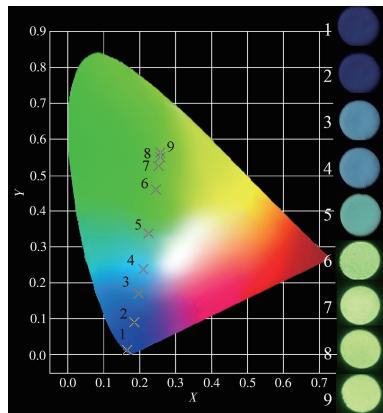


Preparation, luminescence properties, and energy transfer of color-tunable whitlockite-type $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors

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 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors with whitlockite - type structure and tunable blue to green emission have been obtained utilizing Ce^{3+} - Tb^{3+} energy transfer.

发光颜色可调的白磷钙矿结构 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 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 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 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 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 并没有改变 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7$ 基质的晶体结构。荧光光谱和荧光寿命曲线确定了 Ce^{3+} - Tb^{3+} 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 Ce^{3+} 浓度而逐渐增加 Tb^{3+} 的掺杂量时,系列 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:0.08\text{Ce}^{3+}, \gamma\text{Tb}^{3+}$ 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; Ce^{3+} ; Tb^{3+} ;能量传递

中图分类号:O061; 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 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors

YANG Quan-Liang[#] XU Meng-Jiao^{#,*} FENG Xia

ROUZITUOHUTI Amannisaihan MULATI Kulisen JUMA Asihat

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

Abstract: A series of $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 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 $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7:0.08\text{Ce}^{3+}, \gamma\text{Tb}^{3+}$ 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; Ce^{3+} ; Tb^{3+} ; 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 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 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。

Tb^{3+} 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， Tb^{3+} 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 Ce^{3+} 的 $4f-5d$ 允许跃迁且 $5d$ 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 Ce^{3+} 的共掺来敏化 Tb^{3+} 的发光强度。近年来，许多发光效率高的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺荧光粉被相继报道，例如： $\text{LaMgAl}_{11-x}\text{Si}_{3x/4}\text{O}_{19-3x/2}\text{N}_x:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[11]、 $\text{Ba}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[12]、 $\text{Sr}_3\text{LaNa}(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[13]、 $\text{Sr}_4\text{Gd}_3\text{Na}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[14]、 $\text{BaLu}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10}):\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[15]、 $\text{Ba}_2\text{Y}_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[16]、 $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{PO}_4)_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[17]等。

具有白磷钙矿结构的 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉的晶体结构中有不同的 Ca^{2+} 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 $\text{Ca}_9\text{MnNa}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}$ ^[20]、 $\text{Ca}_8\text{ZnGd}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ^[21]、 $\text{Ca}_{8-x}\text{Sr}_x\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ ^[22]、 $\text{Sr}_8\text{MgLa}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ ^[23]等。其中， $\text{Ca}_8\text{MgBi}(\text{PO}_4)_7$ (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 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂的 CMBP 荧光粉的研究还未见报道。在此，以 CMBP 为基质，利用 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 之间能量传递策略，制备一种发光颜色可调的 CMBP: $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 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 Tb^{3+} 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

