

文章编号: 1000-7032(2013)11-1462-07

# $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) 荧光材料的发光性能

郑成祥<sup>1</sup>, 梁利芳<sup>1\*</sup>, 郑金菊<sup>1</sup>, 蒙丽丽<sup>1</sup>, 庞起<sup>2</sup>, 张丽霞<sup>1</sup>

(1. 广西师范学院 化学与生命科学学院, 广西 南宁 530001;

2. 玉林师范学院 化学与材料学院, 广西 玉林 537000)

**摘要:** 利用简单的高温固相法合成稀土离子掺杂的  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) 系列荧光粉, 利用 X 射线粉末衍射仪和荧光分光光度计分别测试其物相结构和荧光性能。结果表明, 所合成样品均为纯的六方晶系结构, 在紫外光激发下所合成样品均表现出所掺杂稀土离子的 f-f 特征能级跃迁,  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  等激活离子分别发出蓝绿色、白色、橙色以及蓝色等荧光发射。

**关键词:** 氟氧化物基质; 稀土离子; 荧光粉; 高温固相合成

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133411.1462

## Luminescence Characterization in The Phosphors of $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ )

ZHENG Cheng-xiang<sup>1</sup>, LIANG Li-fang<sup>1\*</sup>, ZHENG Jin-ju<sup>1</sup>, MENG Li-li<sup>1</sup>, PANG Qi<sup>2</sup>, ZHANG Li-xia<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Life Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China;

2. College of Chemistry and Material, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

\* Corresponding Author, E-mail: 13607811964@163.com

**Abstract:** A series of  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) phosphors were synthesized by the conventional solid-state reaction at 950 °C for 2 h. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectra. The experimental results indicate that all the obtained-samples are pure hexagonal phase. Under UV light excitation, the doped rare earth ions ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ ) phosphor give blue-green, white, orange, and blue emission, respectively.

**Key words:** oxyfluoride system; rare earth ion; phosphor; solid-state method

## 1 引 言

通过单一芯片荧光体转换的白光 LED 是当前研究热点之一, 其转换方式主要有三种: 一是蓝色芯片结合黄色荧光粉; 二是紫外芯片 (300 ~

410 nm) 结合红蓝绿三种荧光粉; 三是紫外芯片结合单一基质荧光粉。其中无机荧光材料在白光 LED 的研究中起着重要的作用。目前对白光 LED 用无机发光材料的研究主要集中在碱土金属的硅铝酸盐、硅铝氮化物、硫属化合物、钨钼酸

收稿日期: 2013-06-17; 修订日期: 2013-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(21161004); 广西自然科学基金(2011GXNSFA018048)资助项目

作者简介: 郑成祥(1988-), 女, 山东日照人, 主要从事发光材料的研究。

E-mail: qiuxiang19881007@163.com, Tel: (0771)3908065

盐等基质化合物,以氟氧化物为基质研究白光 LED 用荧光材料也成为研究热点之一<sup>[1]</sup>。在不同的配位状态下,氟离子(136 pm)和氧离子(140 pm)的半径十分接近,氟氧离子的互相取代可以发生在各种结构的化合物中,而这种取代不仅导致大量化合物的产生,同时在结构和性质上也引起明显的变化<sup>[2]</sup>。从某种程度上来说,氟氧化物兼具氧化物和氟化物的特点,激活离子在其中的发光性能也会有所不同,而氟化物的低声子能量的特点能减少激活离子激发态的猝灭,利于提高发光效率<sup>[3]</sup>。目前关于氟氧化物基质荧光粉的研究主要集中在以下几类:氟铝酸盐  $M_3\text{AlO}_4\text{F}$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ )<sup>[49]</sup>、 $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$ <sup>[10]</sup>、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ <sup>[2]</sup>; 稀土氟氧化物  $\text{LnOF}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ )<sup>[11-13]</sup>; 氟磷酸盐  $M_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )<sup>[14]</sup>、 $\text{Ca}_2\text{RF}_4\text{PO}_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{Y}$ )<sup>[15]</sup>; 氟硅酸盐<sup>[16-17]</sup>等。由于各种稀土离子在配位环境下具有丰富的 4f-4f 或 5d-4f 能级跃迁,因此通过掺杂稀土离子进入非光学活性基质有可能获取性能优良的荧光发射,得到符合白光 LED 用的荧光粉。而以  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) 为基质,  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  等稀土离子作为激活剂的发光材料尚未见有报道。

