

# CaYAlO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的发光性能及 Ce<sup>3+</sup> → Tb<sup>3+</sup> 的能量传递

陈彩花, 陈凯, 蒙丽丽, 张丽霞, 梁利芳

广西师范学院化学与材料科学学院, 广西 南宁 530001

**摘要** 采用溶胶凝胶法合成了 CaY<sub>1-x-y</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup> 荧光粉, 探讨了稀土离子 Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 单掺及共掺对样品发光性能的影响。研究表明, 合成的样品为四方晶系的纯相。在 368 nm 光激发下, CaY<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup> 发射蓝光, 发射峰位于 445 nm 附近; 在 246 nm 光激发下, CaY<sub>1-y</sub>AlO<sub>4</sub>:yTb<sup>3+</sup> 发射绿光, 发射峰位于 418, 440, 491, 548, 589, 625 nm 附近。在 Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> 共掺荧光粉中, Ce<sup>3+</sup> 的能量可传递给 Tb<sup>3+</sup>, 使 Tb<sup>3+</sup> 的发光增强; 当用 368 nm 或 378 nm 光激发共掺荧光粉时, Tb<sup>3+</sup> 呈现强烈的绿光发射。调整 Ce<sup>3+</sup> 与 Tb<sup>3+</sup> 的掺杂浓度可以调整对应的蓝光与绿光的发射强度。

**关键词** 材料; 溶胶凝胶法; CaYAlO<sub>4</sub>; Ce<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 共掺; 发光性能; 能量传递

**中图分类号** O482.31; O614.33

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201838.0116002

## Luminescence Properties and Ce<sup>3+</sup> → Tb<sup>3+</sup> Energy Transfer in CaYAlO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> Phosphors

Chen Caihua, Chen Kai, Meng Lili, Zhang Lixia, Liang Lifang

College of Chemistry and Materials Science, Guangxi Teachers Education University,  
Nanning, Guangxi 530001, China

**Abstract** CaY<sub>1-x-y</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup> phosphors are synthesized by the sol-gel method. The effects of single-doped Ce<sup>3+</sup> or Tb<sup>3+</sup> rare earth ions and their co-doping on the luminescence properties of the phosphors are discussed. The results show that the synthesized phosphors are pure samples with the tetragonal structure. The CaY<sub>1-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup> phosphors emit blue light peaking at around 445 nm under an excitation wavelength of 368 nm. The CaY<sub>1-y</sub>AlO<sub>4</sub>:yTb<sup>3+</sup> phosphors emit green light peaking at 418, 440, 491, 548, 589, and 625 nm under an excitation wavelength of 246 nm. In Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> co-doped phosphors, the energy transfers from Ce<sup>3+</sup> to Tb<sup>3+</sup>, which makes the luminescence of Tb<sup>3+</sup> enhanced. When the Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped phosphors are under an excitation wavelength of 368 nm or 378 nm, Tb<sup>3+</sup> emits a strong green light. The intensities of blue and green lights can be tuned by adjusting the doping concentrations of Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>.

**Key words** materials; sol-gel method; CaYAlO<sub>4</sub>; Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doping; luminescent properties; energy transfer

**OCIS codes** 160.4670; 160.5690; 170.6280

## 1 引 言

采用蓝光发光二极管(LED)芯片激发黄光荧光粉 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>, 获得的白光缺少红光成分且显色指数低, 其应用受到限制<sup>[1-3]</sup>。而采用紫外光 LED 芯片激发三基色荧光粉时, 获得的白光光色稳

定性好, 显色性高, 受到越来越多的关注<sup>[4-6]</sup>。

将稀土离子 Ce<sup>3+</sup> 与 Tb<sup>3+</sup> 分别作为蓝光与绿光的激活剂, 常用于三基色荧光粉的合成<sup>[6-7]</sup>。Ce<sup>3+</sup> 由于 d→f 轨道跃迁而具有宽的激发带与发射带<sup>[8-9]</sup>, Tb<sup>3+</sup> 离子的 f→f 禁阻跃迁使其在近紫外光区的激发峰呈弱尖峰吸收, 在绿光区的发射峰为系列尖

**收稿日期:** 2017-06-19; **收到修改稿日期:** 2017-09-10

**基金项目:** 国家自然科学基金(21161004)

**作者简介:** 陈彩花(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事发光材料方面的研究。E-mail: 847716059@qq.com

**导师简介:** 梁利芳(1964—), 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 13607811964@163.com(通信联系人)

峰<sup>[10-11]</sup>。在紫外光激发下,  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的激发峰或发射峰有重合现象, 因此, 利用  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  共掺时可能发生的能量传递效应实现  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递, 可使  $\text{Tb}^{3+}$  的绿光发射增强, 故  $\text{Ce}^{3+}$  常用作  $\text{Tb}^{3+}$  的敏化剂<sup>[12-16]</sup>。以铝酸盐为基质的荧光粉由于其发光效率高和化学性能稳定而备受关注<sup>[17-19]</sup>, 目前有一些关于铈铽共掺铝酸盐发光材料的报道, 如  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_{12}\text{O}_{19} : \text{Ce}, \text{Tb}$ <sup>[20]</sup>、 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7 : \text{Ce}, \text{Tb}$ <sup>[21]</sup>、 $\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6 : \text{Ce}, \text{Tb}$ <sup>[22]</sup>, 其中文献[21]采用燃烧法合成了  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  单掺及共掺  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$  荧光粉, 研究了  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  单掺样品的发光性能和共掺样品的发光性能、荧光衰减以及  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递效率和作用机理。关于溶胶凝胶法合成  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  共掺  $\text{CaYAlO}_4$  荧光粉的研究未见报道。 $\text{CaYAlO}_4$  是一种四方晶体结构复合氧化物, 具有机械强度高、化学性能稳定等特点, 常用作荧光粉的基质<sup>[18]</sup>。

本文采用溶胶凝胶法, 在还原气氛中合成了一系列  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  离子单掺及共掺  $\text{CaYAlO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  荧光粉, 研究了  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  单掺及共掺荧光粉的发光性能及  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递效应。

