

磷灰石结构荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的合成、发光和能量传递

程少文¹ 张 娜^{*2,3} 卓宁泽^{2,3} 朱月华^{2,3} 陈永浩⁴

蒋 鹏⁴ 杜文慧⁴ 叶恩淦⁴ 王海波^{*3}

(¹ 南京工业大学, 能源科学与工程学院, 南京 211816)

(² 轻工业部南京电光源材料科学研究所, 南京 210015)

(³ 南京工业大学, 电光源材料研究所, 南京 210015)

(⁴ 南京工业大学, 材料工程与科学学院, 南京 210009)

摘要: 采用高温固相法合成了系列 Ce^{3+} 和 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 激活的具有磷灰石结构荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 。用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、激发和发射(PLE 和 PL)光谱对样品进行了表征分析。研究表明: 所合成的荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 具有氟磷灰石结构, 样品微观呈现不规则形貌。荧光粉 $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ 的相对发射强度随着 x 增加而增强, 当 $x=0.09$ 时, 荧光强度达到最大。荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱为 240~330 nm 的宽带, 发射光谱呈现出 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁紫外光(335 和 358 nm)发射和 Tb^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁绿光(542 nm)发射。光谱特性表明, 发光过程中存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递, 能量传递效率可以达到 60%。计算 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的临界距离为 0.79 nm, 能量传递机理是偶极-偶极交互作用。此外, 详细论述了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递和发光的过程。通过调节 Tb^{3+} 的掺杂浓度, 对荧光粉发光色坐标与 Tb^{3+} 的掺杂浓度之间的关系也进行了研究, 随着 Tb^{3+} 的掺杂量从 0 增加 0.52, 荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱色坐标可以从(0.149 4, 0.045 1) 蓝色区变化到(0.280 1, 0.585 3)绿色区。

关键词: 高温固相法; 氟磷灰石; $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 激活荧光粉; 发光; 能量传递

中图分类号: O482.31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)02-0209-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.038

Synthesis, Luminescent Properties and Energy Transfer Behavior of Apatite Phosphor $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

CHENG Shao-Wen¹ ZHANG Na^{*2,3} ZHUO Ning-Ze^{2,3} ZHU Yue-Hua^{2,3} CHEN Yong-Hao⁴

JIANG Peng⁴ DU Wen-Hui⁴ YE En-Gan⁴ WANG Hai-Bo^{*3}

(¹Energy Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

(²Institute of Electronic and Photonic Materials of Light Industry, Nanjing 210015, China)

(³Research Institute of Electronic and Photonic Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 210015, China)

(⁴College of Material Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: A series of Ce^{3+} - and $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -activated $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ phosphors with apatite structure have been synthesized via high temperature solid-state reaction. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), the photoluminescence excitation (PLE) spectra and photoluminescence (PL) spectra were used to characterize samples. The results revealed that the fluorapatite structured $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor particles with irregular morphology have been obtained. The relative intensities of PL spectra of $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ phosphors increased with increasing x values, and reached the maximum at $x=0.09$. The as-prepared phosphors $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

收稿日期: 2018-08-23。收修改稿日期: 2018-11-22。

国家重点研发计划(No.2017YFB0404300, 2017YFB0404301), 江苏省自然科学基金(No.BK20171128), 江苏省科技成果转化(No.BA2017100)资助项目。

*通信联系人。E-mail: wanghaibo88@163.com, zhangna8389@163.com

phosphors exhibited broad excitation band ranging from 240 to 330 nm. The emission spectra of $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ phosphor showed the violet-emitting band centered at 335 and 358 nm and green light-emitting band centered at 542 nm, which originate from the $5d \rightarrow 4f$ transitions of Ce^{3+} and $4f \rightarrow 4f$ transitions of Tb^{3+} , respectively. The spectral characteristics showed that the energy transfer occurs from Ce^{3+} to Tb^{3+} in $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ phosphors, and the energy transfer efficiency between Ce^{3+} and Tb^{3+} could reach up to 60%. The critical distance of Ce^{3+} and Tb^{3+} was calculated to be 0.79 nm, and the mechanism of energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} is dipole-dipole interaction. In addition, the energy transfer behavior and luminescence process were discussed in detail. By adjusting the concentration of Tb^{3+} , the relationship between chromatic coordinate and the doping concentration of Tb^{3+} was studied. The $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ phosphors emission color could adjust from blue to green, and the chromatic coordinate tuned from (0.149 4, 0.045 1) to (0.280 1, 0.585 3) with increasing the concentration of Tb^{3+} from 0 to 0.52.

Keywords: high-temperature solid-state reaction; fluorapatite; $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -activated phosphor; luminescence; energy transfer

0 引言

WLED(white light emitting diode)凭借其发光效率高、寿命长、体积小、节能环保等优点^[1-2],开启了照明领域的新革命,被誉为 21 世纪最有价值的新光源。目前,商用 WLED 主要通过蓝光 LED 芯片结合钇铝石榴石结构的黄色荧光粉 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 得到,由于光谱曲线中缺少深红色光谱部分^[3],导致获得的白光显色指数 (Color Rendering Index, CRI) 较低 (CRI<80),与自然光有着显著的差异,降低了其光色品质,限制了其应用范围^[4-5]。相比之下,紫外光 LED 芯片结合三基色(红、绿、蓝)荧光粉可以获得低色温、高显色指数的全光谱 WLED,得到了人们的广泛关注^[6]。三基色荧光粉不仅在照明领域具有提高 CRI 和调节色温的作用,在显示领域也占据重要地位,现已广泛应用于场发射显示、阴极射线管显示等领域。因此开发出新型高效的三基色荧光粉在照明和显示方面都具有重要的现实意义。