本文利用简单的高温固相法合成稀土离子掺杂的氟硅酸盐基  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) 系列荧光粉,研究  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$  等各种掺杂稀土离子在紫外光激发下的发光性能,探讨能被近紫外芯片激发的新型白光 LED 用的氟氧化物基质发光材料。

## 2 实 验

### 2.1 样品的制备

按化学计量比分别称取一定量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ )、 $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ) 或  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  和  $\text{NaF}$  (过量 50%,  $\text{NaF}$  既是反应物又是助熔剂),所有试剂均为分析纯。将 4 种物质混合于玛瑙研钵中研磨约 0.5 h,然后装入刚玉坩埚中,放置于马弗炉中升温加热,在 950 °C 保持 2 h,冷却后得目标产物。

### 2.2 样品的表征

采用日本理学 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射

仪(转靶 18 kW)对粉末样品进行物相分析,辐射源为 Cu 靶  $\text{K}\alpha_1$  射线 ( $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ )。采用日本日立公司 F-2500 荧光分光光度计进行荧光性能测试,激发和发射狭缝均为 2.5 nm,扫描范围为 220 ~ 700 nm。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的 XRD 分析

由于掺杂离子  $\text{Sm}^{3+}$  (96.4 pm)、 $\text{Tb}^{3+}$  (92.3 pm)、 $\text{Dy}^{3+}$  (90.8 pm) 和  $\text{Tm}^{3+}$  (86.9 pm) 等与基质离子  $\text{La}^{3+}$  (106.1 pm) 或  $\text{Gd}^{3+}$  (93.8 pm) 均为稀土离子,电荷相同,半径相近,所以掺杂离子在合成时比较容易进入基质的晶格并部分取代基质离子的位置。图 1 为  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  以及  $\text{Sm}^{3+}$  等掺杂的  $\text{NaLn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{F}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) 样品的 XRD 图谱。4 个样品的衍射峰均符合  $\text{NaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{F}$  的标准谱(JCPDS Card No. 21-1364),没有观察到杂相峰,说明样品的晶体结构均属于六方晶系。 $\text{NaGd}_{3.80}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.20\text{Tm}^{3+}$  的衍射峰相对于  $\text{NaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{F}$  的标准谱红移比较明显,这是由于基质离子  $\text{Gd}^{3+}$  和掺杂离子  $\text{Tm}^{3+}$  的半径均比  $\text{La}^{3+}$  离子小很多,根据布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$ ,晶面间距变小将导致衍射角变大。XRD 测试结果表明,所合成样品中稀土掺杂离子进入了基质晶格,并主要取代稀土基质离子的位置。

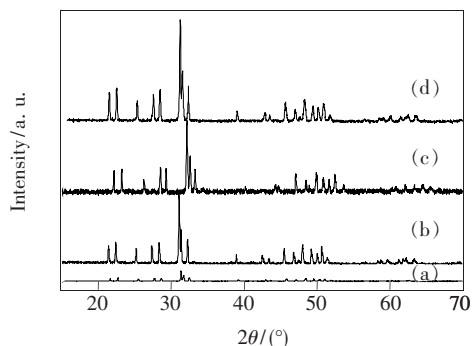


图 1 合成样品的 XRD 图谱。(a)  $\text{NaLa}_{3.84}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.16\text{Tb}^{3+}$ ; (b)  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Sm}^{3+}$ ; (c)  $\text{NaGd}_{3.80}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.20\text{Tm}^{3+}$ ; (d)  $\text{NaLa}_{3.64}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.36\text{Dy}^{3+}$ 。

Fig. 1 XRD patterns of the obtained-samples. (a)  $\text{NaLa}_{3.84}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.16\text{Tb}^{3+}$ . (b)  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Sm}^{3+}$ . (c)  $\text{NaGd}_{3.80}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.20\text{Tm}^{3+}$ . (d)  $\text{NaLa}_{3.64}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.36\text{Dy}^{3+}$ .