1.1 试剂与仪器

所涉及的试剂主要有碳酸钙(CaCO_3 , AR)、氧化镁(MgO , AR)、氧化铋(Bi_2O_3 , AR)、磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, AR)、氧化铈(CeO_2 , AR)、氧化铽(Tb_2O_7 , AR)。所涉及的仪器主要有 X 射线粉末衍射仪(XRD, BrukerD8 Advance, 德国, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.150\text{ nm}$, 加速电压 40 kV , 发射电流 40 mA , 扫描范围 $5^\circ\sim80^\circ$)、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: $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 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: $x\text{Ce}^{3+}$ (其中, x 为 Ce^{3+} 掺杂浓度, $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$, $n_{\text{Ce}}:n_{\text{Bi}}=x:(1-x)$)、CMBP: $0.08\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ (其中, y 为 Tb^{3+} 掺杂浓度, $y=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, n_{\text{Tb}}:n_{\text{Bi}}=y:(0.92-y)$)荧光粉。按化学计量比准确称取 CaCO_3 、 MgO 、 Bi_2O_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CeO_2 、 Tb_2O_7 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 H_2/N_2 还原气体(5:95, V/V)，在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 4 h ，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 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的 CMBP 的 XRD 图。如图所示，CMBP、CMBP: 0.08Ce^{3+} 、CMBP: 0.40Tb^{3+} 、CMBP: $0.08\text{Ce}^{3+}, 0.40\text{Tb}^{3+}$ 的 XRD 图与 CMBP 标准卡片(PDF No.46-0400)基本吻合，说明少量的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 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 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 的离子半径小于基质中阳离子 Bi^{3+} 的半径，初步判断 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 取代 Bi^{3+} 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 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的结构相同，该类晶体属于六方晶系，具有 $R\bar{3}c$ 点群，晶胞参数 $a=b=1.043\text{ nm}, c=3.740(5)\text{ nm}, Z=6$ 。从图 1b 的晶体结

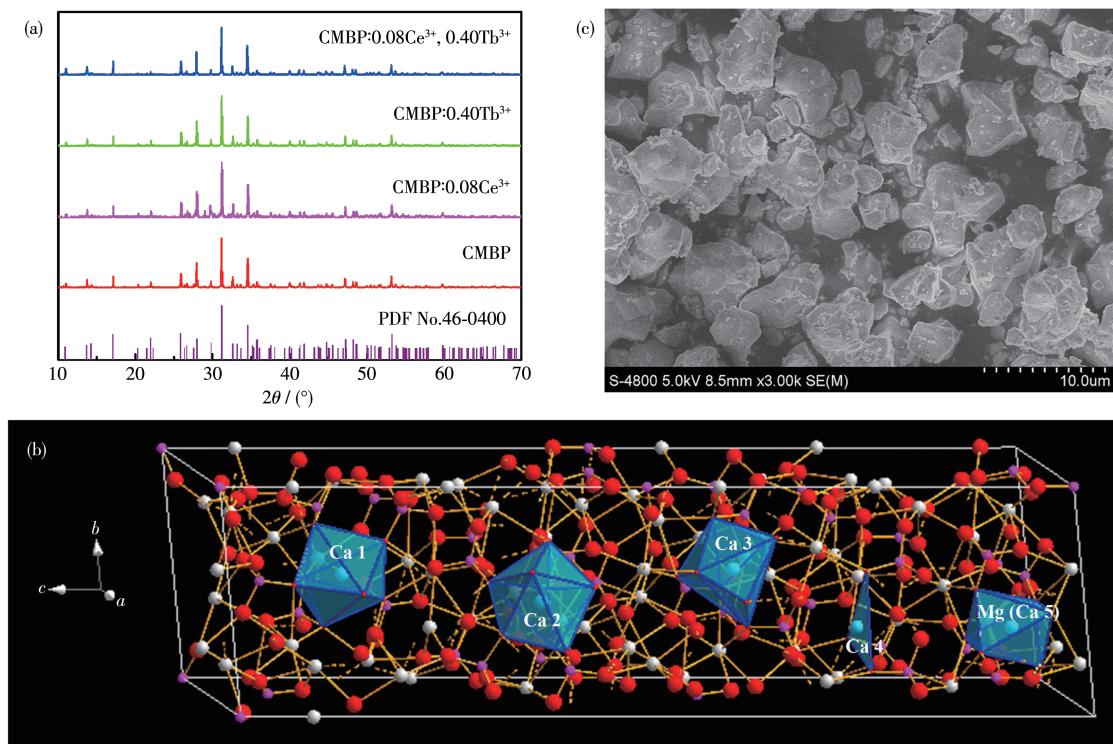
图 1 (a) 样品的 XRD 图; (b) CMBP 的晶体结构; (c) CMBP:0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺ 的 SEM 图Fig.1 (a) XRD patterns of all samples; (b) Unit cell structure of CMBP; (c) SEM image of CMBP:0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺

