

绿色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的发光特性及 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递机理

糜万鑫, 曹丽丽, 楚司祺, 马红萍*

浙江科技学院机械与能源工程学院, 浙江 杭州 310012

摘要 采用高温固相法合成 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉, 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和荧光光谱仪分析该荧光粉的物相组成、颗粒形貌和发光性能。结果表明: $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱和 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱在 300~400 nm 有重叠; 在近紫外光(290 nm)激发下, 该荧光粉发射出 Ce^{3+} 的蓝光(300~420 nm)和 Tb^{3+} 的黄绿光(480~500 nm 和 530~560 nm); 当 Ce^{3+} 的摩尔分数为 0.08, Tb^{3+} 的摩尔分数从 0.01 增大到 0.09 时, Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 电子跃迁将能量传递至 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ 能级和 $^5\text{D}_4$ 能级, Ce^{3+} 的发光强度逐渐降低, Tb^{3+} 的发光强度逐渐增强, 表明 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 基质中存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递; 当掺杂 Tb^{3+} 的摩尔分数为 0.09 时, 能量传递效率可高达 86.46%; 样品 $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 的色坐标在绿光区域, 因此 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺杂的 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 荧光粉可作为绿色荧光材料应用于白色发光二极管。

关键词 材料; 磷酸盐; Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺杂; 发光性能; 能量传递

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0816002

Luminescence Properties and Energy Transfer Mechanism of $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ Green Phosphors

Mi Wanxin, Cao Lili, Chu Siqi, Ma Hongping*

School of Mechanical and Energy Engineering, Zhejiang University of Science and Technology,
Hangzhou, Zhejiang 310012, China

Abstract A range of $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors were prepared via a high temperature solid-state reaction method, and their phase compositions, particle morphologies, and luminescence properties were systematically studied by the X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, and fluorescence spectroscopy. The results show that there is an overlap at 300-400 nm between the emission spectra of $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ and excitation spectra of $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$. Under near-ultraviolet excitation (290 nm), the phosphors emit blue light (approximately 300-420 nm) for Ce^{3+} and yellow or green light (approximately 480-500 and 530-560 nm) for Tb^{3+} . When the mole fraction of Ce^{3+} is 0.08 and the mole fraction of Tb^{3+} increases from 0.01 to 0.09, the $4f \rightarrow 5d$ electronic transition of Ce^{3+} transfers energy to the $^5\text{D}_3$ and $^5\text{D}_4$ levels of Tb^{3+} , decreasing the luminescence intensity of Ce^{3+} and gradually increasing the luminescence intensity of Tb^{3+} . This proves that $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer occurs in the $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ host. Therefore, the $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer mechanism is studied, and it is found that when the mole fraction of Tb^{3+} is 0.09, the energy transfer efficiency reaches its highest value (86.46%). The corresponding color coordinates of $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ are in the green region; thus, $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ co-doped phosphors are expected to be promising green fluorescent materials.

Key words materials; phosphate; $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ co-doping; luminous properties; energy transfer

OCIS codes 160.4670; 160.5690; 170.6280

1 引 言

白色发光二极管(LED)作为新一代绿色光源,

具有发光效率高、寿命长、节能环保等一系列优点^[1-4], 受到研究人员的广泛关注。目前商业化的白光LED主要通过蓝光LED芯片激发黄光荧光粉

收稿日期: 2019-03-06; 修回日期: 2019-03-29; 录用日期: 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(61875176)

* E-mail: hongpingma@163.com

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 来得到白光,但这种方式制成的器件缺少红光成分,显色指数偏低,且色温偏高,因此其应用受到了一定限制^[5-6]。为了获得稳定性、显色性高的白光,人们正尝试使用近紫外光芯片激发红、绿和蓝三基色荧光粉来得到白光。

以磷酸盐为基质的荧光粉具有优良的稳定性和优异的晶体学性能^[7-8]。稀土离子 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 分别是蓝光和绿光的激活剂,常用于三基色荧光粉的合成。众所周知, Tb^{3+} 具有很强的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6,5,4,3$) 跃迁发射,它发出的光呈绿色^[9-11]。 Ce^{3+} 因 $d \rightarrow f$ 轨道跃迁而具有宽的激发带与发射带,可以有效地吸收能量,再将能量传递到其他离子,起到敏化剂的作用^[12-14]。在 Ce^{3+} , Tb^{3+} 共掺体系中, Ce^{3+} 在紫外光的激发下,电子从基态 2F_j ($j=5/2,7/2$) 能级跃迁到 $5d$ 激发态能级。一部分能量由 $5d$ 激发态辐射跃迁至 Ce^{3+} 基态,并产生 Ce^{3+} 的荧光发射;另一部分能量通过直接非辐射共振传递到 Tb^{3+} 的 5D_3 能级,该能级又将能量迅速弛豫到 Tb^{3+} 的 5D_4 能级,增强 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 特征发射。目前,研究人员针对 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺磷酸盐发光材料,如 $Ba_3P_4O_{13}:Ce, Tb^{[15]}$ 、 $Sr_3Gd(PO_4)_3:Ce, Tb^{[16]}$ 和 $Sr_3In(PO_4)_3:Ce, Tb^{[17]}$, 研究了 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 单掺和共掺样品的发光性能、荧光衰减,以及 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递和作用机理。然而,对于 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 在 $Sr_3P_4O_{13}$ 基质中发光性能的研究鲜有报道。