### 3.2 NaLa<sub>4-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: xTb<sup>3+</sup> 的发光性能

Tb<sup>3+</sup> 离子的基态为<sup>7</sup>F<sub>J</sub> ( $J=6,5,4,3,2,1,0$ ), 激发态一般为<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub>。在低浓度掺杂的情况下, 会同时观察到<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 两种发射; 但当掺杂浓度增大时, 由于相邻 Tb<sup>3+</sup> 离子之间的<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 能级出现交叉弛豫, 比如 Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>3</sub>) + Tb<sup>3+</sup> (<sup>7</sup>F<sub>6</sub>) → Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>) + Tb<sup>3+</sup> (<sup>7</sup>F<sub>0</sub>), 会使<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 发射猝灭, 而<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 发射增强。

图 2 是 NaLa<sub>4-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: xTb<sup>3+</sup> ( $x=0.04, 0.16$ ) 在 254 nm 激发下的发射光谱和在 544 nm 监测下的激发光谱。由图可知, 样品能够被 254 nm 紫外光有效激发。当 Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度比较低时 (如  $x=0.04$ , 图 2(a) 所示), 观察到一些比较弱的发射峰, 中心分别位于 414, 437, 457, 489, 544, 585, 622 nm, 其中 414, 437, 457 nm 分别归属于 Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>、<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 跃迁, 而 489, 544, 585, 622 nm 分别归属于 Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>、<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 跃迁。当 Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度比较高时 (如  $x=0.16$ , 图

2b(2) 所示), 由于所掺杂的 Tb<sup>3+</sup> 离子在晶格的分布比较密, 处于激发态的<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 能级容易向近邻的 Tb<sup>3+</sup> 离子发生能量共振传递<sup>[18]</sup>, 因而观察不到<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 跃迁, 而只观察到强烈的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 发射。其中 544 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>) 的跃迁发射峰最强, 489 nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>) 次之, 其余两个发射峰比较弱, 此时样品主要表现为绿光发射。对于绿光发射而言, Tb<sup>3+</sup> 离子可以掺杂到较高浓度而不引起荧光浓度猝灭。

图 2b(1) 是 NaLa<sub>3.84</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: 0.16Tb<sup>3+</sup> 在 544 nm 检测下的激发光谱。激发光谱由两部分组成, 300 nm 之前为强的吸收宽峰, 300~400 nm 之间为吸收锐峰。位于 302, 318, 339, 351, 370, 377 nm 的激发峰归属于 Tb<sup>3+</sup> 离子的 4f-4f 跃迁吸收峰, 而 300 nm 之前的强吸收宽峰应该为 Tb<sup>3+</sup> 离子的 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 的跃迁吸收。由于电子在能级间跃迁需要遵守一定的选择定则, 而无论是氧化物还是氟化物基质, Tb<sup>3+</sup> 离子的 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 组态都比 O<sup>2-</sup>-Tb<sup>3+</sup> 电荷迁移态处于更低的能量位置 (40 000~50 000 cm<sup>-1</sup>), 因此, 为了消除 Tb<sup>3+</sup> 离子的“宇称禁戒”, 与 4f 组态混入的相反宇称能级是自身的 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 组态, 而不是电荷迁移态。文献说明在 200~300 nm 范围出现 Tb<sup>3+</sup> 离子的 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 跃迁吸收, 其中包括 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 自旋允许的跃迁吸收 ( $\Delta S=0$ ) 和自旋不允许的跃迁吸收 ( $\Delta S=1$ )<sup>[19-21]</sup>。前者能量比较高, 吸收强度比较大; 而后者能量比较小, 吸收强度也比较小, 两者之间的能量差大约在 6 000 cm<sup>-1</sup> 左右。例如在 Ca<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl: Tb<sup>3+</sup> 体系中<sup>[19]</sup>, 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 自旋允许和自旋不允许的跃迁吸收峰分别为 228 nm 和 264 nm; 而在 SrF<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> 和 LaOF: Tb<sup>3+</sup> 体系中<sup>[20-21]</sup>, 则分别为 216 nm 和 258 nm 以及 212 nm 和 240 nm。和文献相比, 图 2b(1) 所观察到的 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 吸收峰有点红移 (两个强的吸收峰分别为 256 nm 和 272 nm, 而弱的肩峰为 282 nm), 很可能是在氟硅酸盐体系中晶场体对 Tb<sup>3+</sup> 离子 5d 轨道的分裂比较大, 造成 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup> 吸收峰发生红移。

### 3.3 NaLn<sub>4-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: xDy<sup>3+</sup> (Ln = La, Gd) 的发光性能

图 3(a) 是 NaLa<sub>3.96</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: 0.04Dy<sup>3+</sup> 的激发光谱, 监测波长为 479 nm。从图中可以观察到位于 295, 325, 350, 364, 388 nm 的系列锐峰, 这

