第39卷第期 2023年月

Preparation, luminescence properties, and energy transfer of color-tunable whitlockitetype $Ca_8MgBi(PO_4)_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} phosphors

YANG Quan-Liang, XU Meng-Jiao, FENG Xia, ROUZITUOHUTI Amannisaihan, MULATI Kulisen, JUMA Asihati

DOI:10.11862/CJIC.2023.016 Chinese J. Inorg. Chem., **2023,39**(00):-



A series of $\rm Ca_8MgBi(PO_4)_7\colon Ce^{3+}$, $\rm Tb^{3+}$ phosphors with whitlockite - type structure and tunable blue to green emission have been obtained utilizing $\rm Ce^{3+}$ - $\rm Tb^{3+}$ energy transfer.

发光颜色可调的白磷钙矿结构 $Ca_8MgBi(PO_4)_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} 荧光粉的制备、发光性能及能量传递

杨全亮# 徐梦姣#.* 冯 霞 阿曼尼萨汗·肉孜托胡提 库丽森·木拉提 阿斯哈提·居马 (新疆大学化学学院,省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室,乌鲁木齐 830017)

摘要:采用具有白磷钙矿结构的磷酸盐作为目标产物,通过高温固相法制备了发光颜色可调的 Ca₈MgBi(PO₄)₇: Ce³⁺, Tb³⁺荧光 粉。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和荧光光谱等表征手段对其物相组成、微观形貌及发光性能进行了详 细研究。结果表明:掺杂少量的 Ce³⁺、Tb³⁺并没有改变 Ca₈MgBi(PO₄)₇基质的晶体结构。荧光光谱和荧光寿命曲线确定了 Ce³⁺. Tb³⁺之间存在能量传递,其能量传递机制为四极-四极相互作用,能量传递效率可达81%。固定 Ce³⁺浓度而逐渐增加 Tb³⁺的掺 杂量时,系列 Ca₈MgBi(PO₄)₇:0.08Ce³⁺, yTb³⁺荧光粉的发光颜色可由蓝光调至绿光,从而实现发光颜色的可控化。

关键词:白磷钙矿;颜色可调;发光材料;Ce³⁺;Tb³⁺;能量传递 中图分类号:0061;TQ422 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2023)00-0000-07 DOI:10.11862/CJIC.2023.016

Preparation, luminescence properties, and energy transfer of color-tunable whitlockite-type Ca₈MgBi(PO₄)₇: Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors

YANG Quan-Liang[#] XU Meng-Jiao^{#,*} FENG Xia ROUZITUOHUTI Amannisaihan MULATI Kulisen JUMA Asihati

(State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, College of Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: A series of $Ca_8MgBi(PO_4)_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} phosphors with whitlockite-type structure and adjustable color were prepared by the high-temperature solid-phase method. The phase composition, microstructure, and luminescence properties were studied by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and fluorescence spectroscopy. X-ray diffraction results confirmed doping a small amount of Ce^{3+} and Tb^{3+} did not change the crystal structure of the matrix. The energy transfer between Ce^{3+} - Tb^{3+} was confirmed by the fluorescence spectrum and fluorescence lifetime curve. The energy transfer mechanism was quadrupole - quadrupole interaction, and the energy transfer efficiency could reach 81%. The emission color of the series $Ca_8MgBi(PO_4)_7$: 0.08 Ce^{3+} , yTb^{3+} phosphors can be adjusted from blue light (0.165 0, 0.013 4) to green light (0.258 4, 0.562 9) by changing the doping concentrations of Tb^{3+} , realizing the controllable emission color change.

Keywords: whitlockite structure; color-tunable; luminescence material; Ce³⁺; Tb³⁺; fenergy transfer

收稿日期:2022-07-26。收修改稿日期:2023-01-03。

国家自然科学基金(No.21701138)、新疆维吾尔自治区自然科学基金(No.2022D01C72)和新疆大学大学生创新训练计划项目 (No.202110755044)资助。

*共同第一作者。

*通信联系人。E-mail:xmj_1117@163.com

0 引 言

作为新一代照明光源,白光发光二极管 (WLEDs)因具有高效、绿色、节能的优点而备受人们 青睐^[1-3]。目前,实现WLEDs的主要方式是用 Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺和蓝光芯片组合而成。但由该方式得 到的白光缺乏红光,导致显色指数低,限制了其应 用^[4-5]。相比之下,由紫外/近紫外芯片激发红绿蓝三 基色得到白光可解决上述存在的问题。因此,研发 新型荧光粉具有十分重要的实际意义。