磷灰石作为一种重要的荧光粉基质材料,赋予了磷灰石结构荧光粉以高的效率、热稳定性以及化学稳定性^[7]。磷灰石结构晶体是一个大家族,主要包括氧磷灰石、卤磷灰以及羟基磷灰石。磷灰石结构晶体具有 $(\text{A}1)_2(\text{A}2)_3(\text{XO}_4)_3\text{Y}$ 的化学通式,其中 A1 和 A2 代表二价碱土金属离子 $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ 等, Y 主要是 F^- 、 Cl^- 、 OH^- , XO_4 表示 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 、 VO_4^{3-} 等^[8]。稀土磷灰石结构荧光粉大部分具有 $P6_3/m$ 高对称性的空间群,随着晶体中的阳离子被其他离子取代,磷灰石结构晶体从 $P6_3/m$ 高对称性空间群变成相对低对称性的 $P6_3$ 、 $P3$ 和 $P2_1/m$ 空间群^[9-10]。近年来,磷

灰石结构荧光粉屡见报道。Zhu 等^[11]通过高温固相法合成的具有磷灰石结构的绿色荧光粉 $\text{Sr}_4\text{La}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}$, 有较好的热稳定性,发光强度是商用绿色荧光粉 LMS520B(化学式 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$) 的 78.6%。Que 等^[12]采用高温固相法合成了具有磷灰石结构青色荧光粉 $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, 空间群 $P6_3/m$, 对荧光粉的热猝灭机理给出了深刻的见解。除了单掺的磷灰石结构荧光粉外,共掺 Tb^{3+} 而发绿光的荧光粉 $\text{Sr}_{3.5}\text{Y}_{6.5}\text{O}_2(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{SiO}_4)_{4.5}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, 0.02\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Ce}^{3+}, 0.06\text{Tb}^{3+}$ 等^[13-15], 共掺 Mn^{2+} 而发红光的荧光粉 $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 等^[16-17], 以及三掺杂磷灰石结构白光荧光粉 $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ 等^[18-19] 均已见诸报道。一般单掺杂 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的方法不容易获取磷灰石结构绿色荧光粉,通过共掺 Tb^{3+} 能量传递的方法则有不少的研究。 $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 与 Tb^{3+} 共掺杂,极大地提高 Tb^{3+} 的发光强度,比如被广泛应用的绿色 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉^[20-21]。因此,在磷灰石结构的 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 晶体中,通过共掺杂稀土离子之间的有效能量传递来实现绿光发射。

本文采用高温固相法合成了一系列具有磷灰石结构的荧光粉 $\text{Ba}_{10-x-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.03, 0.045, 0.06, 0.075, 0.09, 0.11, 0.13$; $y=0, 0.04, 0.12, 0.20, 0.28, 0.36, 0.44, 0.52$)。讨论了晶体结构以及 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 间能量传递过程和机理。结果表明,这种具有磷灰石结构且可实现绿光发射的荧光粉能够被紫外光有效激发,作为一种重要的基色荧光粉,在照明和显示领域具有潜在的应用。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用高温固相法合成了系列 Ce^{3+} 单掺杂和 $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 共掺杂的荧光粉 $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ ($x=0, 0.005, 0.015, 0.03, 0.045, 0.06, 0.075, 0.09, 0.11, 0.13$) 和 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.04, 0.12, 0.20, 0.28, 0.36, 0.44, 0.52$)。按照化学计量比,称取 BaCO_3 (AR), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (AR), NH_4F (AR) (以上药品购自国药集团化学试剂有限公司) 和稀土氧化物 CeO_2 (99.99%), Tb_4O_7 (99.99%) (稀土原料购自济宁天亿新材料有限公司)。将称取好的原料在玛瑙研钵中充分研磨,将混合均匀的原料转移到刚玉坩埚中,在还原气氛下,1 100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h,冷却到室温,研磨过筛,即得到荧光粉 $\text{Ba}_{10-x-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 样品。

1.2 样品测试

合成样品的相纯度和结构采用 SmartLab 型高分辨衍射系统(Rigaku, Japan)进行 X 射线衍射分析。用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 工作电流和电压分别是 200 mA 和 45 kV, 扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速度为 $20^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描步长是 0.02° 。样品的颗粒形貌采用 JSM-6510 型扫描电子显微镜观察分析, 工作电压为 15 kV。光致发光特性采用 RF-6000 荧光光谱仪(Shimadzu corporation, Japan)进行测试, 氙弧灯作为激发光源。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析和晶体结构

图 1 为不同掺杂浓度和不同掺杂离子的荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的 XRD 图, 样品的所有衍射峰与标准卡片(PDF No.71-1316)具有较好的匹配性, 说明 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 已经成功进入了主晶格当中, 取代了晶格中 Ba^{2+} 的位置, 而不是生成杂相。图 1(b)表明衍射峰随着 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 掺杂量的增加而向高 2θ 值偏移, 这是由于半径较小的 $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 取代半径较大的 Ba^{2+} 导致的, 因此进一步说明 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 成功进入 Ba^{2+} 的位置。

表 1 总结了 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 的晶胞参数。制备的未掺杂 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 样品的 XRD 数据经 Jade5.0 精修后^[22], 将精修得到的晶胞参数与 White 等^[23]报道的理论晶胞参数对比后发现, 最大偏差只有 0.233%, 与理论结果吻合的很好。