本文制备了一系列以 $Sr_3P_4O_{13}$ 为基质、以 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 为激活剂的发光材料,研究了它们的发光性能以及 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ 的能量传递效应。

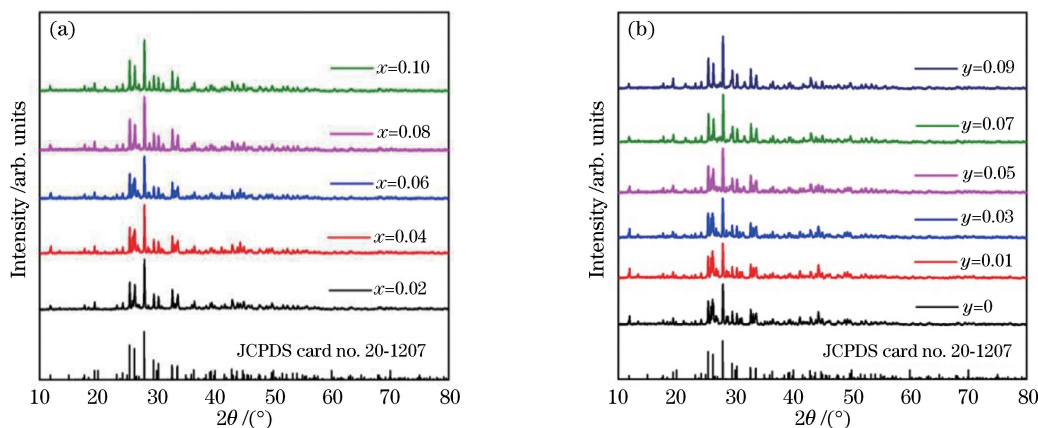


图1 不同样品的 XRD 谱图。(a) $Sr_{3(1-x)}P_4O_{13}:3xCe^{3+}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$); (b) $Sr_{3(0.92-y)}P_4O_{13}:0.24Ce^{3+}, 3yTb^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$)

Fig. 1 XRD patterns of different samples. (a) $Sr_{3(1-x)}P_4O_{13}:3xCe^{3+}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$); (b) $Sr_{3(0.92-y)}P_4O_{13}:0.24Ce^{3+}, 3yTb^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$)

2 实 验

采用高温固相法制备本实验的样品,按化学计量比分别称取 $SrHPO_4$ (分析纯)、 $SrCO_3$ (分析纯)、 $NH_4H_2PO_4$ (分析纯)、 CeO_2 (纯度 $\geq 99.99\%$)、 Tb_4O_7 (纯度 $\geq 99.99\%$),然后倒入玛瑙研钵中充分混合和研磨,再将混合粉末置于 Al_2O_3 坩埚中,最后将坩埚放入管式炉内,在弱还原气氛(H_2 和 N_2 的摩尔分数分别为 5% 和 95%)下烧结 2 h,烧结温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$;自然冷却至室温后取出粉末研磨即可得所需的荧光粉。

采用 D2 PHASER 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相鉴定和结构分析, Cu 靶, K_α 射线, $\lambda = 0.154056\text{ nm}$, 管电压为 30 kV , 管电流为 30 mA , 步长为 0.02 nm , 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 SU8010FE-SEM 型扫描电子显微镜 (SEM) 对样品形貌和元素组成进行表征。采用 H-9500 型透射电子显微镜 (TEM) 测量晶面间距。采用 FL3-211-P 型荧光光谱仪采集样品的激发光谱和发射光谱,激发光源为 450 W 的氙气灯,扫描范围为 $200 \sim 750\text{ nm}$, 滤波片波长为 300 nm 。采用荧光光谱仪配备的 R636 型光电倍增管测试荧光粉的寿命。以上测试均在常温下进行。

3 结果与分析

3.1 物相与结构

图 1 所示为样品 $Sr_{3(1-x)}P_4O_{13}:3xCe^{3+}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 和 $Sr_{3(0.92-y)}P_4O_{13}:0.24Ce^{3+}, 3yTb^{3+}$ ($y = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07,$

