (a)、发射光谱 (b) 以及能级分裂图 (c)

Fig.5 Excitation (a), emission (b) spectra and energy level splitting graph (c) of Ca₉Y(PO₄)₇:0.03Ce³⁺ sample

Ca₉Y(PO₄)₇:0.03Ce³⁺样品的发射光谱用高斯拟合分解成 4 个最大值分别在 332、340、359 和 367 nm 的高斯分量,如图 5(b)所示,显然,这 4 个拟合带不仅仅是由基态分裂产生的。Ca₉Y(PO₄)₇ 基质中 Y³⁺ 有 2 种配位形式^[15],一种是八配位中心,一种是九配位中心。因 Ce³⁺取代 Y³⁺的格位,所以,Ce³⁺在基质结构

中有 2 种配位形式以及能级分裂,它的发射光谱也会呈现四峰特性^[16]。 Ce^{3+} 离子的发射位置与其配位环境有强烈关系, Ce^{3+} 离子的发射能量和其在不同化合物中的局部结构遵循如下关系式^[17]。

$$E(\text{cm}^{-1})=Q^*\left[1-\left(\frac{v}{4}\right)^{\frac{1}{V}}\times 10^{\frac{-nE_a r}{8}}\right] \quad (1)$$

其中 E 代表 Ce^{3+} 发射峰的位置; Q^* 代表游离 Ce^{3+} 较低 d 能带的能量位置($Q^*=50\,000\text{ cm}^{-1}$), v 代表 Ce^{3+} 的化合价($v=3$), n 是 Ce^{3+} 最近壳层上阴离子的数目, E_a 代表形成阴离子的原子的电子亲和性(eV), r 代表由 Ce^{3+} 取代的基质中阳离子的半径(nm)。在相同基质中, E_a 是常数, $v=3$, $Q^*=50\,000\text{ cm}^{-1}$ 。根据文献,九配位的 Ca^{2+} 的半径为 118 pm,八配位的 Ca^{2+} 半径为 112 pm^[18]。根据公式(1)和能级分裂图 5(c),可以得出结论:332 和 359 nm 处的 2 个拟合谱带(能量差为约 $2\,265\text{ cm}^{-1}$)是由于 Ce^{3+} 进入九配位中心造成的;位于 340 和 367 nm 处的 2 个拟合谱带(能量差约为 $2\,164\text{ cm}^{-1}$)是由于 Ce^{3+} 进入八配位中心造成的^[19]。

图 6 为 Ce^{3+} 浓度不同对 $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}$ 样品发光性能的影响图,从中可以看出随着 Ce^{3+} 浓度的增加,发光强度逐渐增加,发射光谱的形状基本相同。

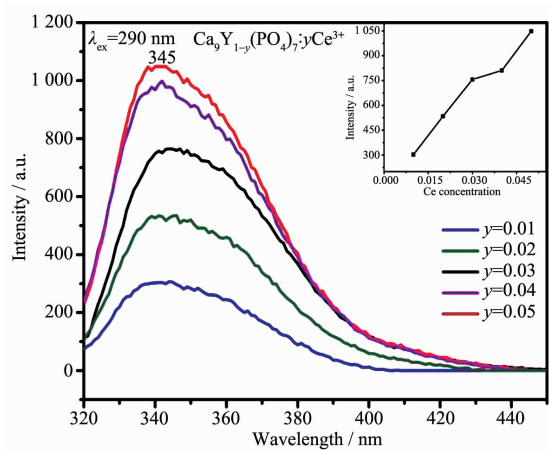


图 6 $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}$ ($y=0.01\sim 0.05$) 的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}$ ($y=0.01\sim 0.05$)

2.2.3 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺对样品发光性能的影响

为了研究 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺对样品发光性能的影响,采用固定 Ce^{3+} 浓度为 0.03,改变 Tb^{3+} 的浓度研究样品的发光性能。图 7 为 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$ 样品分别以 360 和 542 nm 为监测波长的激发光谱。如图所示,当以 542 nm(Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_5$ 跃