## 2 实验部分

分别称取 250 mmol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和 1.25 mmol  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  于 2 个烧杯中, 各加入 50 mL 去离子水, 搅拌加热下滴加浓硝酸溶解, 加热去除过量硝酸至溶液呈胶体状, 冷却后加入去离子水溶解, 分别转移至 250 mL 容量瓶中, 配制成 1 mol/L 硝酸钪溶液和 0.005 mol/L 硝酸铽溶液。根据 5 mmol  $\text{CaY}_{1-x-y}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  ( $x, y$  分别为  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的掺杂浓度, 即原子数分数,  $x$  的取值范围为 0.001~0.06,  $y$  的取值范围为 0.001~0.04) 的化学计量比, 准确称取  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (分析纯) 和量取  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  于烧杯中, 再称取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、量取  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  溶液于上述烧杯中, 加入柠檬酸(柠檬酸的物质的量为金属离子的 2 倍), 加入去离子水至溶液 200 mL, 搅拌, 溶解, 超声振荡 0.5 h, 加入氨水调节 pH 值为 8。先将透明溶液于 80 °C 水浴中加热 12 h, 得凝胶; 再将凝胶于 150 °C 干燥箱中加热 12 h, 得干胶; 将干胶置于刚玉坩埚中, 在 600 °C 马弗炉中预煅烧 4 h, 再在 1300 °C 还原气氛( $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  的体积比为 9:1)中煅烧 6 h, 自然冷却至室温, 研磨得样品。

用北京普析公司生产的 XD-3 型 X 射线衍射仪

测试物相结构, 使用铜靶( $\text{K}\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15406$  nm), 管电压为 36 kV, 管电流为 25 mA, 扫描速度为 8 (°)/min, 扫描范围为 10°~90°, 步宽为 0.02°。采用日本日立公司的 F-2500 型荧光光谱仪测试光谱, 激发光源为 150 W 氙气灯, 扫描范围为 200~750 nm, 滤波片波长为 400 nm。采用日本日立公司的 H-7650 型透射电子显微镜(TEM)表征样品形貌, 加速电压为 80 kV 和 100 kV, 最大放大倍数为 60 万, 带电荷耦合器件(CCD)相机。采用英国 Edinburgh Instruments 公司的 FLS920 型光谱仪对样品进行荧光寿命测试, 激发光源为 450 W 氙灯和纳秒脉冲闪光灯, 滤光片为 F1 和 F2, 激发和发射侧的狭缝宽度分别为 0.70 nm 和 0.05 nm。

## 3 结果与讨论

图 1 所示为  $\text{CaY}_{1-x-y}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  的 X 射线衍射(XRD)图谱, 其中  $2\theta$  为衍射角。由图可知, 单掺及共掺  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  荧光粉的 XRD 图谱衍射峰与标准卡片(PDF 卡, No.24-0221)的峰吻合,  $\text{CaY}_{1-x-y}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  为四方晶系结构, 晶格中 Al 与 6 个 O 配位形成  $\text{AlO}_6$  八面体结构, Ca/Y 与 9 个 O 配位形成  $(\text{Ca}/\text{Y})\text{O}_9$  多面体结构。根据半径匹配原则及稀土离子性质相似且电荷相同原则,  $\text{Ce}^{3+}$  (半径  $r = 0.1196$  nm)、 $\text{Tb}^{3+}$  ( $r = 0.1095$  nm) 与  $\text{Y}^{3+}$  ( $r = 0.1075$  nm) 的半径相近, 少量  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子部分取代  $(\text{Ca}/\text{Y})\text{O}_9$  多面体中的中心  $\text{Y}^{3+}$  离子的格位, 没有改变基质的四方晶体结构。

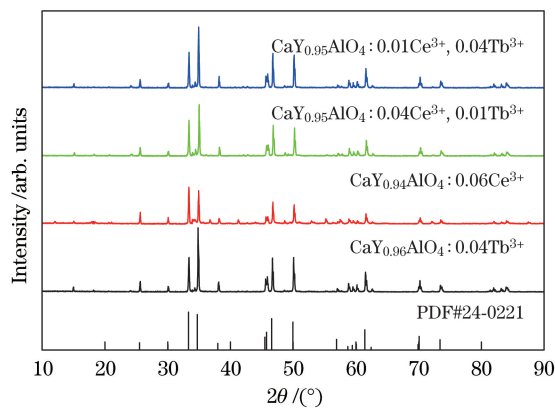


图 1  $\text{CaY}_{1-x-y}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{CaY}_{1-x-y}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$

图 2 所示为合成样品  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4 : 0.01\text{Ce}^{3+}$  的 TEM 图像。由图可知,  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4 : 0.01\text{Ce}^{3+}$  荧光粉的颗粒分布不规则, 团聚现象较严重, 颗粒形状近似于圆形, 颗粒大小在纳米尺寸范围内, 说明  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4 : 0.01\text{Ce}^{3+}$  为纳米材料。

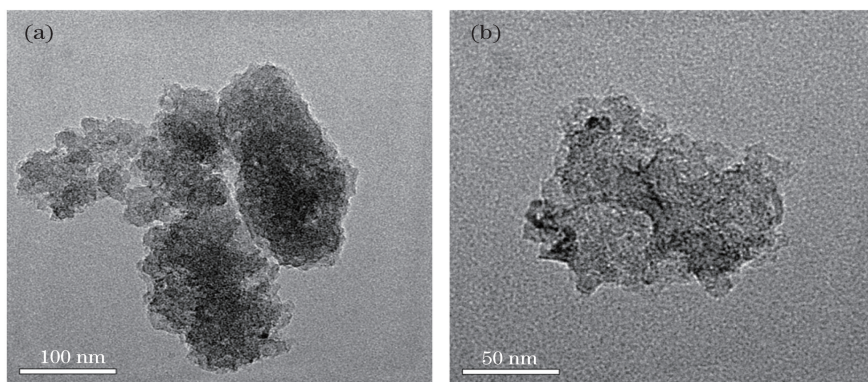


图 2  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$  的 TEM 图像  
Fig. 2 TEM images of  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$

图 3(a)所示为  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$  的激发光谱与发射光谱。 $\text{Ce}^{3+}$  离子的最外层电子构型为  $5d^1$ ,  $d$  轨道裸露在外,受环境影响显著,而晶体场环境对离子能级的进一步影响使  $\text{Ce}^{3+}$  离子的发射峰一般为不对称宽峰,这是姜泰勒效应造成的。在发射波长为  $\lambda_{\text{em}}=445\text{ nm}$  的光激发下, $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$  在波长  $300\sim 400\text{ nm}$  范围有一个非对称性的宽峰吸收,最高峰位于  $368\text{ nm}$  处,为  $\text{Ce}^{3+}$  离子的基态电子

跃迁至  $5d$  轨道引起的跃迁吸收,归属于  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d^04f^1\rightarrow 5d^14f^0$  能级跃迁吸收。在激发波长为  $\lambda_{\text{ex}}=368\text{ nm}$  的光激发下, $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$  在波长  $400\sim 600\text{ nm}$  范围内有非对称性宽强峰发射,最高峰位于  $445\text{ nm}$  处,归属于  $\text{Ce}^{3+}$  离子的  $5d^14f^0\rightarrow 5d^04f^1$  能级跃迁。由图 3(b)可知,以  $368\text{ nm}$  为激发波长,随着  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂浓度的增大,发射峰先增强后减弱,在  $x=0.01$  时发射峰最强。根据浓度猝灭的最