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	<i>V</i> / 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
CMBP:0.40Tb 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_r)不应超过 30%。其中, D_r 的计算公式如下^[26]:

$$D_r = (R_{m,CN} - R_{d,CN}) \times 100\% / R_{m,CN} \quad (1)$$

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=8) 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

Ion	CN	Ionic radius / nm	D_r / %
Ca ²⁺	8	0.112 0	—
	6	0.100 0	—
	9	0.124 0	—
Bi ³⁺	8	0.117 0	—
	9	0.119 6	3.548
Mg ²⁺	6	0.072 0	—
Ce ³⁺	8	0.114 3	2.308
	9	0.109 5	11.693
Tb ³⁺	8	0.104 0	11.111

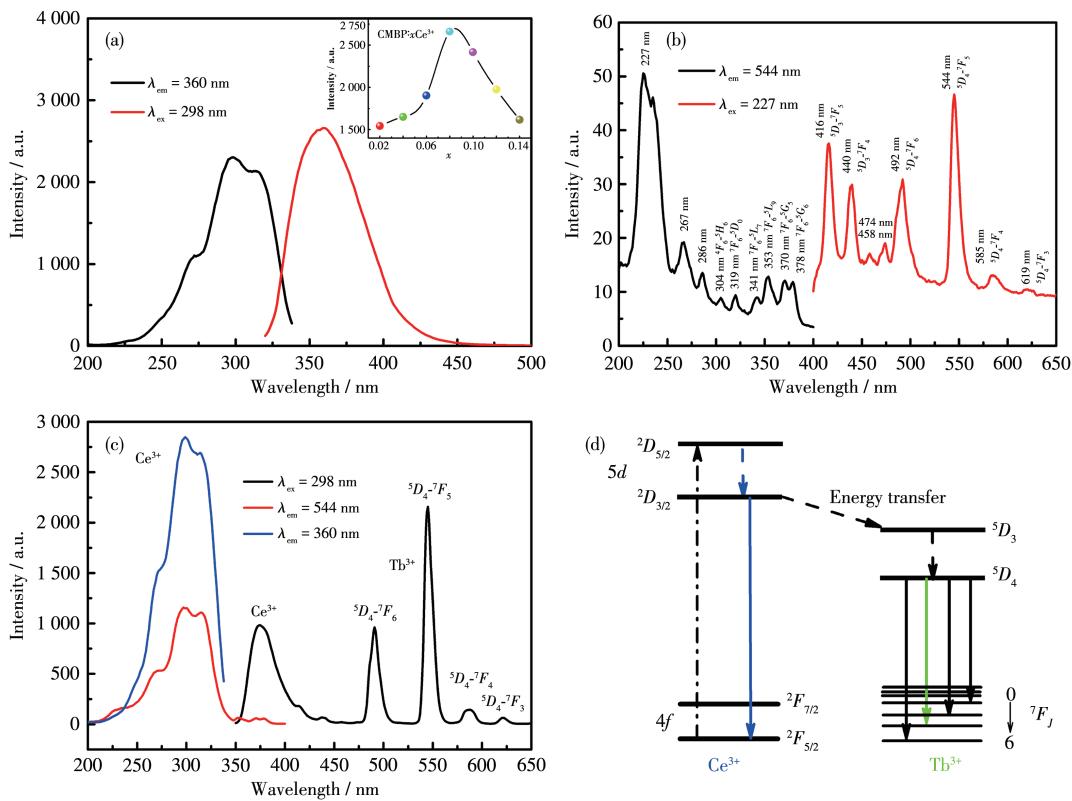
步推测 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 主要取代 Bi^{3+} 的位置。图 1c 为 CMBP: 0.08Ce³⁺, 0.40Tb³⁺ 的 SEM 图。从图中看出经过高温煅烧后荧光粉的形貌呈块状团聚状态且尺寸较大。