Tb³⁺常作为绿色荧光粉的激活剂,在荧光材料 方面受到人们广泛关注^[6-8]。然而,Tb³⁺跃迁不能有 效地吸收紫外光,导致其发光效率低。能量传递作 为一种调控策略,可有效提高荧光粉的发光效率, 同时也是一种调节材料发光颜色的方法。选择合 适的敏化剂至关重要,其中Ce³⁺的4*f*-5*d*允许跃迁且 5*d*轨道裸露,使其发射范围从紫外到可见光区变 化^[9-10]。因此,可通过Ce³⁺的共掺来敏化Tb³⁺的发光 强度。近年来,许多发光效率高的Ce³⁺、Tb³⁺的发光 光粉被相继报道,例如:LaMgAl_{11-x}Si_{3x/4}O_{19-3x/2}N_x:Ce³⁺, Tb^{3+[13]}、Sr₄Gd₃Na₃(PO₄)₆F₂:Ce³⁺, Tb^{3+[14]}、BaLu₆(Si₂O₇)₂ (Si₃O₁₀):Ce³⁺,Tb^{3+[15]}、Ba₂Y₅B₅O₁₇:Ce³⁺, Tb^{3+[16]}、Ca₉Bi (PO₄)₇:Ce³⁺,Tb³⁺,Mn^{2+[17]}等。

具有白磷钙矿结构的β-Ca₃(PO₄)。荧光粉的晶体 结构中有不同的Ca²⁺格位,可为稀土离子提供丰富 的晶体场环境,同时可被不同价态的阳离子取代形 成多种衍生物,进而成为研究热点[18-19]。目前,已报 道的相关荧光粉有 Ca_aMnNa(PO₄)7: Eu^{2+[20]}、Ca_sZnGd $(PO_4)_7$: Eu²⁺, Mn^{2+[21]}, Ca_{8-r}Sr_rMgGd(PO₄)₇: Eu²⁺, γ Mn^{2+[22]}, Sr₈MgLa(PO₄)₇: Ce³⁺/Eu²⁺/Mn^{2+[23]} 等。 其中, Ca₈MgBi (PO₄)₇(CMBP)属于白磷钙矿家族的一员,具有特殊的 空间结构、稳定的物化性质以及优良的发光性能, 为其它掺杂离子提供了有利条件,因而作为荧光粉 的基质材料被广泛研究。目前,对Ce³⁺、Tb³⁺掺杂的 CMBP荧光粉的研究还未见报道。在此,以CMBP 为基质,利用Ce3+-Tb3+之间能量传递策略,制备一种 发光颜色可调的CMBP:Ce3+,Tb3+荧光粉。利用一系 列表征手段对荧光粉的物相组成、微观形貌及发光 性能进行研究。通过调控Tb³⁺的掺杂量,荧光粉的 发光强度显著提高,并实现了材料的发光颜色由蓝 光到绿光的调控。

1 实验部分

报

1.1 试剂与仪器

所涉及的试剂主要有碳酸钙(CaCO₃, AR)、氧化 镁 (MgO, AR)、氧化铋 (Bi₂O₃, AR)、磷酸二氢铵 (NH₄H₂PO₄, AR)、氧化铈(CeO₂, AR)、氧化铽(Tb₄O₇, AR)。所涉及的仪器主要有X射线粉末衍射仪 (XRD, BrukerD8 Advance,德国, Cu Kα辐射源, λ = 0.1506 nm,加速电压40 kV,发射电流40 mA,扫描 范围5°~80°)、场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S-4800,日本,工作电压3.0 kV)、荧光分光光 度计(Hitachi F-4500,日本,激发光源为150 W Xe灯) 和瞬态荧光光谱仪(JY-FL3,法国)等。