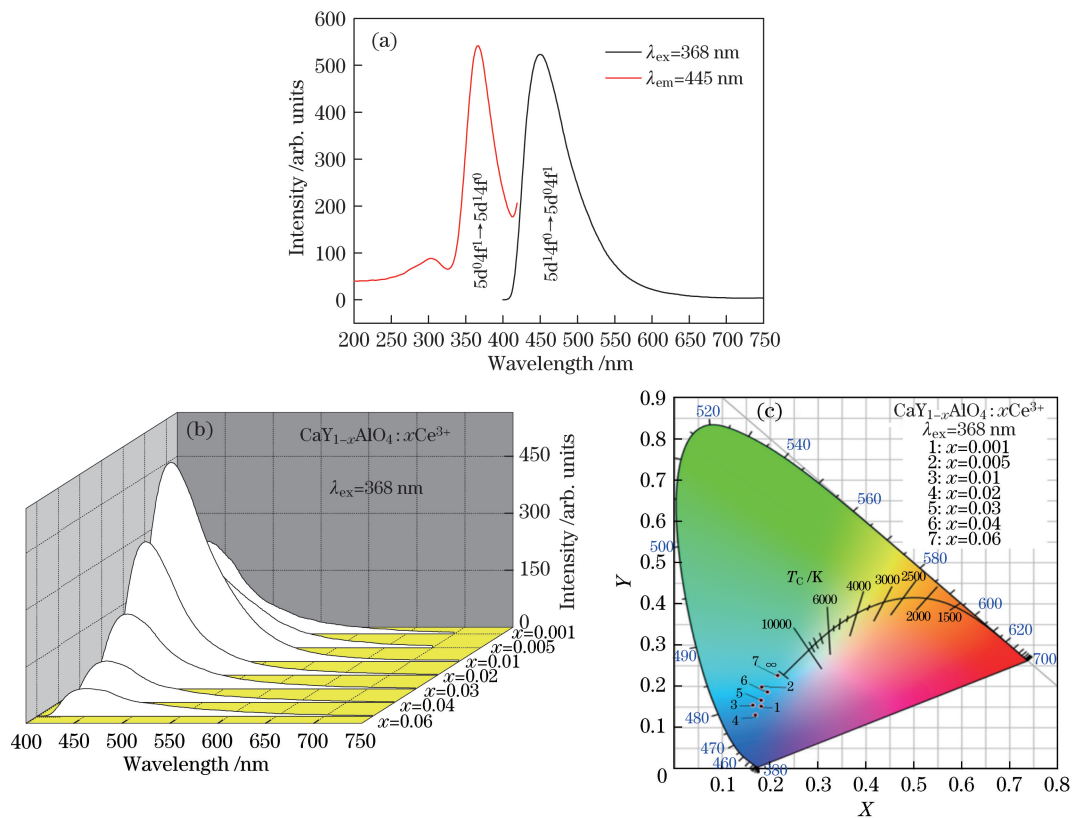


图 3 (a)  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$  的激发和发射光谱;(b)  $\text{CaY}_{1-x}\text{AlO}_4:x\text{Ce}^{3+}$  的发射光谱;  
(c)  $\text{CaY}_{1-x}\text{AlO}_4:x\text{Ce}^{3+}$  的 CIE 色度坐标

Fig. 3 (a) Excitation and emission spectra of  $\text{CaY}_{0.99}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$ ; (b) emission spectra of  $\text{CaY}_{1-x}\text{AlO}_4:x\text{Ce}^{3+}$ ; (c) CIE chromatic coordinates of  $\text{CaY}_{1-x}\text{AlO}_4:x\text{Ce}^{3+}$

佳距离公式  $R_c \approx 2[3V/(4\pi x_c N)]^{1/3}$  ( $V$  为晶胞体积,  $x_c$  为猝灭浓度,  $N$  为晶胞中阳离子的数目), 可以计算得到  $Ce^{3+}$  离子能量转移的最佳距离。当  $V=0.15813 \text{ nm}^3$ ,  $x_c=0.01$ ,  $N=2$  时,  $Ce^{3+}$  离子的  $R_c$  为  $2.472 \text{ nm}$ 。  $CaY_{1-x}AlO_4:xCe^{3+}$  发射光谱对应的 CIE(国际照明委员会)色度坐标图如图 3(c) 所示, 随着  $Ce^{3+}$  离子掺杂浓度的增大,  $CaY_{0.99}AlO_4:0.01Ce^{3+}$  发光颜色由淡蓝光变为蓝绿光, 其中  $T_c$  表示色温。可见  $Ce^{3+}$  是一种较好的蓝光发射激活剂。

图 4(a) 所示为  $Ca_{0.98}YAlO_4:0.02Tb^{3+}$  的激发光谱与发射光谱。在  $\lambda_{em}=548 \text{ nm}$  光检测下,  $200 \sim 280 \text{ nm}$  波长范围内只有一组吸收宽峰, 最高峰位于  $246 \text{ nm}$  附近, 归属于  $Tb^{3+}$  离子的  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  跃迁吸收。电子在能级间跃迁需要遵守一定的选择定则, 无论是氧化物还是其他基质,  $Tb^{3+}$  离子的  $4f^7 5d^1$  组态的能量位置都比  $O^{2-} \rightarrow Tb^{3+}$  电荷迁移态的更低, 因此, 为了消除  $Tb^{3+}$  离子的宇称禁戒, 将  $4f$  组态混

入相反宇称, 使电子由  $4f^8$  跃迁至  $4f^7 5d^1$ , 而不是  $O_{2p}^- \rightarrow Tb_{4f}^{3+}$  ( $p, f$  表示原子的轨道) 的电荷迁移。样品在  $\lambda_{ex}=246 \text{ nm}$  光激发下, 发射光谱由多组峰组成, 发射峰分别位于  $418, 440, 460, 491, 548, 589, 625 \text{ nm}$  附近, 其中前三者分别归属于  $Tb^{3+}$  离子的  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$  ( $D, F$  表示原子轨道的能级,  $j=5, 4, 3$ ) 能级跃迁, 后四者分别归属于  $Tb^{3+}$  离子的  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=6, 5, 4, 3$ ) 能级跃迁,  $548 \text{ nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) 的跃迁发射最强,  $491 \text{ nm}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ) 次之, 其余发射峰较弱, 样品主要表现为绿光发射。随着  $Tb^{3+}$  离子掺杂浓度的增大,  $CaY_{1-y}AlO_4:yTb^{3+}$  的发射峰先增强后减弱, 当  $y=0.01$  时, 发射峰最强, 浓度继续增大则出现猝灭现象, 如图 4(b) 所示。根据浓度猝灭的最佳距离公式, 计算可得  $Tb^{3+}$  离子能量转移的最佳距离  $R_c$  为  $2.472 \text{ nm}$ 。在  $\lambda_{ex}=246 \text{ nm}$  光激发下,  $CaY_{1-y}AlO_4:yTb^{3+}$  的发射光谱对应的 CIE 色度坐标如图 4(c) 所示, 随着  $Tb^{3+}$  离子掺杂浓度的增大, 发光颜色由蓝绿色逐渐向深绿色过渡。