0.09)的 XRD 谱,其中 x 为 Ce^{3+} 的摩尔分数, y 为 Tb^{3+} 的摩尔分数。从图 1 可以看出,所有样品的衍射谱线基本一致。衍射峰数据与 JCPDS 标准卡片(编号 20-1207)一致,说明所制备的样品均与标准卡片具有相同的物相结构,掺杂的 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 可以融入 $Sr_3P_4O_{13}$ 基质。

为了得到样品的详细晶体结构信息,采用 TOPAS 软件绘制 $Sr_3P_4O_{13}$ 的精修图,结果如图 2 所示,将实验结果、计算结果、布拉格位置及其误差数据整理到图 2 中,计算得到的强度与实验值比较吻合。表 1 所示为相对应的精修参数,其中 Z 为晶胞中单元个数, a 、 b 、 c 为晶胞棱长, α 、 β 、 γ 为晶胞轴角, V 为晶胞体积, R_{exp} 、 R_{wp} 、 R_p 为精修因子。

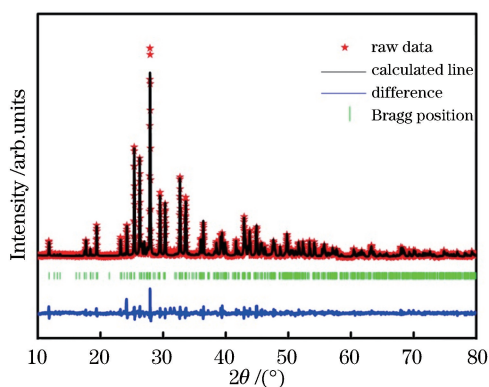


图 2 $Sr_3P_4O_{13}$ 的精修图
Fig. 2 Refined XRD of $Sr_3P_4O_{13}$

表 1 $Sr_3P_4O_{13}$ 的精修参数
Table 1 Refined parameters of $Sr_3P_4O_{13}$

Parameter	Description or value
Crystal system	Triclinic
Crystal density /($g \cdot cm^3$)	3.660
Units, Z	2
a /nm	0.72755
b /nm	0.77260
c /nm	1.01935
V / nm^3	0.5397
α /($^\circ$)	102.28
β /($^\circ$)	103.46
γ /($^\circ$)	94.35
R_{exp} /%	4.67
R_{wp} /%	9.23
R_p /%	6.98

图 3(a)所示为 $Sr_3P_4O_{13}$ 的 X 射线能量色散谱(EDS),可以看出,荧光粉中含有 O、Al、Sr、P 元素。图 3(b)、(c)所示分别为 $Sr_3P_4O_{13}$ 的 SEM 图像和 TEM 图像。从图 3(b)可以清晰地看出微小的聚集颗粒,这是由 $Sr_3P_4O_{13}$ 的制备方法——高温固相法导致的,样品粒径约为 $0.5 \mu m$ 。图 3(d)、(e)所示分别为晶格条纹图和电子衍射图,晶面间距 d 为 $0.237 nm$,与此对应的晶面为(013)。

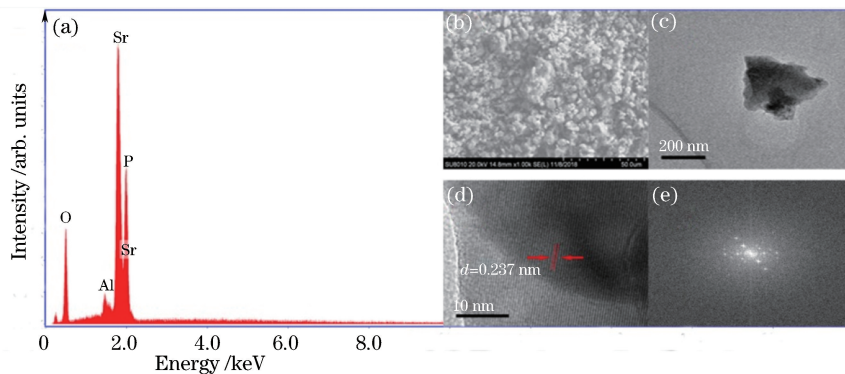


图 3 $Sr_3P_4O_{13}$ 的形貌分析。(a) EDS;(b) SEM 图像;(c) TEM 图像;(d) 晶格条纹;(e) 电子衍射图
Fig. 3 Morphology analysis of $Sr_3P_4O_{13}$. (a) EDS; (b) SEM image; (c) TEM image; (d) crystal lattice stripe; (e) electron diffraction pattern