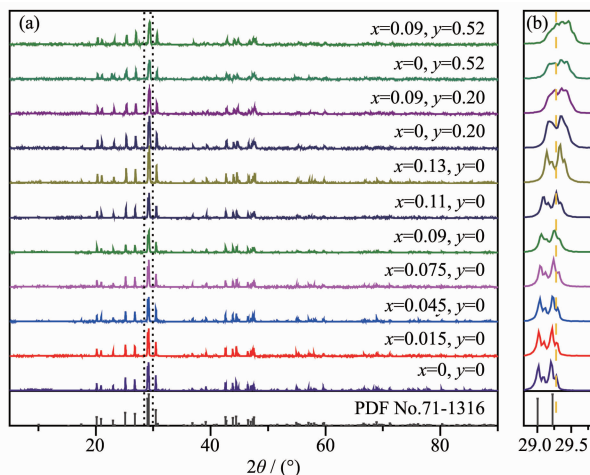


图 1 样品 $\text{Ba}_{10-x-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 的 XRD 图 (a) 和 $28.8^{\circ}\sim 29.8^{\circ}$ 局部放大图 (b)

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ba}_{10-x-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ (a) and magnified patterns in the region of $28.8^{\circ}\sim 29.8^{\circ}$ (b)

表 1 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 的晶胞参数

Table 1 Crystal parameters of $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Crystal	Hexagonal		
Space group	$P6_3/m$ (176)		
Z	1		
Cell ratio	$a/b=1.000, b/c=1.313, c/a=0.761\ 6$		
Lattice parameter	Theory	Experimental	Error
a & b / nm	1.015	1.015	0%
c / nm	0.773 3	0.771 5	0.233%
V / nm^3	0.690 4	0.689 9	0.072%

$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 的单位晶胞和 Ba1、Ba2 的配位环境如图 2 所示, 根据晶体结构的 CIF 数据信息^[24], 其中包含 $4f$ 和 $6h$ 两种不同的阳离子格位以及 3 种不同的配位 O 原子, P 与 4 个 O 配位形成 PO_4 四面体结构, F⁻ 离子占据晶格的六重轴中心, 形成自由通道离子。图 2 为 2 种阳离子 Ba1 和 Ba2 的配位环境, 其中 Ba1 占据 C_3 点对称的 $4f$ 格位, 具有 9 个 O 原子与之配位, 形成三帽三棱柱的十四面体结构。Ba2 占据 C_s 点对称的 $6h$ 格位, 具有 6 个 O 和 2 个 F 原子与之配位, 形成双帽三棱柱的十一面体结构。它们分别与 PO_4 四面体共用边和角相互连接在一起。根据不同配位环境阳离子半径大小的差异, 更小离子半径的 Ce^{3+} ($R_{\text{CN}=8}=0.114\ 3\ \text{nm}$; $R_{\text{CN}=9}=0.119\ 6\ \text{nm}$) 和 Tb^{3+} ($R_{\text{CN}=8}=0.104\ 0\ \text{nm}$; $R_{\text{CN}=9}=0.109\ 5\ \text{nm}$) 倾向于取代 $6h$ 格位的大半径 Ba^{2+} 离子 ($R_{\text{CN}=8}=0.142\ \text{nm}$; $R_{\text{CN}=9}=0.147\ \text{nm}$) 形成了置换固溶体^[25], 其中 CN=8 和 CN=9 分别代表配位数为 8 和 9。

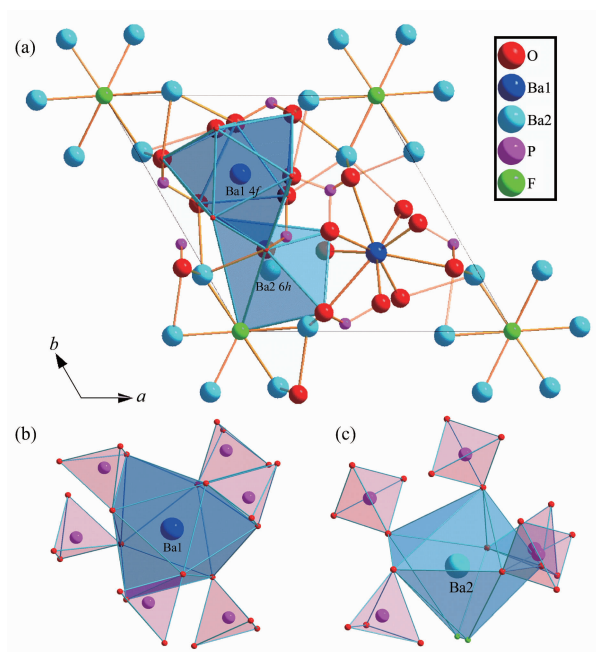


图 2 沿 c 轴方向 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 的晶胞的结构图 (a) 和 Ba1 (b)、 Ba2 (c) 的配位环境

Fig.2 Crystal structure of $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ along the c -axis direction (a) and the coordination environment of Ba1 (b) and Ba2 (c)

2.2 扫描电镜(SEM)分析

图 3 所示为合成的 $\text{Ba}_{9.39}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.52\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 照片, 从照片中可以看出样品颗粒表面比较光滑, 并呈现不规则形貌, 颗粒尺寸在 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间。