迁)为监测波长, $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱是由 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的激发带共同组成的。在激发光谱中, Ce^{3+} 吸收带的出现说明 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间存在能量传递^[19]。为了探究 $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Tb}^{3+}$ 在基质 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ 中的能量传递过程,研究了 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺对样品发光性能的影响,如图 8 所示。随着 Tb^{3+} 浓度的增加, Tb^{3+} 的发射强度逐渐增强,而 Ce^{3+} 的强度则同步下降,这是由于 $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Tb}^{3+}$ 能量传递的结果。上述结果表明,由于能量传递的原因, Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 有较好的敏化作用,可以明显提高 Tb^{3+} 的发光强度。

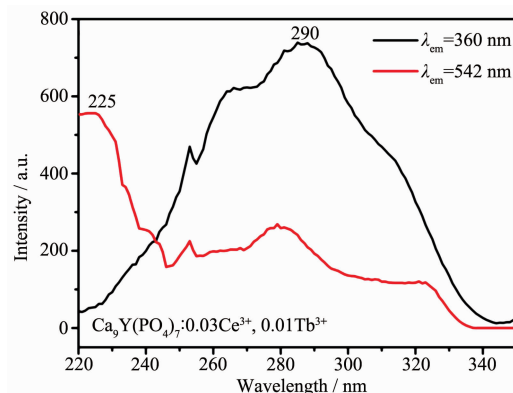


图 7 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$ 样品分别以 360 和 542 nm 为监测波长的激发光谱

Fig.7 Excitation spectra of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$ samples monitored at 360 and 542 nm

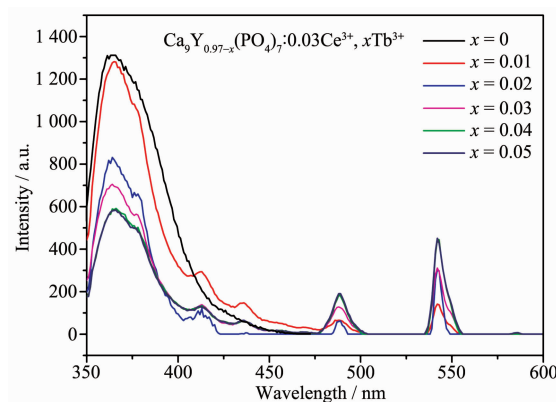


图 8 $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.97-x}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.05$) 样品的发射光谱随 Tb^{3+} 浓度的增加

Fig.8 Emission spectra of $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.97-x}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.01\sim 0.05$) samples with the increase of Tb^{3+} concentration

另外,测试了 Ce^{3+} 在 $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.97-x}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ 中的荧光衰减寿命。其衰减行为可以由下面公式(2)来计算^[20]。

$$I=I_0\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

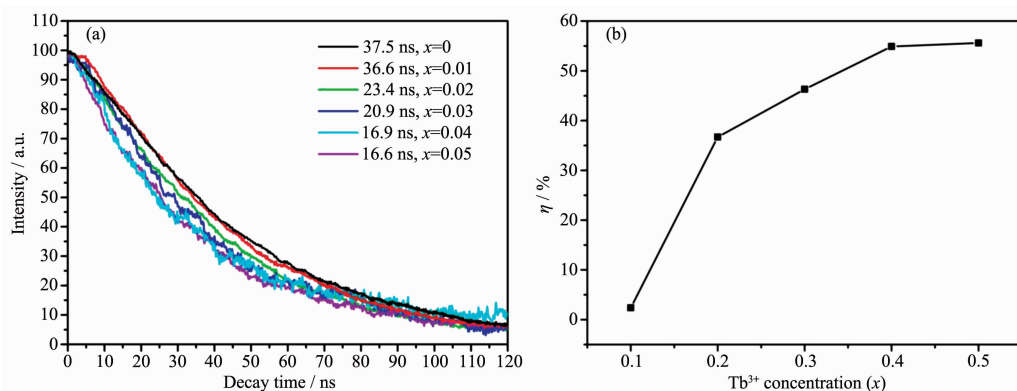


图 9 $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.97-x}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0\sim 0.05$) 样品的荧光寿命 (a) 以及能量传递效率 (b)