3.2 发光性能

图 4(a)所示为样品 $Sr_{3(1-x)}P_4O_{13} : 3xCe^{3+}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 的激发光谱(PLE)和发射光谱(PL)。在 $343 nm$ 光的激发下,激发光谱覆盖 $240 \sim 340 nm$ 的紫外光波段,最高峰位于 $300 nm$ 处,对应 Ce^{3+} 的基态电子跃迁至 $5d$ 轨道引起的跃迁吸收,归属于 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 能级跃迁吸收。激

发光谱的范围与紫外光范围 $200 \sim 400 nm$ 相匹配,此类荧光粉可以很好地被紫外光激发。在 $300 nm$ 光的激发下, $300 \sim 500 nm$ 的发射谱表现为宽带特征,发射峰值位于 $340 nm$,这是因为 Ce^{3+} 的电子从 $5d$ 激发态跃迁到 $4f$ 基态。从图 4(a)可以看出,随着掺杂离子摩尔分数的变化,发射光谱的峰形和位置基本相似,只是发光强度不同。随着 Ce^{3+} 摩尔分数 x

不断增大,发射光谱的强度不断增大,当 $x=0.08$ 时,发射光谱的强度达到最大,随着 Ce^{3+} 的摩尔分数 x

继续增大,发射强度逐渐变弱,发生浓度淬灭效应,因此 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 的最佳摩尔分数为 0.08。

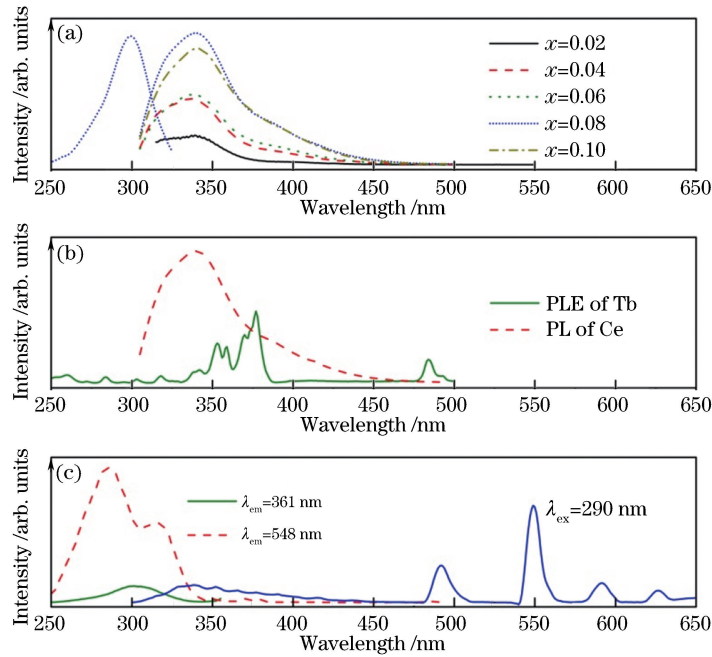


图 4 样品的激发光谱和发射光谱。(a) $\text{Sr}_{2.76}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}$ 的激发光谱和 $\text{Sr}_{3(1-x)}\text{P}_4\text{O}_{13}:3x\text{Ce}^{3+}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) 的发射光谱; (b) $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱和 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱; (c) $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱

Fig. 4 PL and PLE spectra of samples. (a) PLE spectra of $\text{Sr}_{2.76}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}$ and PL spectra of $\text{Sr}_{3(1-x)}\text{P}_4\text{O}_{13}:3x\text{Ce}^{3+}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$); (b) PL spectrum of $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ and PLE spectrum of $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$; (c) PL and PLE spectra of $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$

图 4(b) 所示为 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ 的发射光谱和 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱。由 Dexter 理论^[18] 可知,有效的能量转移需要激活剂的激发光谱与敏化剂的发射光谱部分重叠^[19]。从图 4(b) 可以看出,光谱存在明显的重叠,这说明 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 基质中可能存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递。图 4(c) 所示为 $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱,其中 λ_{ex} 为激发波长, λ_{em} 为发射波长。在 290 nm 激发光的作用下,样品 $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱由 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 的特征跃迁组成。在 300~400 nm 处的发射宽带归因于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁,在 490, 548, 590, 626 nm 处的发射峰分别对应 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6, ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5, ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4, ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 特征跃迁^[20]。

图 5(a) 所示为样品 $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 在 290 nm 光激发下的发射光谱,图 5(b) 所示为 $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 发射强度与掺杂 Tb^{3+} 摩尔分数 y 的关系。结合图 5(a)、(b) 可以看出,随着 y 由低到高变化, Ce^{3+} 的发射强度不断减弱, Tb^{3+} 的发射强度不断增

强,直到 $y=0.15$, 发生浓度淬灭。这进一步说明,在样品 $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ 中, Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 发生了能量传递^[21]。