1.2 CMBP: Ce³⁺, Tb³⁺荧光粉的制备

采用高温固相法制备具有白磷钙矿结构的系列 CMBP: xCe³⁺(其中, x 为 Ce³⁺掺杂浓度, x=0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14, n_{Ce} : n_{Bi} =x: (1-x))、CMBP: 0.08Ce³⁺, yTb³⁺(其中, y 为 Tb³⁺掺杂浓度, y=0.00、0.01、0.03、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50, n_{Tb} : n_{Bi} =y: (0.92-y))荧光粉。按化学计量比准确称取CaCO₃、MgO、Bi₂O₃、NH₄H₂PO₄、CeO₂、Tb₄O₇后,将其放入玛瑙研钵中充分研磨均匀,然后倒入瓷舟中并置于管式炉内。随后通H₂/N₂还原气体(5:95, *V/V*),在1200℃下保温4h,所得产物再经二次研磨成粉末状。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1a 为纯相 CMBP、掺杂不同浓度 Ce³⁺、Tb³⁺的 CMBP 的 XRD 图 。如图所示, CMBP、CMBP: 0.08Ce³⁺、CMBP: 0.40Tb³⁺、CMBP: 0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺ 的 XRD 图与 CMBP标准卡片 (PDF No.46-0400)基本 吻合,说明少量的 Ce³⁺、Tb³⁺掺杂没有改变基质的晶体结构。另外,利用 Jade 软件,对所得样品的衍射数据进行对比,并将其列于表1。结果表明,与未掺杂的 CMBP 相比,单掺杂或双掺杂样品的晶胞体积 略有降低。这可能是由于 Ce³⁺和 Tb³⁺的离子半径小于基质中阳离子 Bi³⁺的半径,初步判断 Ce³⁺和 Tb³⁺取代 Bi³⁺进入晶格,从而使晶胞体积减小。

根据无机晶体数据库提供的相关数据,图 1b为 CMBP的晶体结构,其与β-Ca₃(PO₄)₂的结构相同,该 类晶体属于六方晶系,具有R3c点群,晶胞参数a=b=1.043 0 nm,c=3.740(5) nm,Z=6。从图 1b的晶体结



图 1 (a) 样品的 XRD 图; (b) CMBP 的晶体结构; (c) CMBP:0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺的 SEM 图 Fig.1 (a) XRD patterns of all samples; (b) Unit cell structure of CMBP; (c) SEM image of CMBP:0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺

表1 样品的晶胞参数 Table 1 Cell parameters of the samples

Sample	<i>a /</i> nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm	V / nm^3
CMBP	1.035 5	1.035 5	3.728 6	3.462 6
CMBP:0.08Ce ³⁺	1.032 9	1.032 9	3.726 8	3.443 2
$\mathrm{CMBP}{:}0.40\mathrm{Tb}^{3+}$	1.034 6	1.034 6	3.711 7	3.440 9
CMBP:0.08Ce ³⁺ , 0.40Tb ³⁺	1.033 6	1.033 6	3.710 1	3.432 4

构中可以看出, Ca有5种晶体学格位(Ca1~Ca5), Ca1、Ca2、Ca3和Ca5位点对应的氧原子的配位数分 别为8、8、9和6, 而Ca4只有50%的位置被占据。这 5种非等效的位置, 为其它离子的占据提供了有利 条件。在CMBP基质的晶体结构中, Ca²⁺和Bi³⁺主要 占据Ca1、Ca2、Ca3的格位, 而Mg²⁺主要占据Ca5格 位^[24-25]。Ce³⁺和Tb³⁺在CMBP基质中可能取代Bi³⁺的 位置。一般来说, 如果能够实现取代, 掺杂离子与 可能取代离子之间的半径偏差(D_i)不应超过30%。 其中, D.的计算公式如下^[26]:

第 期

 $D_{\rm r} = (R_{\rm m,CN} - R_{\rm d,CN}) \times 100\% / R_{\rm m,CN}$ (1)

式中, CN 为基质中离子的配位数, $R_{m,CN}$ 为基质离子的配位半径, $R_{d,CN}$ 为掺杂离子的配位半径。计算结果列于表 2 中, 由表可知, Ce³⁺和 Tb³⁺(CN=9)与 Bi³⁺(CN=9)的 D_r 分别为 3.548% 和 11.693%, Ce³⁺和 Tb³⁺

(CN=8)与Bi³⁺(CN=8)的D_r分别为2.308%和11.111%, 均小于30%。依据离子半径和价态相似原则,进一

表 2 基质离子和掺杂离子的半径、CN 以及*D*_r值 Table 2 Radii, CN, and *D*_r values of matrix and dopant ions

	CN	T ' 1' /	D IM
lon	CN	Ionic radius / nm	$D_{\rm r}$ /%
Ca ²⁺	8	0.112 0	_
	6	0.100 0	
Bi ³⁺	9	0.124 0	_
	8	0.117 0	
Mg^{2+}	6	0.072 0	—
Ce ³⁺	9	0.119 6	3.548
	8	0.114 3	2.308
Tb ³⁺	9	0.109 5	11.693
	8	0.104 0	11.111