Fig.9 Lifetime decay (a) and energy transfer efficiency (b) of $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.97-x}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0\sim 0.05$) samples

在 $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.97-x}(\text{PO}_4)_7:0.03\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 中的荧光衰减寿命分别为 37.5, 36.6, 23.4, 20.9, 16.9, 16.6 ns, 如图 9(a) 所示, Ce^{3+} 离子荧光寿命的缩短是因为 Ce^{3+} 离子吸收的能量传递给了 Tb^{3+} 离子。这一结果是发生 Ce^{3+} 到 Tb^{3+} 能量传递的证明。

同时也研究了 Ce^{3+} 离子到 Tb^{3+} 的能量传递效率。通常, 敏化剂到激活剂的能量传递效率可以表达为:

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3)$$

η 是能量传递效率, τ 和 τ_0 分别为存在激活剂和不存在激活剂时敏化剂 Ce^{3+} 的荧光寿命, 以用来估算敏化剂和激活剂之间的能量传递效率^[21-22]。如图 9 (b), 因为 Ce^{3+} (敏化剂) 的荧光寿命 (τ) 随着 Tb^{3+} (激活剂) 掺杂浓度的增大逐渐减小, 所以 Ce^{3+} 向 Tb^{3+} 能量传递效率 (η) 随着 x 值的增大而增大, 但是增加速率随着 Tb^{3+} 浓度的增加而减慢。当 Tb^{3+} 浓度为 0.04 和 0.05 时能量传递效率 η 接近, 分别为 54.9% 和 55.6%, 这揭示了在固定 Ce^{3+} 的掺杂浓度下, 随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的持续增加, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递效率趋向于饱和, 这一结果也说明 Ce^{3+} 到 Tb^{3+} 的能量传递是非常有效的。

共振能量传递机理一般包括以下两种作用: 其中一个交换作用, 另一个是电多极相互作用^[23]。如果能量传递是交换作用引起的, 敏化剂和激活剂之间的临界距离应该比 0.4 nm 短^[23]。在一些体系中, 浓度猝灭是因为激活剂间的能量传递达到晶体的能量表面^[24]。 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递效率可以用浓度猝灭方法来计算。根据 Blasse 提出的机理^[24], 临界距离 R_c 可以表示为:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3} \quad (4)$$

其中 N 为在一个晶胞中可以取代的格位数, X_c 为 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的总浓度, V 为晶胞体积。对 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ 基质, $N=54$, $V=3.52589 \text{ nm}^3$ 。当临界浓度 X_c 为 0.06 时, Ce^{3+} 的发光强度为不掺杂 Tb^{3+} 时强度的一半。因此, 能量传递的临界距离 R_c 计算为 1.276 nm。这一数值比 0.4 nm 大, 揭示了能量传递通过交换作用机理的几率很小。因此, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递主要是通过电多极相互作用机理进行的^[23]。根据 Dexter 的多极相互作用表达式和 Reisfeld 的近似法, 可以用下列关系表达^[23-24]:

$$\frac{\eta_0}{\eta} \propto C^{n/3} \quad (5)$$

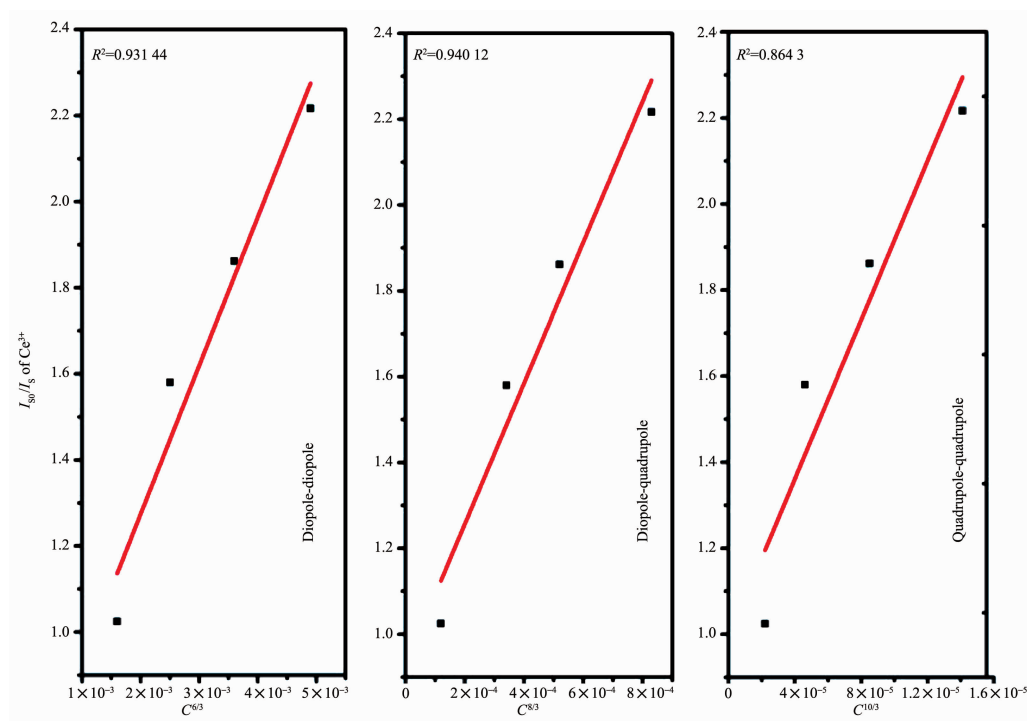
其中 η_0 和 η 为不存在和存在 Tb^{3+} 时, Ce^{3+} 的荧光量子效率; C 为 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 浓度之和; $n=6, 8$ 和 10 分别对应偶极-偶极、偶极-四极和四极-四极相互作用。 η_0/η 可以用相应的发光强度 I_{s0}/I_s 来近似计算^[25]:

$$\frac{I_{s0}}{I_s} \propto C^{n/3} \quad (6)$$

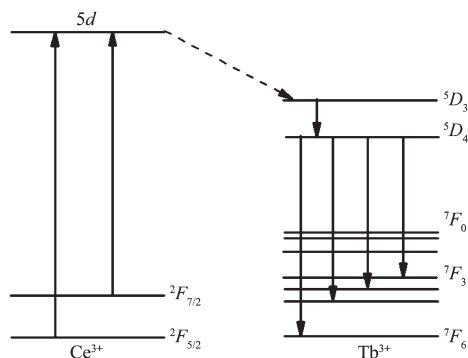
其中 I_{s0} 为 Tb^{3+} 不存在时 Ce^{3+} 的发光强度, I_s 当 Tb^{3+} 存在时 Ce^{3+} 的发光强度。

图 10 给出了当 $n=6, 8$ 和 10 时, I_{s0}/I_s 与 $C^{n/3}$ 之间的关系曲线图。只有当 $n=8$ 时, I_{s0}/I_s 和 $C^{n/3}$ 之间近似呈直线关系。这可以得出结论: Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递机理为偶极-四极相互作用。因此, 在 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ 基质中, 电偶极-四极相互作用在能量传递机理中占主导地位。

图 11 为 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的能级结构与能量传递过程。对于 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共激活的 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7$ 样品, Ce^{3+} 被激发后, 从基态跃迁至 5d 高能态, 由于 5d 态与 Tb^{3+}

图 10 Ce^{3+} 的 I_{50}/I_5 与 $C^{6/3}$ 、 $C^{8/3}$ 和 $C^{10/3}$ 之间的关系曲线Fig.10 Relation curve between I_{50}/I_5 of Ce^{3+} with $C^{6/3}$, $C^{8/3}$ and $C^{10/3}$