在 $\lambda_{\text{ex}}=290$ nm 的光的激发下,由 $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 发射光谱的色坐标可以得到该荧光粉的色坐标,如图 6 所示。可以看到, $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 色坐标 (0.3374, 0.5762) 位于绿光区,表明该荧光粉是良好的绿光发光材料。

3.3 荧光寿命

为了进一步研究 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量传递关系,测试 Ce^{3+} 随 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数变化的衰减曲线。图 7(a) 所示为不同 Tb^{3+} 摩尔分数的样品在波长为 290 nm 的光的激发下, Ce^{3+} 的 361 nm 发射峰的荧光衰减曲线。由于发光中心不同,因此平均寿命的计算公式^[22-23] 为

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} I(t)t dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (1)$$

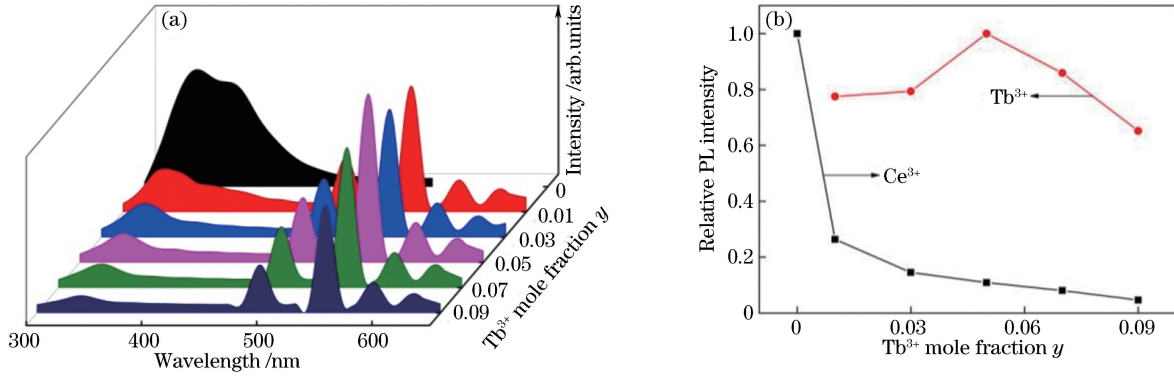


图 5 样品发射光谱和掺杂 Tb^{3+} 摩尔分数 y 的关系。(a) $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 的发射光谱;(b) Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 发射强度与掺杂 Tb^{3+} 摩尔分数 y 的关系

Fig. 5 Relationship between PL spectra and doping mole fraction y of sample. (a) PL spectra of $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) samples. (b) influences of emission intensities of Ce^{3+} and Tb^{3+} on Tb^{3+} mole fraction y

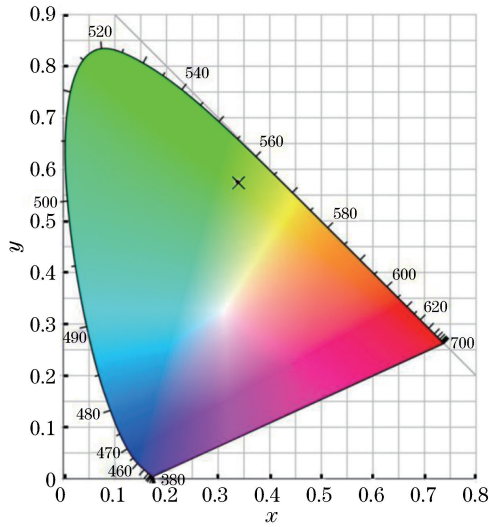


图 6 $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 的色坐标

Fig. 6 Color coordinate of $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$

式中: τ 为 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 共掺时 Ce^{3+} 的荧光衰减时间; $I(t)$ 为 t 时刻的发射强度。由(1)式可知,在 290 nm 光的激发下, $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ 中的 Ce^{3+} 在 361 nm 处的荧光衰减时间 τ 随掺杂 Tb^{3+} 摩尔分数的增加而减小,当掺杂 Tb^{3+} 的摩尔分数 $y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ 时,对应的 Ce^{3+} 的衰减时间 τ 分别为 19.42, 6.80, 4.17, 3.07, 2.71, 2.63 ns, 如图 7(a) 所示。因此, Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 离子掺杂样品中 Ce^{3+} 的能量可以传递给 Tb^{3+} 。 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的能量传递效率公式^[24]为