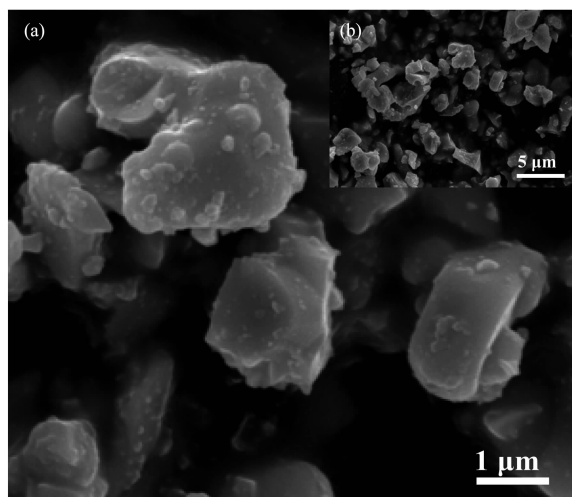


图 3 $\text{Ba}_{9.39}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.52\text{Tb}^{3+}$ 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the $\text{Ba}_{9.39}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.52\text{Tb}^{3+}$

2.3 荧光光谱分析

为了获得最佳的 Ce^{3+} 掺杂量, 合成出系列不同

掺杂浓度的荧光粉 $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ 。图 4(a,b) 展现了 $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱和相对强度。在 295 nm 波长紫外光激发下, 随着 Ce^{3+} 掺杂量的增加, 发射光谱强度依次递增, 当 $x=0.09$ 时, 发射峰达到最大值, 再继续增加 Ce^{3+} 掺杂量, 开始出现浓度猝灭现象, 发射峰强度随之而下降。

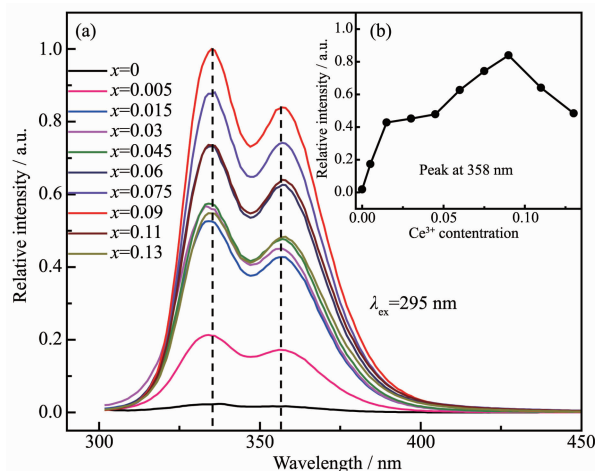


图 4 $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=295\ \text{nm}$) (a) 和 Ce^{3+} 的发射强度与 Ce^{3+} 掺杂浓度的关系 (b)

Fig.4 PL spectra of $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=295\ \text{nm}$) (a) and emission intensity dependence on doping concentration of Ce^{3+} (b)

图 5(a) 是 $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱。监测波长为 335 和 358 nm 时, 得到激发光谱为 240~330 nm 的宽带。2 条激发光谱除强度略有差异外, 激发光谱的形状和峰值均相同, 其中激发光谱在 270 和 295 nm 具有激发峰, 归属于 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁吸收。在 270 和 295 nm 紫外光激发下, 得到的发射光谱具有几乎完全相同的强度, 并且没有出现红移或蓝移。发射光谱具有 335 和 358 nm 两个峰, 归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2})$ 跃迁发射。基态 $4f$ 电子组态的 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 两个能级由于自旋轨道耦合, 两者相差 $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 而 335 nm ($29\ 851\ \text{cm}^{-1}$) 和 358 nm ($27\ 933\ \text{cm}^{-1}$) 两个峰相差 $1\ 918\ \text{cm}^{-1}$, 十分接近 $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 这就证明晶体中的 Ce^{3+} 仅占据一种阳离子格位, 再根据不同配位环境的阳离子半径差异, 因此可以得出发射峰是来自于 Ce^{3+} 取代基质中 $6h$ 格位上的 Ba^{2+} 离子产生的。此外, $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉在 295 和 313 nm 紫外光激发下, 发射光谱也呈现相同的形状。 $\text{Ba}_{9.48}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.52\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱如图 5(b) 所示, 在 261 nm 波长光激发下, 得到了

Tb^{3+} 特征发射谱,包括来自 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=6, 5, 4, 3)$ 跃迁发射的 487、542、581 和 620 nm 的发射峰以及来自高能级 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=6, 5, 4, 3)$ 跃迁发射的 379、412、434 和 455 nm 的发射峰^[26]。监测 542 nm 波长处最强发射峰,得到 Tb^{3+} 的激发光谱。 $\text{Ba}_{9.48}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.52\text{Tb}^{3+}$ 的激发和发射均来自宇称禁戒的 $4f \rightarrow 4f$ 层内跃迁,激发光谱和发射光谱强度都十分的弱,在 313 nm 紫外光激发下,发射强度表现得更弱。 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递可以显著提高 Tb^{3+} 的发光强度,图 5(c) 是 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺杂荧光粉的发射光谱和激发光谱,不难发现,监测 Ce^{3+} 的 358 nm 波长发射峰和监测 Tb^{3+} 的 542 nm 波长发射峰,得到的激发光谱在 250~350 nm 范围内除了强度有差异外,两者趋势十分相似,这就暗示着在 $\text{Ba}_{9.39}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.52\text{Tb}^{3+}$ 中存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递。激发光谱在 313 nm 处具有最强的激发峰,在 313 nm 紫外光激发下,542 nm 处绿光发射达到最强。