报

步推测 Ce^{3*}和 Tb^{3*}主要取代 Bi^{3*}的位置。图 1c 为 CMBP:0.08Ce^{3*},0.40Tb^{3*}的 SEM 图。从图中看出经 过高温煅烧后荧光粉的形貌呈块状团聚状态且尺 寸较大。

2.2 发光性能及机理分析

 下,样品的激发光谱主要由 2 个部分组成,即 200~300 nm 之间的 4*f*-5*d* 自旋允许跃迁的强激发带和 300~400 nm 之间的 4*f*-4*f*禁戒跃迁的弱激发带。其中位于 304、319、341、353、370、378 nm 的激发峰,分别对应 Tb³⁺的⁷F₆-⁵H₆、⁷F₆-⁵D₀、⁷F₆-⁵L₇、⁷F₆-⁵L₉、⁷F₆-⁵G₅、 ⁷F₆-⁵G₅既迁。在 227 nm 激发下,CMBP:0.40Tb³⁺的发射光谱在 400~650 nm 之间有一系列 Tb³⁺的特征发射峰,分别位于 416、440、492、544、585、619 nm,可归因于 Tb³⁺的特征跃迁⁵D₃-⁷F₅、⁵D₃-⁷F₄、⁵D₄-⁷F₆(27-8)。

对比图 2a 中 CMBP:0.08Ce³⁺的发射光谱和图 2b 中 CMBP:0.40Tb³⁺的激发光谱发现,二者在 300~400 nm之间有部分重叠,初步预测在 CMBP基质中 Ce³⁺-Tb³⁺之间可能存在能量传递。为了研究其发光行 为,对双掺杂样品 CMBP:0.08Ce³⁺,0.40Tb³⁺进行了荧 光表征,如图 2c 所示。在 CMBP:0.08Ce³⁺,0.40Tb³⁺ 的荧光光谱图中,在 298 nm 激发波长下,样品的发 射光谱由 Ce³⁺的宽带发射峰(位于 360 nm)和若干



Inset: Relationship between Ce³⁺ concentration and luminescence intensity of CMBP: *x*Ce³⁺ (*x*=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14)
 图 2 (a) CMBP: 0.08Ce³⁺的激发和发射光谱; (b) CMBP: 0.40Tb³⁺的荧光光谱图; (c) CMBP: 0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺的激发和发射光谱; (d) Ce³⁺-Tb³⁺能级跃迁示意图

Fig.2 (a) Excitation and emission spectra of CMBP:0.08Ce³⁺; (b) Fluorescence spectra of CMBP:0.40Tb³⁺; (c) Excitation and emission spectra of CMBP:0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺; (d) Schematic diagram of Ce³⁺-Tb³⁺ energy level transition

Tb³⁺的特征发射峰组成(最佳发射峰位于 544 nm)。 在 544 nm下 CMBP:0.08Ce³⁺,0.40Tb³⁺的激发光谱与 CMBP:0.08Ce³⁺的激发光谱非常相似。值得注意的 是,Ce³⁺和Tb³⁺共掺的 CMBP 相对Tb³⁺单掺的 CMBP 样品的发射强度有数倍增加,这主要得益于Ce³⁺-Tb³⁺在 CMBP基质中发生了能量传递。

图 2d 为 Ce³⁺-Tb³⁺的能级跃迁示意图,进一步从 理论上说明 Ce³⁺-Tb³⁺之间发生能量传递的过程。在 紫外光(UV)的激发下,Ce³⁺的基态(²F₅₂)上的电子被 激发到激发态(²D₅₂)上,处于²D₅₂上的电子不稳定, 发生交叉弛豫到较低激发态(²D₃₂),再通过辐射跃迁 返回到 4f 基态,产生 Ce³⁺的特征发射光谱。与此同 时,由于 Ce³⁺的较低激发态²D₃₂能级与 Tb³⁺的较高激 发态⁵D₃能级的能量相近^[29-30],可通过非辐射跃迁的 形式将 Ce³⁺能量转移到 Tb³⁺的⁵D₃能级,经过交叉弛 豫到达 Tb³⁺的⁵D₄激发态,再从 ⁵D₄返回到 ⁷F_J(J=3、4、 5、6),最终产生 Tb³⁺的绿色特征发射光谱。