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (2)$$

式中: τ_0 为 Ce^{3+} 单独掺杂时 Ce^{3+} 的荧光衰减时间。图 7(b) 所示为 Ce^{3+} 的荧光衰减时间、 Ce^{3+} 能量传递

效率与 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的关系。由图 7(b) 可知:随着掺杂 Tb^{3+} 的摩尔分数不断增加, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 能量传递效率显著增大;当掺杂 Tb^{3+} 的摩尔分数 $y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ 时,对应的能量传递效率分别为 0、64.98%、78.53%、84.19%、85.89%、86.46%。这表明,在样品 $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ 中, Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间存在十分高效的能量传递。

一般来说,能量传递机制分为两大类,一类是交换相互作用,另一类是多极相互作用。为了探究能量转移的机理,根据 Blasse 理论可计算得到 Tb 与 Ce 之间的临界距离 R , 计算公式^[25]为

$$R = 2 \left(\frac{3V}{4\pi y_c N} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

式中: V 为晶胞体积; y_c 为离子的临界摩尔分数; N 为离子数量。对于 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 基质, $V=0.5397 \text{ nm}^3$, $y_c=0.39$, $N=2$, 从而可以计算出临界距离 R 为 1.097 nm。由于交换相互作用通常发生在禁带跃迁中($R < 0.5 \text{ nm}$), 因此该荧光粉中的非辐射能量传递主要是多极相互作用。在 Dexter 多极相互作用的能量传递公式和 Reisfeld 近似的基础上, 可以进一步用(4)式^[26]表征能量传递机理。

$$\frac{\eta_0}{\eta} \approx \frac{I_{S0}}{I_S} \propto C^{n/3}, \quad (4)$$

式中: η_0 和 η 分别为未掺 Tb^{3+} 和掺杂 Tb^{3+} 时 Ce^{3+} 的发光量子效率; I_{S0} 和 I_S 为未掺 Tb^{3+} 和掺杂 Tb^{3+} 时荧光粉的发光强度; C 为 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 摩尔分数之和; $n=3, 6, 8, 10$ 分别对应交换相互作用、偶极矩-偶极矩、偶极矩-四极矩、四极矩-四极矩相互作用机制。图 8 所示为 Ce^{3+} 的 I_{S0}/I_S 与 C 的关系, 其

中 r 为相关系数。由图 8 可知,当且仅当 $n=8$ 时, Ce^{3+} 的 I_{S0}/I_S 与 C 最接近线性关系。因此,在样品

$\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ 中, Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量传递机制为电偶极矩-电四极矩相互作用。

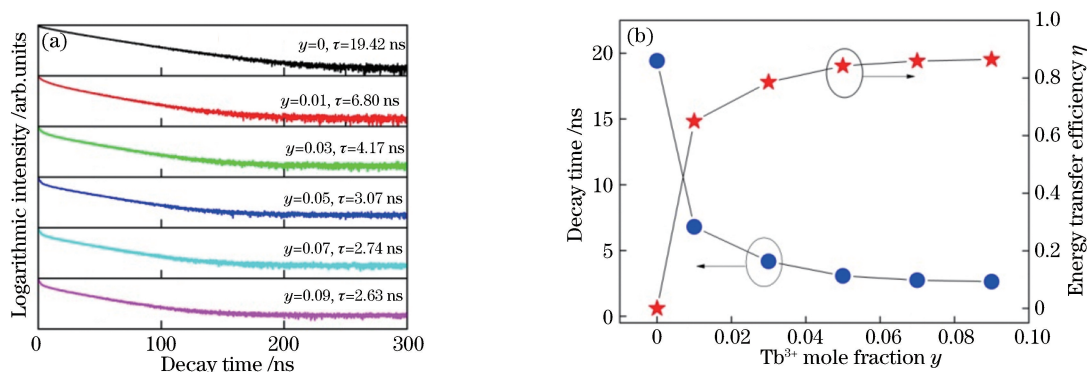


图 7 $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 的衰减曲线和能量传递效率。

(a) Ce^{3+} 的荧光衰减曲线; (b) Ce^{3+} 的荧光衰减时间、 Ce^{3+} 能量传递效率与 Tb^{3+} 掺杂摩尔分数的关系

Fig. 7 Decay curves and energy transfer efficiency of $\text{Sr}_{3(0.92-y)}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 3y\text{Tb}^{3+}$ ($y=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) phosphors. (a) Decay curves of Ce^{3+} demonstrated on a logarithmic intensity scale; (b) relationship among fluorescence decay lifetime of Ce^{3+} , energy transfer efficiency of Ce^{3+} , and doping mole fraction of Tb^{3+}