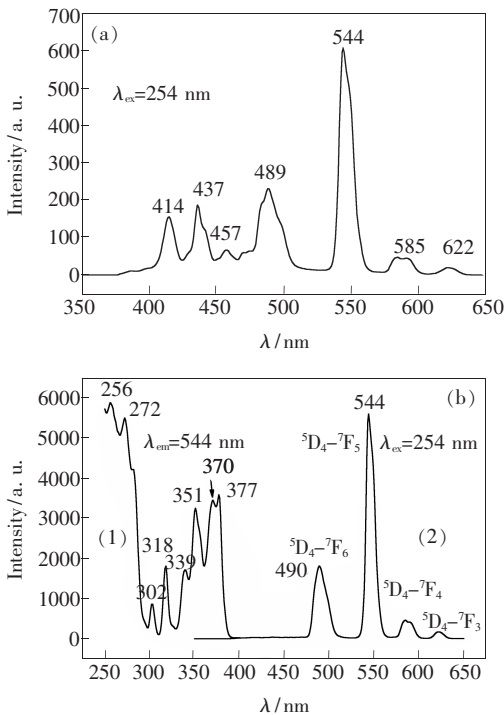


图 2 (a) NaLa<sub>3.96</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: 0.04Tb<sup>3+</sup> 的发射光谱; (b) NaLa<sub>3.84</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: 0.16Tb<sup>3+</sup> 的激发光谱(1)和发射光谱(2)。

Fig. 2 (a) Emission spectrum of NaLa<sub>3.96</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: 0.04Tb<sup>3+</sup>. (b) Excitation (1) and emission (2) spectra of NaLa<sub>3.84</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F: 0.16Tb<sup>3+</sup>.

些锐峰分别归属于  $\text{Dy}^{3+}$  离子的  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$  和  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2}$  的能级跃迁, 其中 350 nm 处的  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$  跃迁吸收峰强度最大<sup>[19]</sup>。图谱在 254 nm 附近基本没有吸收峰, 这是因为  $\text{O}^{2-} - \text{Dy}^{3+}$  电荷迁移态以及  $\text{Dy}^{3+}$  离子的 5d 能级均处在  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  以上, 因此用短紫外辐射不能有效地激发  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$ , 但是用近紫外辐射可以激发该荧光粉。

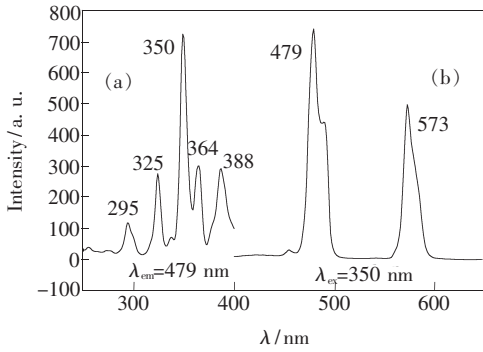


图 3  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)  
Fig. 3 Excitation (a) and emission (b) spectrum of  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$

图 3 (b) 是  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  在 350 nm 激发下的发射光谱。由图可知, 在 479 nm 和 573 nm 处有强的发射峰, 而且前者的峰强大于后者。479 nm 处的蓝光发射峰归属于  $\text{Dy}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  能级跃迁, 属于磁偶极跃迁 ( $\Delta J = 3$ ); 而 572 nm 处的黄光发射峰归属于  $\text{Dy}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  能级跃迁, 属于电偶极跃迁 ( $\Delta J = 2$ ), 受晶场的影响比较大。只有当  $\text{Dy}^{3+}$  离子占据无反演对称中心的低不对称性格位时,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (572 nm) 才可能成为主要能级跃迁。 $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (572 nm) 的能级跃迁强度仅次于  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  (479 nm), 说明  $\text{Dy}^{3+}$  离子占据的格位偏离反演对称中心<sup>[14]</sup>。

图 4 是  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  在 275 nm 激发下的发射光谱和在监测 481 nm 波长的激发光谱。比较图 4 和图 3 可以发现,  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的发射光谱与  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  相似, 但两个发射峰位置有点红移, 分别位于 481 nm 和 575 nm, 而且  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的发光强度明显小于  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$ 。