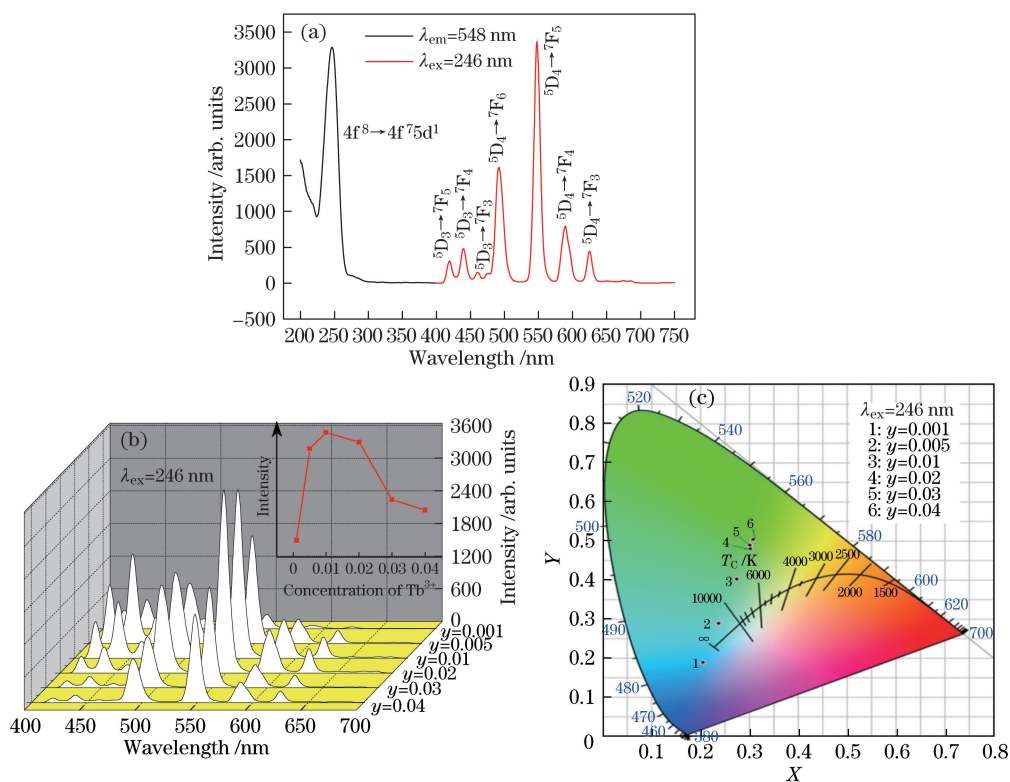


图 4 (a)  $CaY_{0.98}AlO_4:0.02Tb^{3+}$  的激发和发射光谱; (b)  $CaY_{1-y}AlO_4:yTb^{3+}$  的发射光谱 (插图为  $Tb^{3+}$  离子浓度与发光强度的关系); (c)  $CaY_{1-y}AlO_4:yTb^{3+}$  的 CIE 色度坐标

Fig. 4 (a) Excitation and emission spectra of  $CaY_{0.98}AlO_4:0.02Tb^{3+}$ ; (b) emission spectra of  $CaY_{1-y}AlO_4:yTb^{3+}$  (inset shows relationship between  $Tb^{3+}$  concentration and  $Tb^{3+}$  emission intensity);

(c) CIE chromatic coordinates of  $CaY_{1-y}AlO_4:yTb^{3+}$

由图 5(a) 可知, 单掺  $Ce^{3+}$  的最强激发峰与发射峰分别位于  $368 \text{ nm}$  与  $445 \text{ nm}$  处。单掺  $Tb^{3+}$  离子

时, 最强激发峰位于  $246 \text{ nm}$  处, 发射峰位于  $418, 440, 491, 548, 589, 625 \text{ nm}$  处。  $Ce^{3+}$  和  $Tb^{3+}$  离子共

掺时,在 445 nm 光检测下,Ce<sup>3+</sup> 在 368 nm 处的激发峰减弱;在 548 nm 光检测下,Tb<sup>3+</sup> 在 246 nm 处的激发峰变化不大,在 305 nm 和 378 nm 附近有宽峰吸收,主要归属于 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d<sup>0</sup> 4f<sup>1</sup> → 5d<sup>1</sup> 4f<sup>0</sup> 跃迁吸收,同时也包含了 Tb<sup>3+</sup> 的 f→f 跃迁吸收,其中 378 nm 处的激发峰最强。分别以 246,305,368,378 nm 为激发波长,均检测到 Tb<sup>3+</sup> 的较强发射峰和 Ce<sup>3+</sup> 的较弱发射峰,其中以 378 nm 为激发波长

时 Tb<sup>3+</sup> 的发射峰最强。由此可知,Ce<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 离子共掺时,Ce<sup>3+</sup> 与 Tb<sup>3+</sup> 离子会发生能量传递,Ce<sup>3+</sup> 起敏化作用,使 Tb<sup>3+</sup> 离子的吸收与发射增强。在不同波长的激发下,CaY<sub>1-x-y</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>,yTb<sup>3+</sup> 发射光谱对应的 CIE 色度坐标如图 5 (b) 所示,Ce<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 离子共掺时,样品的发光颜色位于浅蓝与浅绿光区,调整激发波长可以获得不同的发光颜色。