随后,系统地分析了样品CMBP:0.08Ce³⁺,yTb³⁺ (y=0.00、0.01、0.03、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50) 的发光行为来阐明在 CMBP 基质中 Ce³⁺-Tb³⁺之间的 能量传递机制。在图 3a 中,固定 Ce³⁺的掺杂浓度为 0.08,逐渐增加 Tb³⁺的掺杂量,发现在 549 nm 处 Tb³⁺ 的发射强度在 y=0.40 时达到波峰随后下降,而在 365 nm 处 Ce³⁺的发射强度呈单调下降的趋势,图 3a 中插图可直观地看出这一变化规律。通过荧光寿 命测试可有效地计算出系列样品的寿命和能量传 递效率。图 3b 为 CMBP: 0.08Ce³⁺, yTb³⁺ (y=0.00、 0.01、0.03、0.05、0.10、0.2、0.30、0.40、0.50)的荧光寿 命图。对荧光寿命衰减曲线进行拟合后发现,Ce³⁺ 的荧光寿命衰减曲线均符合单指数函数^[31-32]:

 $I=I_0\exp(t/\tau)$

(2)

其中, I_0 和I分别是 Ce³⁺在时间为0和t时的发光强度, τ 是荧光寿命。经计算在 CMBP:0.08Ce³⁺,yTb³⁺ 系列样品中 Ce³⁺的荧光寿命分别为 32.19、29.38、 25.69、19.90、18.17、12.25、10.96、9.92 和 8.67 ns。 Ce³⁺的 τ 值随 Tb³⁺掺杂浓度的增加单调递减,从而进 一步验证了 Ce³⁺-Tb³⁺之间存在能量传递。再通过式 **3**计算 Ce³⁺-Tb³⁺之间的能量传递效率(η_{τ})^[31-32]:



图 3 CMBP:0.08Ce³⁺, yTb³⁺的(a) 发射光谱、(b) Ce³⁺的荧光寿命衰减曲线、(c) 能量传递效率和荧光寿命图和(d) *I*_{s0}/*I*_s-*c^{n/3}*关系图 Fig.3 (a) Emission spectra, (b) fluorescence lifetime decay curves of Ce³⁺, (c) energy transfer efficiency and fluorescence lifetime diagrams, and (d) *I*_{s0}/*I*_s-*c^{n/3}* relationship diagram of CMBP:0.08Ce³⁺, yTb³⁺

0.9

0.8

(3)

 $(\mathbf{4})$

6

其中 I_{s0} 表示 CMBP: 0.08Ce³⁺中Ce³⁺的发光强度, I_s 表示 CMBP: 0.08Ce³⁺, yTb³⁺系列样品中Ce³⁺的发光强度。如图 3c 所示,随着Tb³⁺浓度的增加, η_T 逐渐增加。计算得出当y=0.50时, Ce³⁺-Tb³⁺之间的能量传递效率达到最大,即 $\eta_T=81\%$ 。

一般情况下,多极相互作用和交换相互作用为 能量传递的2种形式。在CMBP:0.08Ce³⁺,yTb³⁺中, 敏化剂Ce³⁺与激活剂Tb³⁺之间的临界距离*R*。的大小 是决定Ce³⁺-Tb³⁺之间属于何种能量传递机制的关键 因素,*R*。可通过下式计算^[31]:

$$R_{\rm c} = 2[3V/(4N\pi\chi_{\rm c})]^{1/3}$$

式中,*V*代表 CMBP 的晶胞体积,*N*代表一个晶胞中 可被阳离子占据的晶格数量, χ_e 是临界浓度。对于 CMBP: Ce³⁺, Tb³⁺而言, *V*=3.471 1 nm, *N*=6, χ_e =0.48。 根据上述公式可以计算出 R_e =1.321 nm,该值很明显 大于 0.5 nm,表明 Ce³⁺-Tb³⁺之间的能量传递机制均 属于多极相互作用。

多极相互作用包括偶极-偶极(dipole-dipole, d-d)、偶极-四极(dipole-quadrupole, d-q)和四极-四极 (quadrupole-quadrupole, q-q)相互作用3种类型, 可通 过下列公式^[33]确定 Ce³⁺-Tb³⁺之间的能量传递类型:

$$\frac{I_{\rm S0}}{I_{\rm S}} \propto c^{\frac{n}{3}} \tag{5}$$

其中,*c*是掺杂离子的总浓度(*x*+*y*)。由式**5**计算得到 CMBP: 0.08Ce³⁺, *y*Tb³⁺的 I_{so}/I_s - $c^{n/3}$ 关系曲线, 如图 3d 所示,其中n=3、6、8、10时, 分别对应于交换相互作 用、d-d、d-q、q-q相互作用。从线性拟合度数据来 看,n=10时线性拟合度最接近于1,由此可知CMBP 基质中Ce³⁺-Tb³⁺之间的能量传递机制为q-q相互 作用。