$\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的激发光谱有所不同的,  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  在 246, 253, 275 nm 处多出 3 个峰, 而且最强激发峰为 275 nm。这 3 个激发峰归属于  $\text{Gd}^{3+}$  离子的能级跃迁, 其中 275 nm 对应于离子的  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_7$  能级跃迁<sup>[22]</sup>。由于掺杂的  $\text{Dy}^{3+}$  离子主要进入基质离子  $\text{La}^{3+}$  或  $\text{Gd}^{3+}$  的格位,  $\text{Dy}^{3+}$  离子半径 (90.8 pm) 与  $\text{Gd}^{3+}$  离子半径 (93.8 pm) 相近, 比  $\text{La}^{3+}$  离子半径 (106.1 pm) 小, 所以  $\text{Dy}^{3+}$  离子取代  $\text{La}^{3+}$  离子格位时会造成更大的晶格局域环境变化, 而这有利于  $\text{Dy}^{3+}$  离子的发光, 所以  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的发光比  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的强。

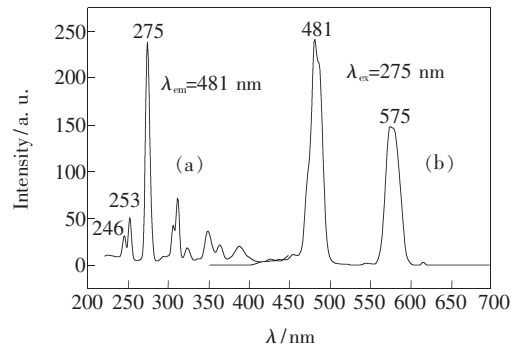


图 4  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)  
Fig. 4 Excitation (a) and emission (b) spectra of  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$

另外, 在  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) 荧光体系中,  $\text{Tb}^{3+}$  离子可以大浓度掺杂而不引起猝灭, 而  $\text{Dy}^{3+}$  离子在摩尔分数超过 1% 时会出现浓度猝灭。在  $\text{NaLa}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{Dy}^{3+}$  体系中, 当  $x = 0.04$  (摩尔分数 1%) 时荧光最强; 而在  $\text{NaGd}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{Dy}^{3+}$  体系中,  $x = 0.02$  (摩尔分数 0.5%) 时荧光最强。

### 3.4 $\text{NaLa}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{Sm}^{3+}$ 的发光性能

图 5 是  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Sm}^{3+}$  体系在 403 nm 激发下的发射光谱和监测 600 nm 波长的激发光谱。在 403 nm 激发下,  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Sm}^{3+}$  发射出橙光。由谱图可以观察到在 564, 600, 648 nm 处有 3 个发射峰, 其中 600 nm 为最强峰。这 3 个发射峰分别归属于  $\text{Sm}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$  (564 nm)、 ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  (600 nm)

和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (648 nm) 跃迁, 其中 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  ( $\Delta J=0$ ) 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  ( $\Delta J=1$ ) 跃迁均为电偶极和磁偶极允许, 尤其是 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  ( $\Delta J=1$ ), 基本不受配位环境的影响, 即便是在对称性很低的环境下也依然保持着磁偶极跃迁。但是 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  跃迁 ( $\Delta J=2$ ) 只是电偶极允许, 受配位环境影响比较大, 只有在对称性比较低的配位环境中才能产生。所以掺杂离子的晶体场配位环境对 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (648 nm) 跃迁的影响大于 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (564 nm) 和 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  (600 nm) 跃迁, 如果 $Sm^{3+}$  离子占据具有反演中心的对称格位, 648 nm 的发射会很弱。由图 5(b) 可以看出,  $NaLa_{3.96}(SiO_4)_3F:0.04Sm^{3+}$  的 648 nm 的发射强度比较弱, 说明 $Sm^{3+}$  离子占据的格位偏离反演中心的程度比较小<sup>[23]</sup>。

由图 5(a) 可以看到, 在监测波长为 600 nm 时, 样品的激发光谱由两部分构成: 在 300 ~ 500 nm 范围的多个锐峰以及小于 250 nm 的谱带(因检测条件的限制, 没有得到完整的谱带)。300 ~ 500 nm 范围的多个锐峰均对应于 $Sm^{3+}$  离子的 4f-4f 跃迁, 其中 403 nm 为最强激发峰, 归属于 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{13/2}$ ; 而小于 250 nm 的谱带很可能是 $O^{2-} - Sm^{3+}$  的电荷迁移带吸收引起<sup>[24]</sup>。