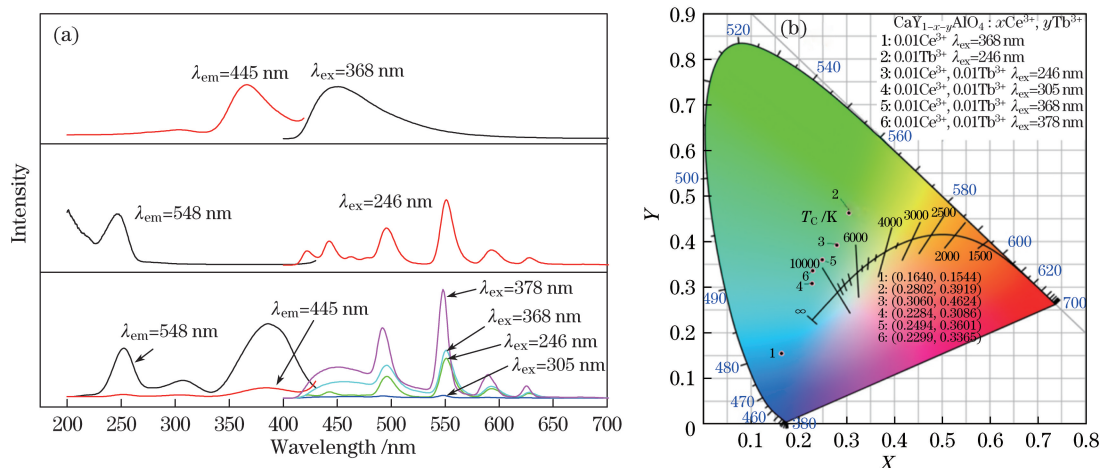


图 5 (a) CaY<sub>1-x-y</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>,yTb<sup>3+</sup> 的激发和发射光谱;  
(b) 不同激发波长下 CaY<sub>1-x-y</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>,yTb<sup>3+</sup> 的 CIE 色度坐标

Fig. 5 (a) Excitation and emission spectra of CaY<sub>1-x-y</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>,yTb<sup>3+</sup> ;

(b) CIE chromatic coordinates of CaY<sub>1-x-y</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>,yTb<sup>3+</sup> under different excitation wavelengths

图 6 所示为 CaY<sub>0.99-x</sub>AlO<sub>4</sub>:xCe<sup>3+</sup>,0.01Tb<sup>3+</sup> 的激发光谱与发射光谱。图 6(a)中,以 445 nm 为激发波长时,随着 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的增大,Ce<sup>3+</sup> 离子在 368 nm 附近的激发峰先增强后逐渐减弱。图 6(b)中,以 548 nm 为激发波长时,随着 Ce<sup>3+</sup> 离子浓度的增大,246 nm 附近的激发峰逐渐减弱,305 nm 和 368 nm 附近的激发峰则先增强后减弱。图 6(c)中,在 λ<sub>ex</sub>=246 nm 光激发下,单掺 Ce<sup>3+</sup> 离子时,在波长 455 nm 处检测到 Ce<sup>3+</sup> 的发射峰;Ce<sup>3+</sup> 与 Tb<sup>3+</sup> 共掺后几乎检测不到 Ce<sup>3+</sup> 的发射峰,随着 Ce<sup>3+</sup> 离子浓度的增大,当 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 0.001 时,Ce<sup>3+</sup> 与 Tb<sup>3+</sup> 共掺中 Tb<sup>3+</sup> 的发射峰较单掺 Tb<sup>3+</sup> 时增强,而后 Tb<sup>3+</sup> 离子的发射峰逐渐减弱。以 378 nm 光为激发波长时,如图 6(d) 所示,单掺 Tb<sup>3+</sup> 离子在 491,548,589,625 nm 附近几乎观察不到发射峰,铈铽离子共掺后 Tb<sup>3+</sup> 离子在 491,548,589,625 nm 附近有强发射峰,且随着 Ce<sup>3+</sup> 离子浓度的增大,Tb<sup>3+</sup> 离子的发射峰先增强后减弱,Ce<sup>3+</sup> 在 445 nm 处的峰逐渐减弱,说明铈铽离子共掺时,Ce<sup>3+</sup> 是 Tb<sup>3+</sup> 的良好敏化剂,Ce<sup>3+</sup> 的

能量传递给 Tb<sup>3+</sup>,Ce<sup>3+</sup> 的荧光猝灭,而 Tb<sup>3+</sup> 的发光增强。

图 7 所示为 Ca<sub>0.99-y</sub>YAlO<sub>4</sub>:0.01Ce<sup>3+</sup>,yTb<sup>3+</sup> 的激发光谱与发射光谱及 CIE 色度坐标图。图 7(a) 中,在 λ<sub>em</sub>=445 nm 光激发下,随着 Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的增大,Ce<sup>3+</sup> 离子在 368 nm 附近的宽峰强度逐渐减弱。图 7(b)中,在 λ<sub>em</sub>=548 nm 光激发下,单掺 Tb<sup>3+</sup> 离子在 246,305,368 nm 处有吸收峰,其中 368 nm 处的峰极弱;Ce<sup>3+</sup> 与 Tb<sup>3+</sup> 共掺后,随着 Tb<sup>3+</sup> 离子浓度的增大,246,305,368 nm 处的吸收峰逐渐增强,其中 368 nm 处的峰最强。图 7(c)中,在 λ<sub>ex</sub>=246 nm 光激发下,随着 Tb<sup>3+</sup> 离子浓度的增大,Tb<sup>3+</sup> 离子在 491,548,589,625 nm 处的发射峰逐渐增强。以 305 nm 和 368 nm 光为激发波长时,如图 7(d)、(e) 所示,Tb<sup>3+</sup> 的发射峰逐渐增强,Ce<sup>3+</sup> 的发射峰逐渐减弱,这说明 Ce<sup>3+</sup> 传递能量给了 Tb<sup>3+</sup>,使 Tb<sup>3+</sup> 离子的发射峰增强。在 368 nm 光激发下,单掺 Ce<sup>3+</sup> 样品的发光颜色为蓝光,共掺铈离子后,随着 Tb<sup>3+</sup> 掺杂浓度的增大,样品的发光颜色由蓝光向绿光移动,如图 7(f) 所示。