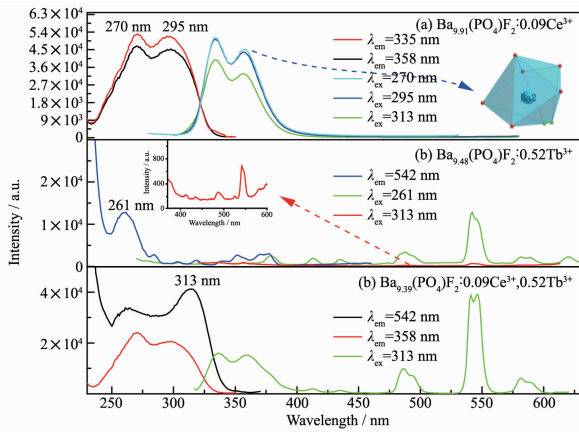


图 5 $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ (a)、 $\text{Ba}_{9.48}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.52\text{Tb}^{3+}$ (b) 和 $\text{Ba}_{9.39}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.52\text{Tb}^{3+}$ (c) 的激发光谱和发射光谱

Fig.5 PLE and PL spectra of $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ (a), $\text{Ba}_{9.48}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.52\text{Tb}^{3+}$ (b) and $\text{Ba}_{9.39}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, 0.52\text{Tb}^{3+}$ (c) phosphors

为了进一步证明能量传递的发生,图 6 展示了 $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱和 $\text{Ba}_{9.8}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.20\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱,红色区域是两者重叠部分。 $\text{Ba}_{9.8}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.20\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱呈现出许多尖锐的吸收峰,由于 $4f \rightarrow 4f$ 层内跃迁是绝对禁阻的,激发强度都十分的弱,因此 $\text{Ba}_{9.8}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.20\text{Tb}^{3+}$ 很难被有效激发。但是 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 却可以很容易被 313 nm 波长紫外光激发发射出 Tb^{3+} 的 542 nm 的绿光,绿光强度相对单掺 Tb^{3+} 的强度有非常大的提高,

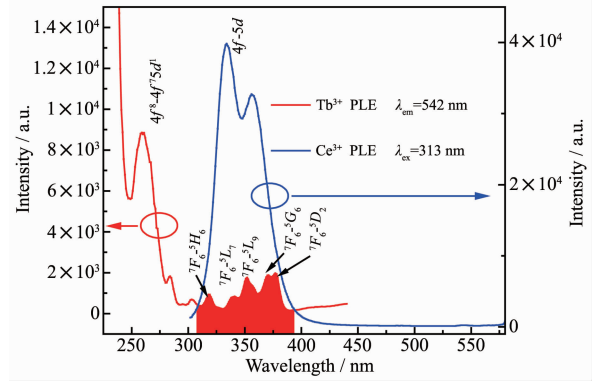


图 6 $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Ba}_{9.8}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.20\text{Tb}^{3+}$ 的发射和激发光谱重叠图

Fig.6 Overlap plot of emission spectrum of $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ and the excitation spectrum of $\text{Ba}_{9.8}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.20\text{Tb}^{3+}$

这归功于 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递^[27-29]。

由于 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递过程的存在,因此选择在 $\text{Ba}_{9.91}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}$ 的基础上掺杂不同量的 Tb^{3+} 。 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+} (y=0, 0.04, 0.12, 0.20, 0.28, 0.36, 0.44, 0.52)$ 在 313 nm 波长紫外光激发下,发射光谱如图 7(a)。随着共掺杂 Tb^{3+} 浓度的增加, Ce^{3+} 的发射强度依次递减, Tb^{3+} 的窄带发射谱不断增强,这也证实了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间能量传递的事实。图 7(b) 更为直观地表达了 Ce^{3+} 发射强度递减趋势。 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递效率 η_T 可以通过公式(1)计算^[30]:

$$\eta_T = 1 - \tau_s / \tau_{s0} \approx 1 - I_s / I_{s0} \quad (1)$$

公式(1)中, τ_s 和 τ_{s0} 分别表示敏化剂 Ce^{3+} 在不掺杂和掺杂 Tb^{3+} 时的荧光寿命, I_s 和 I_{s0} 分别代表敏化剂 Ce^{3+} 在不掺杂和掺杂 Tb^{3+} 时的发光强度, I_s / I_{s0} 可以近似取代 τ_s / τ_{s0} ^[31-32]。随着 Tb^{3+} 掺杂量的依次递增, Ce^{3+} 发射强度单调降低,当 Tb^{3+} 的掺杂量达到 0.52 时,根据公式 $\eta_T = 1 - I_s / I_{s0}$, 能量传递效率达到了 0.6, 这也说明, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间可以产生有效的能量传递。

能量传递机理是研究荧光粉中稀土离子间进行能量传递过程的一个重要内容,能量传递的临界距离 $R_{\text{Ce-Tb}}$ 有必要首先进行计算。临界距离指的是激发态的敏化剂离子通过自身的辐射跃迁回到基态的几率 P_{Ce} 与通过能量传递的方式传递给被敏化对象的几率 $P_{\text{Ce-Tb}}$ 相等时对应的距离。根据 Dexter 和 Schulman 的理论结果,临界距离 $R_{\text{Ce-Tb}}$ 可以通过公式(2)计算得到^[33-34]。