2.3 CIE 色度图分析

CIE 色度图是一种可用人眼直观观察和判断荧 光粉发光颜色的工具。在CMBP: Ce³⁺, Tb³⁺体系中, 通过调节Tb³⁺的掺杂浓度实现了对荧光粉 CMBP: 0.08Ce³⁺, yTb³⁺发光颜色的调控。图4展示了 CMBP: 0.08Ce³⁺, yTb³⁺(y=0.00~0.50)荧光粉的 CIE 色度图,相 应的色坐标列于表3中。由此可知,得益于Ce³⁺-Tb³⁺ 之间的能量传递,随着Tb³⁺的掺杂浓度从0增加到 0.50,样品的 CIE 色度坐标从(0.165 0,0.013 4)变到 (0.258 4,0.562 9),即样品的发光颜色逐渐从蓝色发 光转变为绿色发光。



图4 样品的CIE色度图

Fig.4 CIE chromaticity diagram of the samples

表3 系列样品的CIE色度坐标值

 Table 3
 CIE chromaticity coordinate values of series samples

Point	Sample	CIE (X, Y)
1	$\mathrm{CMBP}{}^{\scriptscriptstyle +}\mathrm{0.08Ce}^{\scriptscriptstyle 3+}$	(0.165 0, 0.013 4)
2	$\mathrm{CMBP}\!:\!0.08\mathrm{Ce}^{3+}\!,0.01\mathrm{Tb}^{3+}$	$(0.184\ 3,\ 0.090\ 8)$
3	$\rm CMBP{:}0.08Ce^{3+}, 0.03Tb^{3+}$	$(0.196\ 4,\ 0.170\ 8)$
4	$\mathrm{CMBP}{:}0.08\mathrm{Ce}^{3*},0.05\mathrm{Tb}^{3*}$	(0.209 0, 0.237 3)
5	CMBP: $0.08Ce^{3+}$, $0.10Tb^{3+}$	$(0.225\ 8, 0.338\ 0)$
6	$\mathrm{CMBP}{:}0.08\mathrm{Ce}^{3+},0.20\mathrm{Tb}^{3+}$	$(0.244\ 5, 0.460\ 1)$
7	$\mathrm{CMBP}{:}0.08\mathrm{Ce}^{3+},0.30\mathrm{Tb}^{3+}$	(0.2535, 0.5259)
8	$\mathrm{CMBP}{:}0.08\mathrm{Ce}^{3*},0.40\mathrm{Tb}^{3*}$	$(0.257\ 8,\ 0.549\ 2)$
9	$\rm CMBP{:}0.08Ce^{3+}, 0.50Tb^{3+}$	$(0.258\ 4,\ 0.562\ 9)$

3 结 论

采用高温固相法制备了颜色可调的 CMBP: Ce³⁺,Tb³⁺荧光粉,并对其发光性能进行研究。实验 结果表明:掺杂少量的 Ce³⁺、Tb³⁺并没有改变基质的 晶体结构,且其微观形貌为不规则且团聚的颗粒。 通过荧光光谱和荧光寿命曲线证实 Ce³⁺-Tb³⁺之间存 在能量传递,其能量传递机制为q-q相互作用, $\eta_{\rm T}$ 可 达 81%。随着 Tb³⁺掺杂量递增,系列 CMBP: 0.08Ce³⁺,yTb³⁺荧光粉的发光颜色可由蓝光(0.165 0, 0.013 4)调至绿光(0.258 4,0.562 9),实现了发光颜色 的可控化。

参考文献:

[1]Zhang X J, Yu J B, Wang J, Lei B F, Liu Y L, Chou Y J, Xie R J,

Zhang H W, Li Y R, Tian Z F, Li Y, Su Q. All-inorganic light convertor based on phosphor-in-glass engineering for next-generation modular high-brightness white LEDs/LDs. *ACS Photonics*, **2017**,**4**(4):986-995