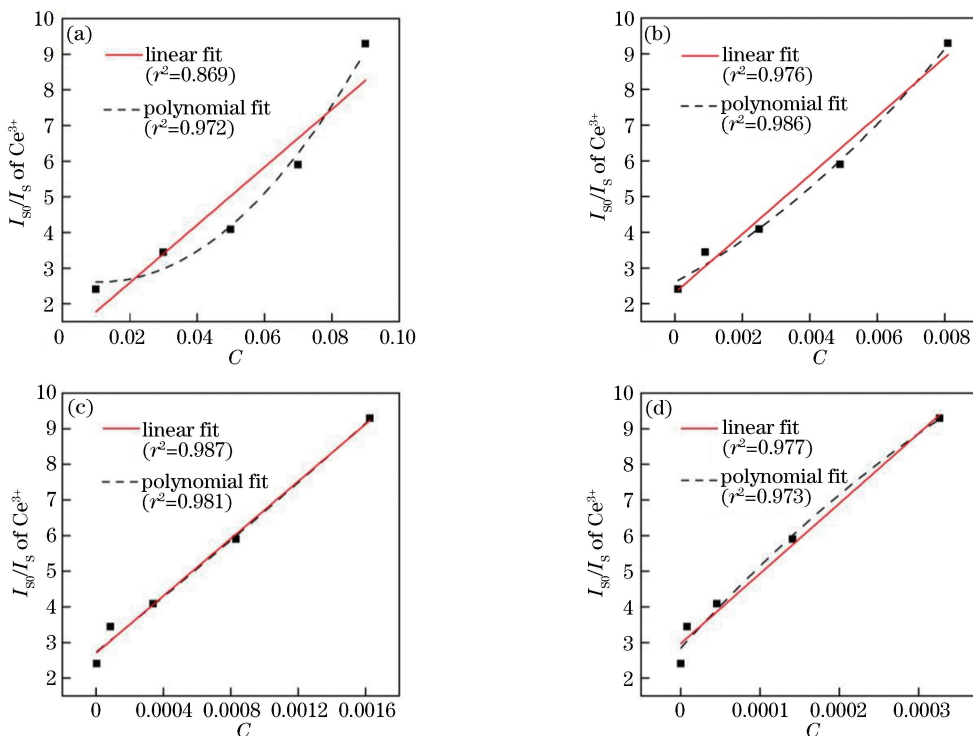


图 8 Ce^{3+} 的 I_{S0}/I_S 与 C 的关系。(a) $n=3$; (b) $n=6$; (c) $n=8$; (d) $n=10$

Fig. 8 Relationship between I_{S0}/I_S of Ce^{3+} and C . (a) $n=3$; (b) $n=6$; (c) $n=8$; (d) $n=10$

3.4 热稳定性

热稳定性是衡量 LED 荧光粉发光性能的重要指标之一。图 9 所示为在 290 nm 光的激发下, $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 样品在不同温度下的发射光谱,可以看出,随着温度升高, Tb^{3+} 发射光谱特征峰的位置和形状没有发生明显变化,但热淬灭效应导致发射峰的强度呈下降趋势。LED

荧光粉的工作温度可高达 150 °C,从图 9 的插图可以看出,150 °C 时荧光粉的发光强度下降到初始值的 57%。

4 结 论

采用高温固相法,在还原性气氛中合成了 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 绿色荧光粉。在紫外光激发

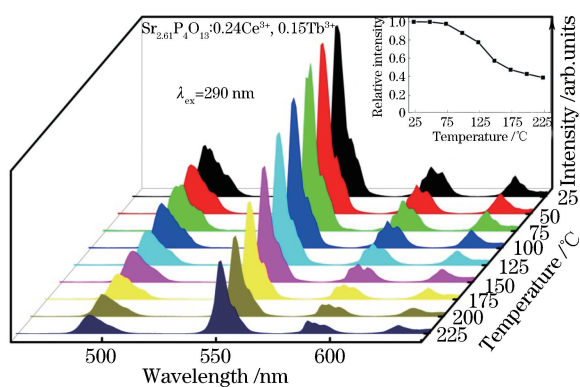


图 9 $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ 时样品 $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ 在不同温度下的发射光谱(插图为不同温度下的发光强度)

Fig. 9 Emission spectra of $\text{Sr}_{2.61}\text{P}_4\text{O}_{13}:0.24\text{Ce}^{3+}, 0.15\text{Tb}^{3+}$ at different temperatures when $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ (inset shows emission intensities under different temperatures)

下, $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 范围内具有较宽的发射光谱。随着掺杂 Ce^{3+} 的摩尔分数增加, 发射强度先增强后减弱, $x = 0.08$ 为 Ce^{3+} 掺杂 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 的最佳摩尔分数。在 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉中引入 Tb^{3+} , 随着掺杂 Tb^{3+} 的摩尔分数增加, Ce^{3+} 的发射强度减弱, Tb^{3+} 的特征发射明显增强, 同时, Ce^{3+} 的荧光衰减寿命逐渐减少, 说明 Ce^{3+} 的能量传递到了 Tb^{3+} 中。研究表明, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递机制为电偶极矩-电四极矩相互作用。