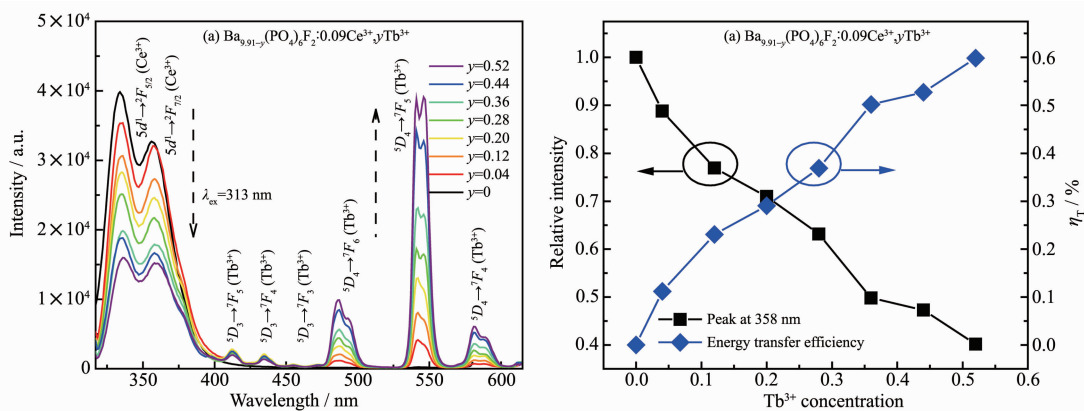


图 7 不同 Tb^{3+} 掺杂量荧光粉 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱 (a); Ce^{3+} 的发射强度和能量传递效率与 Tb^{3+} 掺杂量的关系 (b)

Fig.7 PL spectra of $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ phosphors with various Tb^{3+} contents (a); Dependence of Ce^{3+} emission intensity and energy transfer efficiency on Tb^{3+} concentration (b)

$$R_{\text{Ce-Tb}} = 2[3V/(\pi x_c N)]^{1/3} \quad (2)$$

其中 V 是单位晶胞的体积; x_c 是临界浓度, 指的是当被敏化剂浓度为某一值, 敏化剂的发光强度降低为没有被敏化对象时发光强度的一半时的被敏化剂的浓度与敏化剂的浓度的总和 (可通过图 7 得到)。 N 为单位晶胞中可以被稀土离子取代的阳离子的总数, $N=Z \times 6$ 。对于 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 晶体, $V=0.6904 \text{ nm}^3$, $N=6$, $x_c=0.45$ 。通过公式(2)得到 $R_{\text{Ce-Tb}}=0.79 \text{ nm}$, 临界距离 $R_{\text{Ce-Tb}} > 0.5 \text{ nm}$, 因此交换相互作用传递能量的概率低于多偶极交互作用能量传递的概率。

根据 Dexter 提出的多偶极交互作用能量传递公式以及 Reisfeld 的近似理论, 公式(3)可以用于推导多偶极交互作用能量传递机理^[35-37]。

$$I_{\text{S0}}/I_{\text{S}} \propto C_{\text{Ce+Tb}}^{n/3} \quad (3)$$

其中 I_{S0} 是不掺杂 Tb^{3+} 时, Ce^{3+} 的发光强度; I_{S} 是掺杂 Tb^{3+} 时, Ce^{3+} 的发光强度; $C_{\text{Ce+Tb}}$ 是 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 掺杂浓度之和。不同的 n 值意味着不同的多偶极交互作用机理。当 n 取 6、8、10 时, 能量传递机理分别是偶极-偶极、偶极-四极、四极-四极交互作用^[38]。如图 8 所示, 对 $I_{\text{S0}}/I_{\text{S}}-C_{\text{Ce+Tb}}^{n/3}$ 作图, 比较线性拟合度 R^2 , 发现 $n=6$ 线性拟合结果最好, 因此, 可以得出 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递机理为偶极-偶极交互作用。

图 9 为荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 的激发、发射和能量传递过程。 Ce^{3+} 具有 $4f$ 和 $5d$ 两个能级, $4f$ 能级可以劈裂成跨度为 2000 cm^{-1} 的 $2F_{5/2}$ 和 $2F_{7/2}$ 两个能级, $5d$ 能级可以劈裂成 2~5 个能级, 最大可以相隔 15000 cm^{-1} 。在紫外光激发下, 处于 $4f$ 能级的基态电子被激发, 跃迁到 $5d$ 能级, 然后激发态电子以非辐射方式弛豫到 $5d$ 的最低激发态能级, 位于

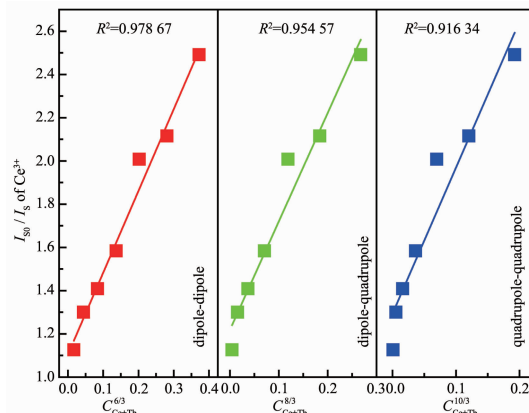
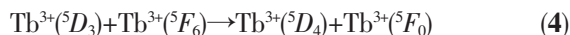


图 8 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.04, 0.12, 0.20, 0.28, 0.36, 0.44, 0.52$) 荧光粉中 Ce^{3+} 的 $I_{\text{S0}}/I_{\text{S}}$ 与 $C_{\text{Ce+Tb}}^{6/3}$, $C_{\text{Ce+Tb}}^{8/3}$ 和 $C_{\text{Ce+Tb}}^{10/3}$ 的关系曲线