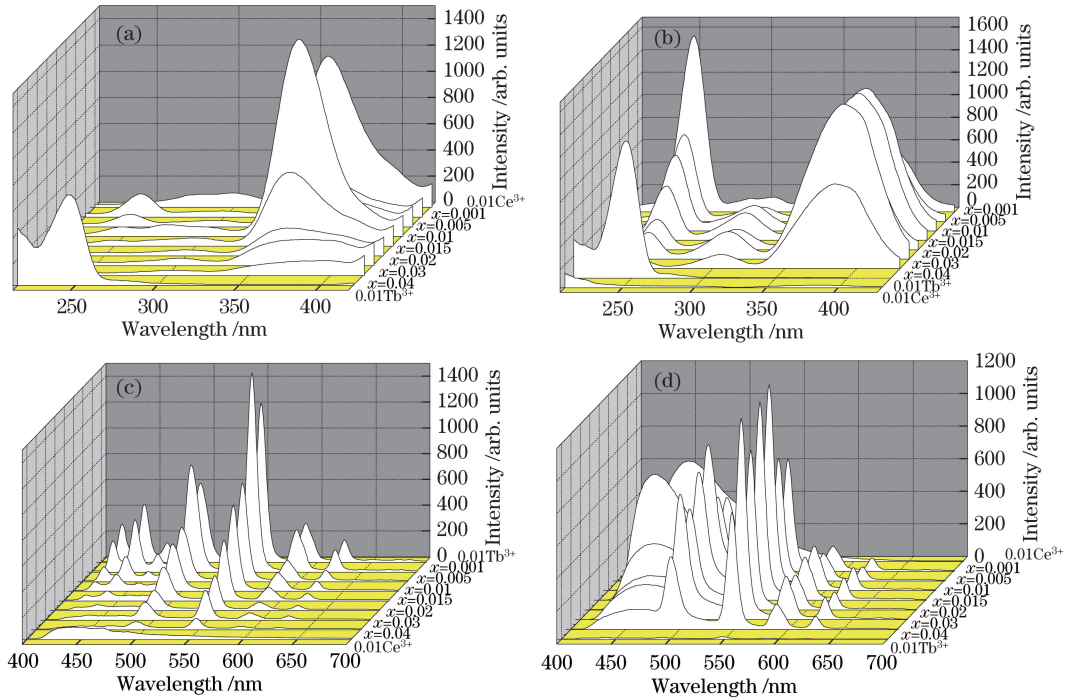


图 6  $\text{CaY}_{0.99-x}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$  的激发和发射光谱。(a) 激发光谱,  $\lambda_{em} = 445 \text{ nm}$ ;  
(b) 激发光谱,  $\lambda_{em} = 548 \text{ nm}$ ; (c) 发射光谱,  $\lambda_{ex} = 246 \text{ nm}$ ; (d) 发射光谱,  $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$

Fig. 6 Excitation and emission spectra of  $\text{CaY}_{0.99-x}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, 0.01\text{Tb}^{3+}$ . (a) Excitation spectra,  $\lambda_{em} = 445 \text{ nm}$ ;  
(b) excitation spectra,  $\lambda_{em} = 548 \text{ nm}$ ; (c) emission spectra,  $\lambda_{ex} = 246 \text{ nm}$ ; (d) emission spectra,  $\lambda_{ex} = 378 \text{ nm}$

图 8(a) 所示为  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4 : 0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的荧光衰减曲线。衰减曲线符合一阶指数函数  $I(t) = A \exp(-t/\tau)$ , 其中  $I$  为时间  $t$  内的发光强度,  $A$  为常数,  $\tau$  为荧光强度衰减到最初荧光强度  $1/e$  时经历的时间。基于一阶指数函数和衰减曲线可知,  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4 : 0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  中  $\text{Ce}^{3+}$  在  $368 \text{ nm}$  光激发下,  $445 \text{ nm}$  处的荧光衰减时间  $\tau$  值随  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度的增加而减小, 当  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度  $y$  为  $0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.015, 0.03, 0.04$  时, 对应的  $\text{Ce}^{3+}$  的荧光衰减时间  $\tau$  分别为  $14.56, 9.91, 9.60, 7.44, 7.01, 7.09, 5.81 \text{ ns}$ 。因此,  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  离子共掺杂样品中  $\text{Ce}^{3+}$  的能量可以传递给  $\text{Tb}^{3+}$ , 使得  $\text{Ce}^{3+}$  发生荧光猝灭。图 8(b) 所示为  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4 : 0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  中  $\text{Ce}^{3+}$  的能量传递效率 ( $\eta_T$ ) 与  $\text{Tb}^{3+}$  浓度 ( $y$ ) 的关系。由图 8(a) 可知,  $\text{Ce}^{3+}$  的能量可以传递给  $\text{Tb}^{3+}$ , 由此可计算出  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递效率。  $\text{Ce}^{3+}$  对  $\text{Tb}^{3+}$  的能量传递效率可用公式  $\eta_T = 1 - t/t_0$  计算<sup>[14]</sup>, 其中  $t_0$  和  $t$  分别为单掺  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  共掺时  $\text{Ce}^{3+}$  的荧光衰减时间。通过计算可知, 随着  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度的增大,  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递效率总体呈增大趋势, 如图 8(b) 所示。当  $\text{Tb}^{3+}$  的

掺杂浓度  $y$  为  $0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.015, 0.03, 0.04$  时, 对应的  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递效率分别为  $0, 31.94\%, 34.07\%, 48.90\%, 51.92\%, 51.30\%, 60.10\%$ 。这表明在  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4 : 0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  荧光粉中,  $\text{Ce}^{3+}$  的能量可有效地传递给  $\text{Tb}^{3+}$ 。

图 9 所示为  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  的简化能级及可能发生的  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  能量传递途径。  $\text{Ce}^{3+}$  有效地吸收能量, 从基态跃迁至  $5d$  分裂能级,  $5d$  的激发态能量一部分传递到基态, 另一部分传递给  $\text{Tb}^{3+}$ 。  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d$  能级与  $\text{Tb}^{3+}$  的高能级相近, 导致  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  之间发生能量共振转移。  $\text{Ce}^{3+}$  的  $5d$  能级能量传递到  $\text{Tb}^{3+}$  的较高能级,  $\text{Tb}^{3+}$  的激发态电子弛豫到  $^5\text{D}_4$  能级, 使该能级电子数增多, 电子从  $^5\text{D}_4$  能级向基态跃迁时, 产生发射光谱。另外, 由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子的激发态和基态的能级差与  $\text{Tb}^{3+}$  离子的基态到某个激发态的能级差匹配性良好, 它们之间也可能发生交叉弛豫, 使  $^5\text{D}_4$  能级电子数增多,  $\text{Tb}^{3+}$  的发光增强。基于图 6 与图 7 中绿光与蓝光的强度比可知,  $\text{Ce}^{3+}$  对  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  跃迁影响较大, 对  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  跃迁的影响较小, 由此导致  $\text{Tb}^{3+}$  主要发射绿光且发光强度随  $\text{Tb}^{3+}$  掺杂浓度的增加而增强。