参 考 文 献

- [1] Lin C, Liu R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(11): 1268-1277.
- [2] Wang L Y, Song E H, Deng T, *et al.* Luminescence properties and warm white LED application of a ternary-alkaline fluoride red phosphor $\text{K}_2\text{NaAlF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(30): 9925-9933.
- [3] Xi L Q, Pan Y X, Zhu M, *et al.* Room-temperature synthesis and optimized photoluminescence of a novel red phosphor $\text{NaKSnF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for application in warm WLEDs [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(36): 9255-9263.
- [4] Ye S, Xiao F, Pan Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: recent advances in materials, techniques and properties [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2010, 71(1): 1-34.
- [5] Li Y L, Zhang D, Zhang Y G, *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.
- [6] Zhang Z W, Hou J W, Li J, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer properties of $\text{LiSrPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 682: 557-564.
- [7] Ratnam B V, Jayasimhadri M, Bhaskar Kumar G, *et al.* Synthesis and luminescent features of $\text{NaCaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor for near UV-based LEDs [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 564: 100-104.
- [8] Song Z G, Xu Y, Li C, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of $\text{MgAl}(\text{PO}_4)\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for white LEDs [J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2821-2825.
- [9] Fu X Y, Fang L J, Niu S Y, *et al.* Luminescence properties and energy transfer investigations of $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6:\text{Ce}, \text{Tb}$ phosphors [J]. Journal of Luminescence, 2013, 142: 163-166.
- [10] Zhang J S, Hao Z D, Zhang X, *et al.* Color tunable phosphorescence in $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Tb}^{3+}$ for X-ray or cathode-ray tubes [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(3): 034915.
- [11] Su X Y, Hua Y J, Deng D G, *et al.* Luminescence properties of the single white emitting phosphor $\text{CaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(s1): s100106.
苏醒宇, 华有杰, 邓德刚, 等. Ce, Tb 共掺杂单一基质 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 白光发射荧光粉光学性能研究 [J]. 光学学报, 2010, 30(s1): s100106.
- [12] Chen C H, Chen K, Meng L L, *et al.* Luminescence properties and $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer in $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(1): 0116002.
陈彩花, 陈凯, 蒙丽丽, 等. $\text{CaYAlO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光性能及 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递 [J]. 光学学报, 2018, 38(1): 0116002.
- [13] Peng Q, Liu C M, Hou D J, *et al.* Luminescence of Ce^{3+} -doped $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$): a deeper insight into the effects of electronic structure and Stokes shift [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(1): 569-580.
- [14] Li G, Zhao Y, Wei Y, *et al.* Novel yellowish-green light-emitting $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor: structural refinement, preferential site occupancy and color tuning [J]. Chemical Communications, 2016, 52(16): 3376-3379.
- [15] Han B, Dai Y Z, Zhang J, *et al.* Luminescence and energy transfer of $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors [J]. Journal of Materials

- Science: Materials in Electronics, 2017, 28(24): 19127-19133.
- [16] Sun J Y, Sun Y N, Zeng J H, *et al.* Luminescence properties and energy transfer investigations of $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, 74(7): 1007-1011.
- [17] Geng D L, Li G, Shang M, *et al.* Color tuning via energy transfer in $\text{Sr}_3\text{In}(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(28): 14262-14271.
- [18] Dexter D L. A theory of sensitized luminescence in solids[J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(5): 836-850.
- [19] Liu X M, Lin C K, Lin J. White light emission from Eu^{3+} in CaIn_2O_4 host lattices [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(8): 081904.
- [20] Ruan F P, Deng D G, Wu M, *et al.* Tunable single-host full-color-emitting $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}, \text{Tb}$ phosphor via $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ dual-emitting[J]. Journal of Luminescence, 2018, 198: 1-9.
- [21] Chiu Y C, Liu W R, Yeh Y T, *et al.* Luminescent properties and energy transfer of green-emitting $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(8): J221-J225.
- [22] Dexter D L, Schulman J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors[J]. The Journal of Chemical Physics, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [23] Huang C H, Kuo T W, Chen T M. Novel red-emitting phosphor $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ with energy transfer for fluorescent lamp application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(5): 1395-1399.
- [24] Liu C M, Hou D J, Yan J, *et al.* Energy transfer and tunable luminescence of $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ under VUV and low-voltage electron beam excitation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(6): 3220-3229.
- [25] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. Physics Letters A, 1968, 28(6): 444-445.
- [26] Reisfeld R, Lieblich-Soffer N. Energy transfer from UO_2^{2+} to Sm^{3+} in phosphate glass [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1979, 28(3): 391-395.