Fig.8 Dependence $I_{\text{S0}}/I_{\text{S}}$ of Ce^{3+} on $C_{\text{Ce+Tb}}^{6/3}$, $C_{\text{Ce+Tb}}^{8/3}$ and $C_{\text{Ce+Tb}}^{10/3}$ in $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.04, 0.12, 0.20, 0.28, 0.36, 0.44, 0.52$) phosphors

$5d$ 激发态能级的电子一部分以辐射发光的形式跃迁回 $4f$ 基态, 一部分以能量传递的方式将能量传递到 Tb^{3+} 的激发态 $5D_3$ 和 $5D_4$, 其中部分 $5D_3$ 能级通过交叉弛豫(cross relaxation)方式, 弛豫到 $5D_4$ 能级, 然后 $5D_3$ 和 $5D_4$ 再跃迁回 Tb^{3+} 的不同基态, 得到系列 Tb^{3+} 的特征发射峰。交叉弛豫发生在 2 个 Tb^{3+} 离子之间, 其能级跃迁过程如下:



交叉弛豫只有部分激发能参与传递, 激发态的 Tb^{3+} 离子发生 $5D_3 \rightarrow 5D_4$ 的跃迁, 将 $5D_3-5D_4$ 之间能量传递给基态 Tb^{3+} 离子, 基态 Tb^{3+} 离子发生 $5F_6 \rightarrow 5F_0$ 的跃迁。由于交叉弛豫过程发生在 2 个离子之间, 因此

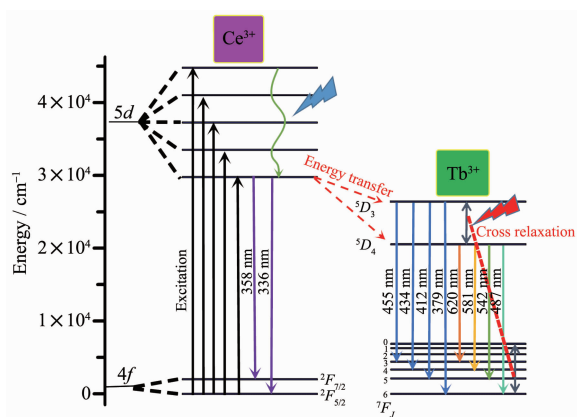


图9 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的电子跃迁和能量传递机理的能级图

Fig.9 Energy-level diagram showing the electronic transition and energy transfer mechanism of $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors

它与稀土离子掺杂浓度有关,只有当浓度较高时,交叉弛豫才会占据主导地位。不难发现,交叉弛豫的发生可以抑制高能级($^5\text{D}_3$)跃迁发射过程,对于提高低能级($^5\text{D}_4$)跃迁的绿光发射具有积极作用^[39]。这也是图7中在487、542、581 nm处的发射不断增强,而在412、434和455 nm处的发射却没有增加的原因。

2.4 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 的 CIE 色度图

在313 nm紫外光激发下,通过对发射光谱进行计算,得到 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.52$) 的 CIE (Commission International de L'Eclairage, CIE) 色度图(图10),对应色坐标如表2。图中 T_c 表示颜色温度,即色温。

随着 Tb^{3+} 掺杂量的不断增加,发光颜色逐渐由蓝色区域(0.149 4, 0.045 1)过渡到绿色区域(0.280 1, 0.585 3)。由于能量传递,导致了发光颜色和色坐标

表2 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 样品的 CIE 色坐标

Table 2 CIE chromaticity coordinates for $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ samples

Point	Sample composition (y)	CIE (X, Y)
1	y=0	(0.149 4, 0.045 1)
2	y=0.04	(0.240 3, 0.360 4)
3	y=0.12	(0.255 1, 0.441 5)
4	y=0.20	(0.259 8, 0.477 5)
5	y=0.28	(0.269 8, 0.536 4)
6	y=0.36	(0.278 6, 0.553 8)
7	y=0.44	(0.277 9, 0.571 6)
8	y=0.52	(0.280 1, 0.585 3)

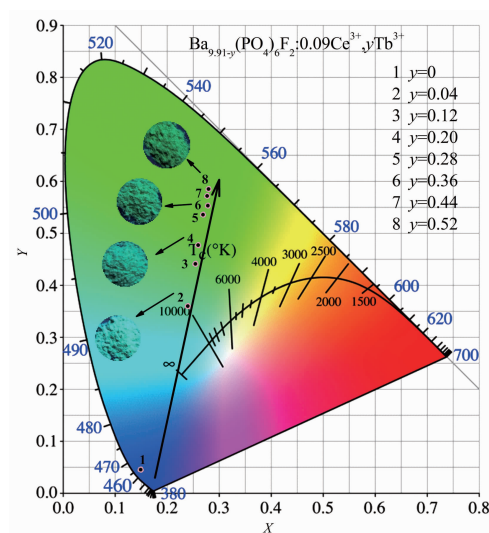


图10 $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉在313 nm激发下色度坐标图

Fig.10 CIE chromaticity diagram of the $\text{Ba}_{9.91-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:0.09\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ phosphors under 313 nm excitation