2.2 发光性能及机理分析

图 2 为 Ce³⁺-Tb³⁺ 单、双掺杂 CMBP 材料的荧光光谱图以及 Ce³⁺-Tb³⁺ 之间的能级跃迁示意图。如图 2a 所示, CMBP: 0.08Ce³⁺ 的发射光谱在 298 nm 激发波长下呈现宽带发射峰, 最佳发射峰位于 360 nm 处, 可归属于 Ce³⁺ 的 5d-4f 跃迁。同时, 其激发光谱在 360 nm 监测下在 200~340 nm 之间呈现宽带谱, 最佳激发峰位于 298 nm 处。为了进一步探究 Ce³⁺ 的最佳掺杂浓度, 制备了系列 CMBP: xCe³⁺ ($x=0.02\sim0.14$) 样品, 其掺杂浓度与发光强度的关系如图 2a 中插图所示。结果表明, 随着 Ce³⁺ 掺杂量的不断增加, CMBP: xCe³⁺ 的发光强度呈先增强后减弱的趋势, 其中 CMBP: 0.08Ce³⁺ 的发光强度最强。CMBP: 0.40Tb³⁺ 的荧光光谱中(图 2b), 在 544 nm 波长监测

下, 样品的激发光谱主要由 2 个部分组成, 即 200~300 nm 之间的 4f-5d 自旋允许跃迁的强激发带和 300~400 nm 之间的 4f-4f 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 $^7F_6-^5H_6$ 、 $^7F_6-^5D_0$ 、 $^7F_6-^5L_7$ 、 $^7F_6-^5L_9$ 、 $^7F_6-^5G_5$ 、 $^7F_6-^5G_6$ 跃迁。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 $^5D_3-^7F_5$ 、 $^5D_3-^7F_4$ 、 $^5D_4-^7F_6$ 、 $^5D_4-^7F_5$ 、 $^5D_4-^7F_4$ 、 $^5D_4-^7F_3$ ^[27-28]。

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: xCe³⁺ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$)

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

Tb^{3+} 的特征发射峰组成(最佳发射峰位于 544 nm)。在 544 nm 下 CMBP: 0.08 Ce^{3+} , 0.40 Tb^{3+} 的激发光谱与 CMBP: 0.08 Ce^{3+} 的激发光谱非常相似。值得注意的是, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺的 CMBP 相对 Tb^{3+} 单掺的 CMBP 样品的发射强度有数倍增加, 这主要得益于 Ce^{3+} - Tb^{3+} 在 CMBP 基质中发生了能量传递。

图 2d 为 Ce^{3+} - Tb^{3+} 的能级跃迁示意图, 进一步从理论上说明 Ce^{3+} - Tb^{3+} 之间发生能量传递的过程。在紫外光(UV)的激发下, Ce^{3+} 的基态($^2F_{5/2}$)上的电子被激发到激发态($^2D_{5/2}$)上, 处于 $^2D_{5/2}$ 上的电子不稳定, 发生交叉弛豫到较低激发态($^2D_{3/2}$), 再通过辐射跃迁返回到 $4f$ 基态, 产生 Ce^{3+} 的特征发射光谱。与此同时, 由于 Ce^{3+} 的较低激发态 $^2D_{3/2}$ 能级与 Tb^{3+} 的较高激发态 5D_3 能级的能量相近^[29-30], 可通过非辐射跃迁的形式将 Ce^{3+} 能量转移到 Tb^{3+} 的 5D_3 能级, 经过交叉弛豫到达 Tb^{3+} 的 5D_4 激发态, 再从 5D_4 返回到 $^7F_J(J=3, 4, 5, 6)$, 最终产生 Tb^{3+} 的绿色特征发射光谱。

随后, 系统地分析了样品 CMBP: 0.08 Ce^{3+} , $y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$)