- [2]George N C, Denault K A, Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting, Annu. Rev. Mater. Res., 2013,43:481-501
- [3]McKittrick J, Shea-Rohwer L E. Review: Down conversion materials for solid-state lighting. J. Am. Ceram. Soc., 2014,97:1327-1352
- [4]Zhang J, Shi Y R, An S S. Photoluminescence properties of Ca₉La (PO₄)₅SiO₄F₂: Ce³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺ phosphors for applications in white lightemitting diodes and optical thermometers. *Spectrochim. Acta A*, **2020**, **229**(15):117886
- [5]Cheng J, Zhang J, Bian X T, Zhai Z Y, Shi J. Photoluminescence properties, Judd-Ofelt analysis, and optical temperature sensing of Eu³⁺doped Ca₃La₇(SiO₄)₅(PO₄)O₂ luminescent materials. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **2020**,**230**:118057
- [6]Nohara A, Takeshita S, Isobe T. Mixed-solvent strategy for solvothermal synthesis of well-dispersed YBO₃: Ce³⁺, Tb³⁺ nanocrystals. *RSC Adv.*, 2014,22:11219-11224
- [7]Feng N N, Bai S W, Wang C L, Wu G, Zhang G Q, Yang J G. Energy transfer and thermal stability of novel green - emitting Ca₃Y(PO₄)₃: Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors for white LEDs. Opt. Mater., 2019,96:109317
- [8]Huo J S, Lv W, Shao B Q, Feng Y, Zhao S, You H P. Color tunable emission via efficient Ce³⁺/Tb³⁺ energy transfer pair in MgYSi₂O₅N oxynitride phosphor for near-UV-pumped white LEDs. *Dyes Pigment.*, 2017,139:174-179
- [9]Leng Z H, Li L P, Che X L, Li G S. A bridge role of Tb³⁺ in broadband excited Sr₃Y(PO₄)₃: Ce³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ phosphors with superior thermal stability. *Mater. Des.*, 2017,118:245-255
- [10]Zhang X G, Huang Y M, Gong M L. Dual-emitting Ce³⁺, Tb³⁺ codoped LaOBr phosphor: Luminescence, energy transfer and ratiometric temperature sensing. *Chem. Eng. J.*, **2017**, **307**:291-299
- [11]Yang C, Peng Z J, Hu J, Zhao P H, Shen S H, Song K X. Nitriding improvement of luminescence properties and energy-transfer behaviors of LaMgAl_{11-x}Si_{3x/4}O_{19-3x/2}N_x: 0.55Ce³⁺, 0.25Tb³⁺ phosphors for UV-light pumping lamps. *Opt. Mater.*, **2022,124**:111980
- [12]Jeong G J, Kang T W, Park Y J, Park Y J, Kim S W, Jeong G J, Lee Y, Park Y J, Bae B. Development of a cyan blue emitting Ba₃La₂ (BO₃)₄: Ce³⁺, Tb³⁺ phosphor for use in dental glazing materials: Color tunable emission and energy transfer. *RSC Adv.*, **2021**,**11**(40):24949-24957
- [13]Du W H, Zhang N, Zhuo N Z, Xie L Y, Jiang T, Zhu Y H, Cheng S W, Wang H B. Photoluminescence properties and energy transfer of apatite type Sr₃LaNa(PO₄)₃F: Ce³⁺, Tb³⁺ phosphors. *Mater. Res. Express*, **2021**,6(12):126209
- [14]Jiao M M, Dong L P, Xu Q F, Zhang L C, Wang D H, Yang C L. The structures and luminescence properties of $Sr_4Gd_3Na_3(PO_4)_6F_2$: Ce^{3+} , Tb^{3+} green phosphors with zero thermal quenching of Tb^{3+} for WLEDs. *Dalton Trans.*, **2020,49**(3):667-674
- [15]Li K, Lian H Z, Han Y Q, Shang M M, Deun R V, Lin J. BaLu₆(Si₂O₇)₂ (Si₃O₁₀): Ce³⁺, Th³⁺: A novel blue-green emission phosphor via energy transfer for UV LEDs. *Dyes Pigment.*, **2017**,**139**:701-707
- [16]Xiao Y, Hao Z D, Zhang L L, Xiao W G, Wu D, Zhang X, Pan G H, Luo Y S, Zhang J H. Highly efficient green - emitting phosphors Ba₂Y₅B₅O₁₇ with low thermal quenching due to fast energy transfer from Ce³⁺ to Tb³⁺. *Inorg. Chem.*, **2017**,**56**(8):4538-4544