的变化,能够为紫外光激发的 WLED 提供绿色光谱部分,在显示方面也具有潜在的应用。

3 结论

利用高温固相法合成了一系列具有磷灰石结构的新型荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 。XRD 和 SEM 分析表明,样品不含杂相,样品颗粒呈不规则形貌,尺寸在 2~5 μm 之间。荧光粉 $\text{Ba}_{10-x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:x\text{Ce}^{3+}$ 的最佳 Ce^{3+} 掺杂量为 0.09,发射峰 335 nm (29 851 cm^{-1}) 和 358 nm (27 933 cm^{-1}) 是 Ce^{3+} 取代了基质中 6h 格位上的 Ba^{2+} 产生的。单掺 Tb^{3+} 的荧光粉 $\text{Ba}_{10-y}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:y\text{Tb}^{3+}$ 不能被有效激发。 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺杂荧光粉 $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, 由于存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递, Ce^{3+} 的发光强度随着 Tb^{3+} 掺杂量的增加而单调降低。根据样品的光谱特性, Ce^{3+} 掺杂量为 0.09, Tb^{3+} 掺杂量为 0.52 时,能量传递效率可以达到 60%。能量传递机理是偶极-偶极相互作用。CIE 色度图分析发现,随着 Tb^{3+} 掺杂量的增加,发射光谱色坐标逐渐从蓝色区(0.149 4, 0.045 1)过渡到绿色区(0.280 1, 0.585 3),绿光色纯度不断提高。作为紫外光激发的基色荧光粉,在显示和照明领域具有潜在的应用。

参考文献:

[1] Li G G, Lin C C, Wei Y, et al. *Chem. Commun.*, 2016, 52

- (46):7376-7379
- [2] Pust P, Weiler V, Hecht C, et al. *Nat. Mater.*, **2014**,**13**(9): 891-896
- [3] Jiang G X, Yang B B, Zhao G Y, et al. *Opt. Mater.*, **2018**, **83**:93-98
- [4] Guo Q F, Liao L B, Molokeev M S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2015**,**72**:245-251
- [5] Feng L J, Tian Y, Wang L, et al. *J. Mater. Sci.*, **2016**,**51**(6): 2841-2849
- [6] Shang M M, Geng D L, Zhang Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(36):19094-19104
- [7] Lv Y, Jin Y H, Wang C L, et al. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(69): 43700-43707
- [8] Guo Q F, Wang Q D, Jiang L W, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**,**18**(23):15545-15554
- [9] Li G G, Zhao Y, Wei Y, et al. *Chem. Commun.*, **2016**,**52** (16):3376-3379
- [10] Sokolnicki J, Zych E. *J. Lumin.*, **2015**,**158**:65-69
- [11] Zhu G, Shi Y R, Mikami M, et al. *Opt. Mater. Express*, **2013**,**3**(2):229-236
- [12] Que M D, Ci Z P, Wang Y H, et al. *CrystEngComm*, **2013**, **15**(32):6389-6395
- [13] Liu H K, Zhang Y Y, Liao L B, et al. *J. Lumin.*, **2014**,**156**: 49-54
- [14] Shang M M, Geng D L, Yang D M, et al. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**(6):3102-3112
- [15] Fu L L, Fu Z L, Yu Y N, et al. *Ceram. Int.*, **2015**,**41** (5): 7010-7016
- [16] Li K, Geng D L, Shang M M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(20):11026-11034
- [17] Wei L, Jia Y C, Lv W Z, et al. *New J. Chem.*, **2013**,**37**(11): 3701-3705
- [18] Li G G, Zhang Y, Geng D L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(1):296-305
- [19] Li G G, Geng D L, Shang M M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(44):21882-21892
- [20] Lee S H, Choi J I, Kim Y J, et al. *Mater. Charact.*, **2015**, **103**:162-169
- [21] Kang Y C, Kim E J, Lee D Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**,**347**(1):266-270
- [22] Tao Z X, Huang Y L, Seo H J. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**(6): 2121-2129
- [23] White T J, Dong Z L. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **2010**,**59**(1):1-16
- [24] Mathew M, Mayer I, Dickens B, et al. *J. Solid State Chem.*, **1979**,**28**(1):79-95
- [25] Berry L G, Mason B, Dietrich R V. *Mineralogy, Concepts, Descriptions, Determinations*. San Francisco: W. H. Freeman, **1983**:550-551
- [26] Han X M, Lin J, Xing R B, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2003**,**15**(12):2115-2126
- [27] Liu H K, Luo Y, Mao Z Y, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2** (9):1619-1627
- [28] Zeng C, Liu H K, Hu Y M, et al. *Opt. Laser Technol.*, **2015**, **74**:6-10
- [29] Jeon Y I, Bharat L K, Yu J S. *J. Lumin.*, **2015**,**166**:93-100
- [30] Tang W J, Zhang F. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**(21):3387-3392
- [31] Guan A X, Yao C Y, Wang G F, et al. *J. Lumin.*, **2016**,**32** (4):1-6
- [32] Jin Y H, Lv Y, Hu Y H, et al. *J. Lumin.*, **2017**,**185**:106-111
- [33] Ding X, Wang Y H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**,**19**(3): 2449-2458
- [34] Guo Y, Moon B K, Choi B C, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42** (16):18324-18332
- [35] Liang C, You H P, Fu Y B, et al. *Optik*, **2017**,**131**:335-342
- [36] Dexter D L, Schulman J H. *J. Chem. Phys.*, **1954**,**22**(6):1063-1070
- [37] Hussain S K, Giang T T H, Yu J S. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **739**:218-226
- [38] YU Ting(于汀), GAO Ming-Yan(高明燕), SONG Yan(宋岩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(5): 857-863
- [39] SUN Jia-Yue(孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕), HU Wen-Xiang(胡文祥). *Solid Luminous Materials*(固体发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.