的发光行为来阐明在 CMBP 基质中 Ce^{3+} - Tb^{3+} 之间的能量传递机制。在图 3a 中, 固定 Ce^{3+} 的掺杂浓度为 0.08, 逐渐增加 Tb^{3+} 的掺杂量, 发现在 549 nm 处 Tb^{3+} 的发射强度在 $y=0.40$ 时达到波峰随后下降, 而在 365 nm 处 Ce^{3+} 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: 0.08 Ce^{3+} , $y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$) 的荧光寿命图。对荧光寿命衰减曲线进行拟合后发现, Ce^{3+} 的荧光寿命衰减曲线均符合单指数函数^[31-32]:

$$I = I_0 \exp(t/\tau) \quad (2)$$

其中, I_0 和 I 分别是 Ce^{3+} 在时间为 0 和 t 时的发光强度, τ 是荧光寿命。经计算在 CMBP: 0.08 Ce^{3+} , $y\text{Tb}^{3+}$ 系列样品中 Ce^{3+} 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。 Ce^{3+} 的 τ 值随 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加单调递减, 从而进一步验证了 Ce^{3+} - Tb^{3+} 之间存在能量传递。再通过式 3 计算 Ce^{3+} - Tb^{3+} 之间的能量传递效率(η_f)^[31-32]:

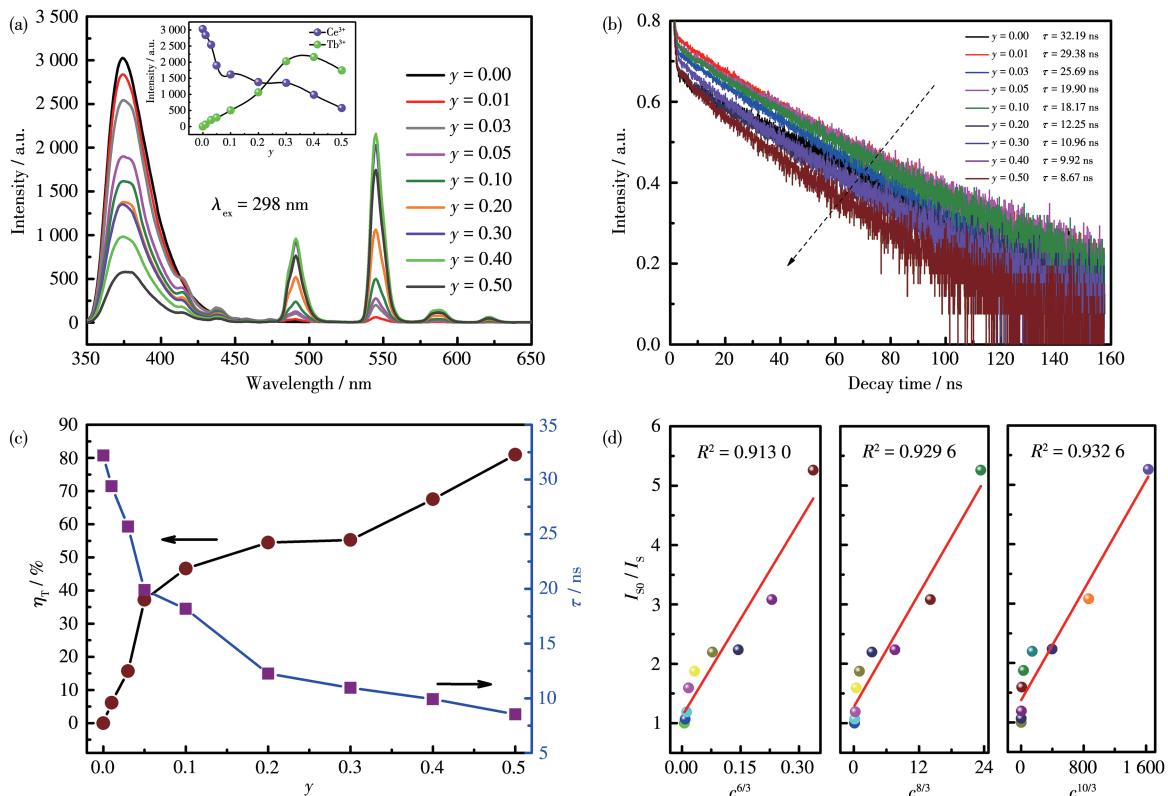


图 3 CMBP: 0.08 Ce^{3+} , $y\text{Tb}^{3+}$ 的(a) 发射光谱、(b) Ce^{3+} 的荧光寿命衰减曲线、(c) 能量传递效率和荧光寿命图和(d) $I_{s0}/I_s - c^{n/3}$ 关系图