- [17]Li K, Shang M M, Zhang Y, Fan J, Lian H Z, Lin J. Photoluminescence properties of single - component white - emitting Ca₉Bi(PO₄)₇: Ce³⁺, Tb³⁺, Mn²⁺ phosphors for UV LEDs. J. Mater. Chem. C, 2015,3 (27):7096-7104
- [18]Deyneko D V, Nikiforov I V, Spassky D A, Dikhtyar Y Y, Aksenov S M, Stefanovich A Y, Lazoryak B I. Luminescence of Eu³⁺ as a probe for the determination of the local site symmetry in β-Ca₃(PO₄)₂-related structures. *CrystEngComm*, **2019**,**21**(35):5235-5242
- [19]Li K, Zhang Y, Li X J, Shang M M, Lian H Z, Lin J. Tunable bluegreen emission and energy transfer properties in β-Ca₃(PO₄)₂: Eu²⁺, Tb³⁺ phosphors with high quantum efficiencies for UV-LEDs. *Dalton Trans.*, **2015,44**(10):4683-4692
- [20]Wang J D, Shang M M, Cui M, Dang P P, Liu D J, Huang D Y, Lian H Z, Lin J. Realizing an impressive red emitting Ca₉MnNa(PO₄)₇ phosphor through a dual function based on disturbing structural confinement and energy transfer. J. Mater. Chem. C, 2020,8(1):285-295
- [21]Bu X Y, Liu Y G, Wang B C, Mi R Y, Wang Z Y, Huang Z H. Photoluminescent properties of single-phase white-light Ca₈ZnGd(PO₄)₇: Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor. *Chem. Phys. Lett.*, **2020**,743:137185
- [22]Long J Q, Wang Y Z, Ma C Y, Yuan X Y, Dong W F, Ma R, Wen Z C, Du M M, Cao Y G. Photoluminescence tuning of Ca_{8-x}Sr_xMgGd (PO₄)₇: Eu²⁺, yMn²⁺ phosphors for applications in white LEDs with excellent color rendering index. RSC Adv., **2017**,7(31):19223-19230
- [23]Zheng Z, Tang W J. Tunable luminescence and energy transfer of Ce³⁺/Eu²⁺/Mn²⁺ - tridoped Sr₈MgLa(PO₄)₇ phosphor for white light LEDs. J. Alloy. Compd., 2016,663:731-737
- [24]Zhang Z W, Ren Y J, Liu L, Zhang J P, Peng Y S. Synthesis and luminescence of Eu³⁺-doped in triple phosphate Ca₈MgBi(PO₄)₇ with whitlockite structure. *Luminescence*, 2015,30:1190-1194
- [25]Wen D W, Dong Z Y, Shi J X, Gong M, Wu M M. Standard whiteemitting Ca₈MgY(PO₄)₇: Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor for white-light-emitting LEDs. ECS J. Solid State Sci. Technol., **2013**,**2**(9):178-185
- [26]Pires A M, Davilos M R. Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium and zinc orthosilicate. *Chem. Mater.*, 2001,13:21-27
- [27]Yang F, Ma H X, Liu Y F, Liu Q B, Yang Z P, Han Y. A new green luminescent material Ba₃Bi(PO₄)₃: Tb³⁺. Ceram. Int., **2013**,39:2127-2130
- [28]Liu C M, Hou D J, Yan J, Zhou L, Kuang X J, Liang H B, Huang Y, Zhang B B, Tao Y. Energy transfer and tunable luminescence of NaLa(PO₃)₄: Tb³⁺/Eu³⁺ under VUV and low-voltage electron beam excitation. J. Phys. Chem. C, **2014**,118(6):3220-3229
- [29]Liu H K, Luo Y, Mao Z Y, Liao L B, Xia Z G. A novel single-composition trichromatic white - emitting Sr_{3.5}Y_{6.5}O₂(PO₄)_{1.5}(SiO₄)_{4.5}: Ce³⁺/ Tb³⁺/Mn²⁺ phosphor: Synthesis, luminescent properties and applications for white LEDs. J. Mater. Chem. C, **2014**,2:1619-1627
- [30]Zhao M X, Zhao Z J, Yang L Q, Dong L L, Xia A Q, Chang S Y, Wei Y H, Liu Z P. The generation of energy transfer from Ce³⁺ to Eu³⁺ in LaPO₄: Ce³⁺/Th³⁺/Eu³⁺ phosphors. J. Lumin., 2018,194:297-302
- [31]Shi Y R, Cheng P, Chen J, Tong Y P, Wang C. Color tunable emission via Ce³⁺ - Tb³⁺ energy transfer in CaHfO₃ phosphor. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2019,30(19):17798-17803
- [32]Blasse G. Energy transfer between inequivalent Eu ions. J. Solid. State. Chem., 1986,2:207-211
- [33]Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids. J. Chem. Phys., 1953,21:836-850