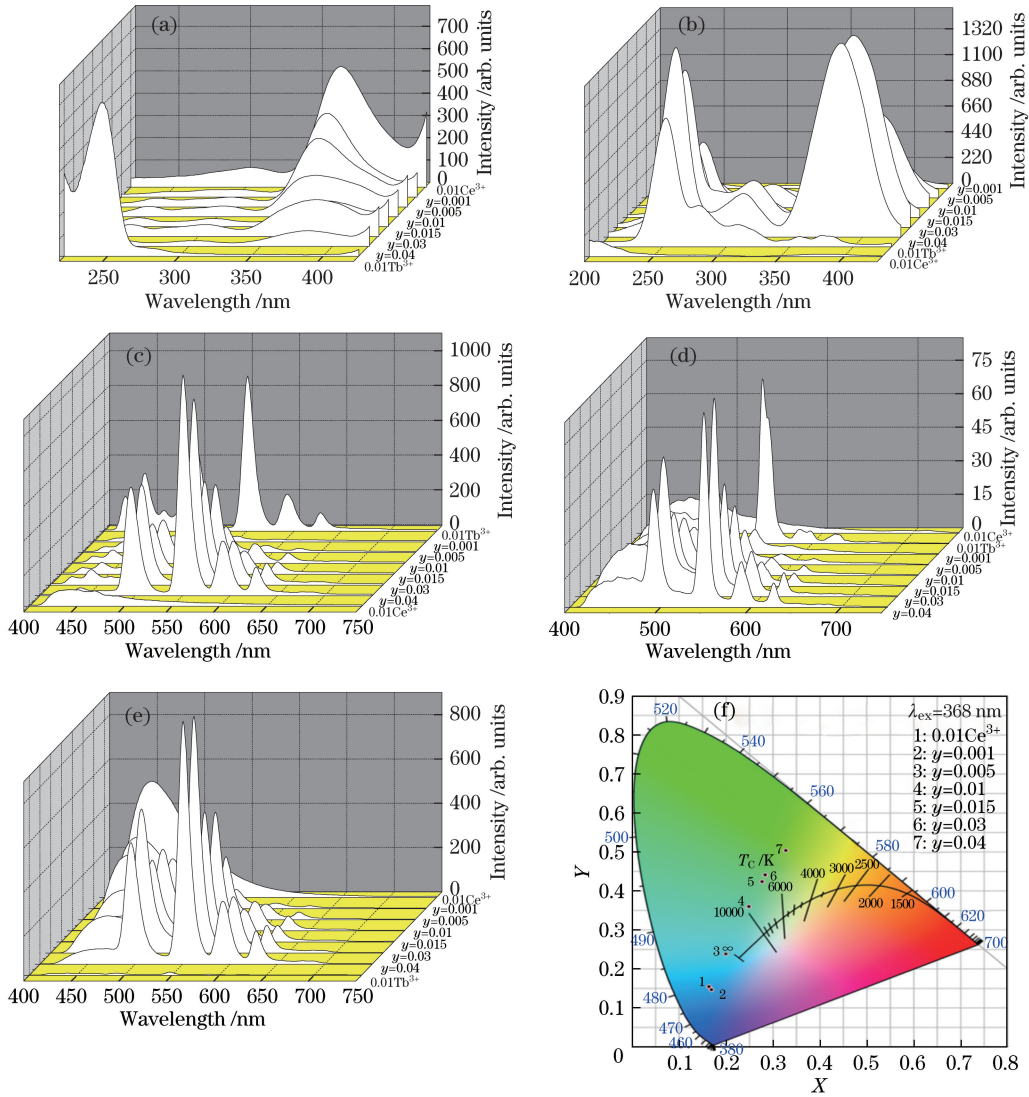


图 7  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  的激发和发射光谱及 CIE 色度坐标。(a) 激发光谱,  $\lambda_{\text{em}}=445\text{ nm}$ ; (b) 激发光谱,  $\lambda_{\text{em}}=548\text{ nm}$ ; (c) 发射光谱,  $\lambda_{\text{ex}}=246\text{ nm}$ ; (d) 发射光谱,  $\lambda_{\text{ex}}=305\text{ nm}$ ; (e) 发射光谱,  $\lambda_{\text{ex}}=368\text{ nm}$ ; (f) CIE 色度坐标

Fig. 7 Excitation and emission spectra and CIE chromatic coordinates of  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$ .  
 (a) Excitation spectra,  $\lambda_{\text{em}}=445\text{ nm}$ ; (b) excitation spectra,  $\lambda_{\text{em}}=548\text{ nm}$ ; (c) emission spectra,  $\lambda_{\text{ex}}=246\text{ nm}$ ;  
 (d) emission spectra,  $\lambda_{\text{ex}}=305\text{ nm}$ ; (e) emission spectra,  $\lambda_{\text{ex}}=368\text{ nm}$ ; (f) CIE chromatic coordinates

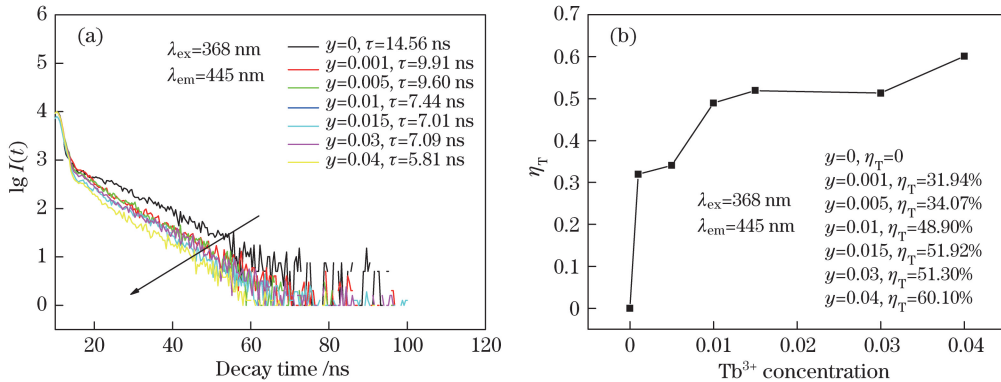


图 8  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  中 (a)  $\text{Ce}^{3+}$  的荧光衰减曲线和 (b)  $\text{Ce}^{3+}$  的能量传递效率与  $\text{Tb}^{3+}$  浓度的关系  
 Fig. 8 (a) Luminescence decay curves of  $\text{Ce}^{3+}$  and (b) relationship between  $\text{Ce}^{3+}$  energy transfer efficiency and  $\text{Tb}^{3+}$  concentration in  $\text{CaY}_{0.99-y}\text{AlO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$

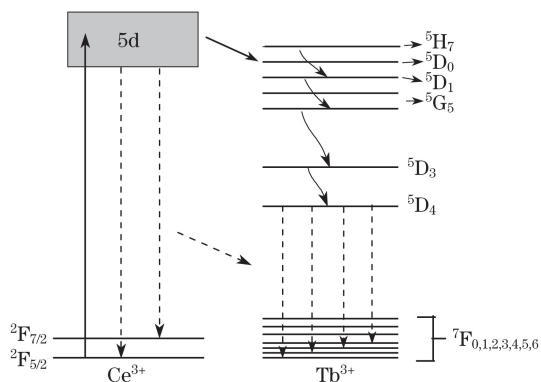


图9  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  的简化能级及可能发生的  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  能量传递<sup>[12]</sup>