的 5D_3 和 5D_4 能级非常接近,因此,可以将部分能量通过弛豫过程无辐射共振传递给 Tb^{3+} 的 5D_3 和 5D_4 能级,因此,可以有效增强 Tb^{3+} 特征发射强度^[26-27]。

图 11 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的能级结构与能量传递过程Fig.11 Energy level structure and energy transfer process of Ce^{3+} and Tb^{3+}

2.3 色度图分析

表 1 为各个样品的 CIE 坐标。图 12 为 $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ 样品的色坐标在 CIE 色度图上的分布。

从图 12 中发现,当 $y=0, x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ 时,色坐标有规律地变化,对应于 1, 2, 3, 4, 5, 6 点。 $x=0.005$ 时,对应于图中的蓝色发射(1 点);当 $x=0.05$ 时的色坐标对应于蓝绿光发射(6 点)。

表 1 $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ 样品的 CIE 坐标
Table 1 CIE coordinate of $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ samples

No.	CYP: $y\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$	CIE x	CIE y
1	$y=0; x=0.005$	0.182 2	0.257 4
2	$y=0; x=0.01$	0.192 3	0.304 8
3	$y=0; x=0.02$	0.197 5	0.333 6
4	$y=0; x=0.03$	0.195 3	0.334 4
5	$y=0; x=0.04$	0.203 1	0.363 5
6	$y=0; x=0.05$	0.193 7	0.323 3
7	$y=0.03; x=0.005$	0.168 3	0.112 5
8	$y=0.03; x=0.01$	0.175 3	0.209 1
9	$y=0.03; x=0.02$	0.190 1	0.350 2
10	$y=0.03; x=0.03$	0.193 9	0.389 2
11	$y=0.03; x=0.04$	0.195 9	0.396 8
12	$y=0.03; x=0.05$	0.216 4	0.547 7

随着 Tb^{3+} 浓度的增加,对应的色坐标 x 值和 y 值逐渐增加。这是由于 Tb^{3+} 的蓝光发射逐渐减弱,绿光逐渐增强导致的。结果表明,通过调整 Tb^{3+} 的浓度可以实现对发光颜色的控制。7~12 点分别对应于 $y=0.03, x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ 的色坐标,均随着 Tb^{3+} 浓度的增加,对应的色坐标也是规律性变化,即 x 值和 y 值逐渐增加。

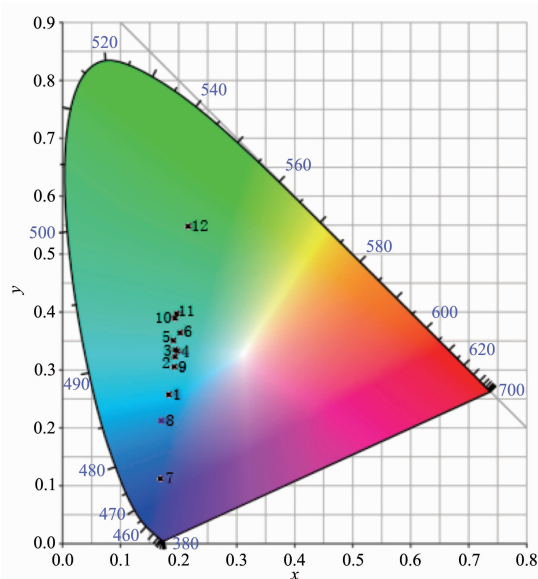


图 12 $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ 样品的色坐标分布图
Fig.12 CIE chromaticity diagram of $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}, x\text{Tb}^{3+}$ samples