Fig.3 (a) Emission spectra, (b) fluorescence lifetime decay curves of Ce^{3+} , (c) energy transfer efficiency and fluorescence lifetime diagrams, and (d) $I_{s0}/I_s - c^{n/3}$ relationship diagram of CMBP: 0.08 Ce^{3+} , $y\text{Tb}^{3+}$

$$\eta_T = 1 - \frac{I_{s0}}{I_s} \quad (3)$$

其中 I_{s0} 表示 CMBP: 0.08Ce³⁺ 中 Ce³⁺ 的发光强度, I_s 表示 CMBP: 0.08Ce³⁺, y Tb³⁺ 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⁺, y Tb³⁺ 中, 敏化剂 Ce³⁺ 与激活剂 Tb³⁺ 之间的临界距离 R_c 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_c 可通过下式计算^[31]:

$$R_c = 2[3V/(4N\pi\chi_c)]^{1/3} \quad (4)$$

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_c 是临界浓度。对于 CMBP: Ce³⁺, Tb³⁺ 而言, $V=3.4711\text{ nm}^3$, $N=6$, $\chi_c=0.48$ 。根据上述公式可以计算出 $R_c=1.321\text{ nm}$, 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:

$$\frac{I_{s0}}{I_s} \propto c^{\frac{n}{3}} \quad (5)$$

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 $I_{s0}/I_s-c^{n/3}$ 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⁺, y Tb³⁺ 发光颜色的调控。图 4 展示了 CMBP: 0.08Ce³⁺, y Tb³⁺ ($y=0.00 \sim 0.50$) 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。

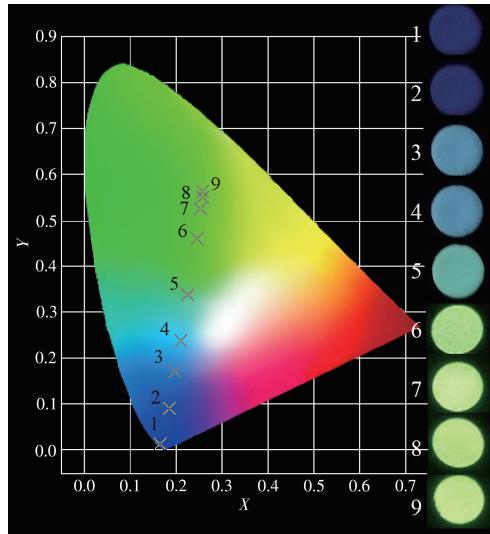


图 4 样品的 CIE 色度图

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	CMBP: 0.08Ce ³⁺	(0.165 0, 0.013 4)
2	CMBP: 0.08Ce ³⁺ , 0.01Tb ³⁺	(0.184 3, 0.090 8)
3	CMBP: 0.08Ce ³⁺ , 0.03Tb ³⁺	(0.196 4, 0.170 8)
4	CMBP: 0.08Ce ³⁺ , 0.05Tb ³⁺	(0.209 0, 0.237 3)
5	CMBP: 0.08Ce ³⁺ , 0.10Tb ³⁺	(0.225 8, 0.338 0)
6	CMBP: 0.08Ce ³⁺ , 0.20Tb ³⁺	(0.244 5, 0.460 1)
7	CMBP: 0.08Ce ³⁺ , 0.30Tb ³⁺	(0.2535, 0.525 9)
8	CMBP: 0.08Ce ³⁺ , 0.40Tb ³⁺	(0.257 8, 0.549 2)
9	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, η_T 可达 81%。随着 Tb³⁺ 掺杂量递增, 系列 CMBP: 0.08Ce³⁺, y Tb³⁺ 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,