Fig. 9 Simplified energy level diagram of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  and possible energy transfer from  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Tb}^{3+}$  ions<sup>[12]</sup>

## 4 结 论

采用溶胶凝胶法在还原气氛中合成了  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  单掺或共掺的  $\text{CaY}_{1-x-y}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  四方晶体结构荧光粉。在 368 nm 光激发下,  $\text{CaY}_{1-x}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}$  发射强烈的蓝光;在 246 nm 光激发下,  $\text{CaY}_{1-y}\text{AlO}_4 : y\text{Tb}^{3+}$  发射强烈的绿光。在  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  共掺  $\text{CaY}_{1-x-y}\text{AlO}_4 : x\text{Ce}^{3+}, y\text{Tb}^{3+}$  样品中,  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Tb}^{3+}$  可以发生能量传递效应,  $\text{Ce}^{3+}$  的能量可有效传递给  $\text{Tb}^{3+}$ , 使  $\text{Tb}^{3+}$  的发光增强, 能量传递效率可达 60.10%。  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  离子共掺样品的发光颜色可实现蓝光到绿光区域的变化, 控制  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度比可以实现绿蓝双基色的调制, 这种双基色荧光粉有望在紫外光激发的白光 LED 中获得应用。

## 参 考 文 献

[1] Zhang Z W, Zhong H, Yang S S, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer properties of  $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708: 671-677.

[2] Li Y, Zhang D, Zhang Y, *et al.* Red phosphorescent organic light-emitting diodes based on a novel host material with thermally activated delayed fluorescent properties[J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(6): 684-691.

[3] Mi X Y, Sun J C, Zhou P, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer properties in  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphors[J]. *Journal Materials Chemistry C*, 2015, 3(17): 4471-4481.

[4] Yin L Q, Yang W Q, Li S Z, *et al.* Dynamic color temperature white lighting source based on red green and blue light emitting diode[J]. *Acta Optica Sinica*,

2011, 31(5): 0523004.

殷录桥, 杨卫桥, 李抒智, 等. 基于三基色的动态色温白光发光二极管照明光源[J]. *光学学报*, 2011, 31(5): 0523004.

- [5] Chen Y, Zhou B, Sun Q M, *et al.* Synthesis and luminescence properties of  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  for application in near ultraviolet excitable white light-emitting-diodes[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 100: 158-167.
- [6] Jin Y, Wang Q P, Zhou H P, *et al.* Luminescence properties and high thermal stability of tunable blue-green-emitting phosphor  $\text{Gd}_{1.67}\text{Si}_3\text{O}_{13} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 3309-3316.
- [7] Zhang X G, Gong M L. Photoluminescence and energy transfer of  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ , and  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  as near-ultraviolet-excited color-tunable phosphors[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(31): 7632-7639.
- [8] Zhou R F, Ning L X, Zhou W J, *et al.* Site occupation and photoluminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Sr}_4\text{Ca}_1\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ : experiments and *ab initio* calculations[J]. *Optical Materials*, 2017, 66: 1-7.
- [9] Bai S M, Wang J, Miao H L, *et al.* Luminescence properties of the  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  phosphors for white light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(5): 1402-1405.
- 白生茂, 王晶, 苗洪利, 等. 用于白光 LED 的  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  荧光粉发光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(5): 1402-1405.
- [10] Fu X Y, Zheng S H, Shi J P, *et al.* Long persistent luminescence property of a novel green emitting  $\text{SrLaGaO}_4 : \text{Tb}^{3+}$  phosphor[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 184: 199-204.
- [11] Zhu X Z, Chu C L. Effects of cation-substitution in  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$  system on the crystal structure and luminescent properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0516001.
- 朱宪忠, 储成林. 阳离子取代对  $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$  晶体结构与发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0516001.
- [12] Yagoub M Y A, Swart H C, Coetsee E. Energy transfer study between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions in a calcium fluoride crystal for solar cell applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 187: 96-101.
- [13] Xu H W, Liu Q X, Huang L Y, *et al.* Luminescence and energy transfer of color-tunable  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  phosphors for WLED[J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, 89: 151-155.
- [14] Ma P C, Yuan B, Sheng Y, *et al.* Tunable emission, thermal stability and energy-transfer properties of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  phosphors for w-LEDs[J].



- Journal of Alloys and Compounds, 2017, 714: 627-635.
- [15] Yi L P, Zhang J L, Qiu Z X, *et al.* Color-tunable emission in  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$  phosphor[J]. RSC Advances, 2015, 5(82): 67125-67133.
- [16] Zhou J, Xia Z G. Luminescence color tuning of  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  codoped and tri-doped  $\text{BaY}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  phosphors via energy transfer[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(29): 7552-7560.
- [17] Chen C H, Peng H L, Liang L F, *et al.* Tunable luminescence of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors prepared by combustion method[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37(8): 932-939.  
陈彩花, 彭海龙, 梁利芳, 等. 燃烧法可控制备  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{2+}$  共存  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  荧光粉及其荧光性能的研究[J]. 发光学报, 2016, 37(8): 932-939.
- [18] Chen C H, Yang G H, Liang L F, *et al.* Luminescent properties of  $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$  red phosphors prepared by sol-gel method[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(5): 567-573.  
陈彩花, 杨国辉, 梁利芳, 等. 溶胶凝胶法合成  $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$  红色荧光粉及其荧光性能研究[J]. 发光学报, 2017, 38(5): 567-573.
- [19] Peng H L, Gao Q S, Meng L L, *et al.* Sol-gel method and optical properties of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(9): 927-932.
- [20] Zhang Z Y, Zhang Y H, Li X L, *et al.* The VUV luminescence properties and the  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  energy transfer in the  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}=\text{Ce}, \text{Tb}$ ) [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(8): 1737-1740.  
张忠义, 张韞宏, 李晓丽, 等.  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}=\text{Ce}, \text{Tb}$ ) 的 VUV 发光及  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  的能量传递 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(8): 1737-1740.
- [21] Yu H L, Yu X, Xu X H, *et al.* Excitation band extended in  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  phosphor by  $\text{Ce}^{3+}$  co-doped for NUV light-emitting diodes[J]. Optics Communications, 2014, 317: 78-82.
- [22] Li X, Guan L, Liu C, *et al.* Spectral properties and energy transfer of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions co-doped  $\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6$  phosphor[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(6): 1535-1538.  
李旭, 关丽, 刘冲, 等.  $\text{Ca}_2\text{SrAl}_2\text{O}_6$  荧光粉中  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的光谱性能研究及能量传递 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(6): 1535-1538.