3 结 论

本文采用水热法合成了 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺的 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米荧光粉。详细研究了样品中 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 单掺和共掺时的发光性能以及共掺杂时离子之间的能量传递过程。在紫外光激发下,对于 $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-x}(\text{PO}_4)_7:x\text{Tb}^{3+}$ 样品,当 Tb^{3+} 的掺杂浓度低于 0.01 时,发射光谱主要以基于 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁产生的蓝光为主;而掺杂浓度大于 0.01 时,光谱主要以基于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=5, 6)$ 跃迁的绿光发射为主。这表明,通过 Tb^{3+} 浓度的调节可以实现对发光颜色的控制。对于 $\text{Ca}_9\text{Y}_{1-y}(\text{PO}_4)_7:y\text{Ce}^{3+}$,随 Ce^{3+} 掺杂量增大,样品发光强度表现出了持续增大的变化趋势。在 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺的 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 样品中, Ce^{3+} - Tb^{3+} 之间存在能量传递作用,能量传递机理是偶极-四极相互作用。由浓度猝灭方法计算得到的 Ce^{3+} - Tb^{3+} 之间发生能量传递的临界距离为 1.276 nm。 Ce^{3+} - Tb^{3+} 之间最大的能量传递效率为 55.6%。 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的发光颜色可以通过激活离子之间的能量传递和共发射得到可控调节。总之, $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米荧光材料表现出较好的发光性能,在显示、照明等领域具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Geng D L, Kang X J, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**: 12986-12994
- [2] Wang T, Hu Y H, Chen L, et al. *Appl. Phys. A*, **2015**,**120** (1):301-308
- [3] Xu M J, Wang L X, Jia D Z, et al. *J. Chem. Phys.*, **2015**,**17**: 28802-28808
- [4] Mi X Y, Shi H, Wang Z, et al. *J. Mater. Sci.*, **2016**,**51**:3545-3554
- [5] Bao A, Yang H, Tao C Y. *Curr. Appl. Phys.*, **2009**,**9**:1252-1256
- [6] Wen D W, Dong Z Y, Shi J S, et al. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2013**,**2**(9):R178-R185
- [7] Zhang J, Wang Y H, Huang Y. *Opt. Mater.*, **2011**,**33**:1325-1330
- [8] Wen F S, Chen J S, Moon J H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:3114-3118
- [9] Huang C H, Kuo T W, Chen T M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**,**2**(5):1395-1399
- [10] Blasse G, Bril A. *Philips Res. Rep.*, **1967**,**22**:481-504
- [11] Sohn K, Choi Y, Park H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**:2375-2379
- [12] Reisfeld R, Greenber E, Velapold R, et al. *J. Chem. Phys.*, **1972**,**56**:1698-1705
- [13] WU Jiang(吴疆), ZHANG Ping(张萍), JIANG Chun-Dong(蒋春东). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(6): 1201-1206
- [14] Liu X, Lin J. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**:221-228
- [15] Xue Y, Xiao F, Zhang Q. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2011**, **78**:1445-1448
- [16] LUO Yi(罗懿), XIA Zhi-Guo(夏志国). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(4):665-670
- [17] Van U. *J. Lumines*, **1984**,**29**:1-9
- [18] Zhao C, Yin X, Wang Y, et al. *J. Lumin.*, **2012**,**132**(3):617-621
- [19] Mi X Y, Sun J C, Zhou P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2015**,**3** (17):4471-4481
- [20] Li G G, Geng D L, Shang M M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:21882-21892
- [21] Li K, Zhang Y, Li X, et al. *Dalton Trans*, **2015**,**44**(10):4683-4692
- [22] Paulose P I, Jose G, Thomas V, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**,**64**(5):841-846
- [23] Dexter D L, Schulman J H. *J. Chem. Phys.*, **1954**,**22**(6):1063-1070
- [24] Blasse G. *Philips Res. Rep.*, **1969**,**24**:131-144
- [25] Liu C C, Liu R S, Tang Y S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**(9):248-251
- [26] Kuo T W, Chen T M. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**(6): 216-220
- [27] Shi S K, Li J L, Zhang X J, et al. *J. Lumin.*, **2016**,**180**:214-218