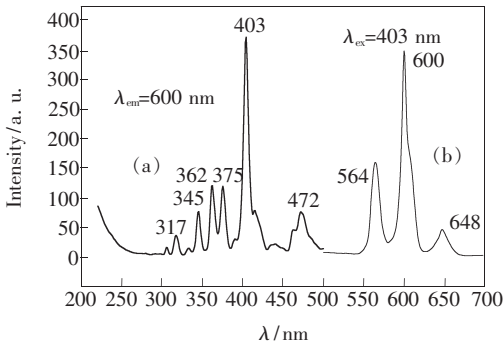


图 5  $NaLa_{3.96}(SiO_4)_3F:0.04Sm^{3+}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig. 5 Excitation (a) and emission (b) spectra of  $NaLa_{3.96}(SiO_4)_3F:0.04Sm^{3+}$

### 3.5 $NaLn_{4-x}(SiO_4)_3F:xTm^{3+}$ ( $Ln = La, Gd$ ) 的发光性能

$Tm^{3+}$  常常被用作蓝光发射的激活离子,  $NaLa_{3.96}(SiO_4)_3F:0.04Tm^{3+}$  在 357 nm 激发下的发射光谱如图 6(a) 所示, 在 453 nm 出现一个发射峰, 归属于 $Tm^{3+}$  离子的 ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$  能级跃迁。图

6(b) 是  $NaGd_{3.98}(SiO_4)_3F:0.02Tm^{3+}$  体系在 275 nm 激发下的发射光谱以及监测 615 nm 波长的激发光谱。 $NaGd_{3.98}(SiO_4)_3F:0.02Tm^{3+}$  的荧光光谱与  $NaLa_{3.96}(SiO_4)_3F:0.04Tm^{3+}$  有很大不同。激发光谱由若干个激发峰组成, 分别位于 229, 254, 275, 312 nm 附近, 其中在 275 nm 处的吸收峰强度最大, 这些激发峰对应于 $Gd^{3+}$  离子能级吸收跃迁。 $Tm^{3+}$  离子的 ${}^3P_2$  和 ${}^1S_0$  能级分别位于 262 nm 和 126 nm<sup>[25]</sup>, 229 nm 的激发带很可能是 $O^{2-} - Tm^{3+}$  的电荷迁移带<sup>[26]</sup>。275, 312 nm 处的吸收峰分别归属于 $Gd^{3+}$  离子的 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$  和 ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_J$  能级跃迁<sup>[22]</sup>。发射光谱在 416, 438, 470, 486, 544, 593, 613 nm 附近有 7 个发射峰, 其中前面 4 个峰归属于 $Tm^{3+}$  离子的 ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$  和 ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  能级跃迁发射, 后 3 处的发射峰很可能是铽离子(544 nm)和镱离子(593, 613 nm) 的污染造成。

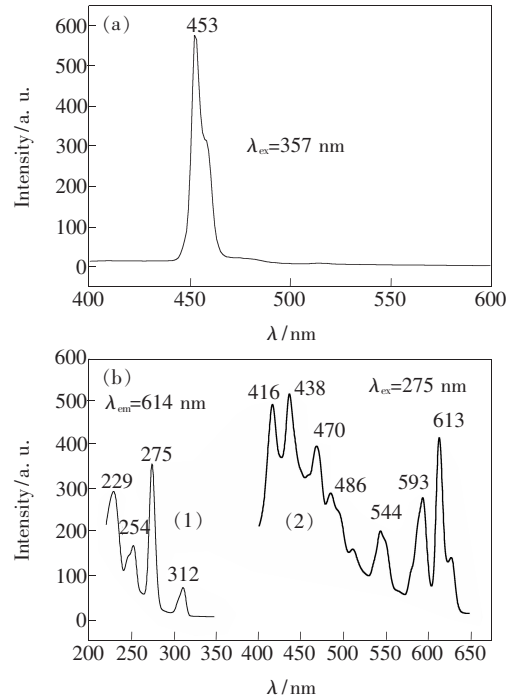


图 6 (a)  $NaLa_{3.96}(SiO_4)_3F:0.04Tm^{3+}$  的发射光谱; (b)  $NaGd_{3.98}(SiO_4)_3F:0.02Tm^{3+}$  的激发光谱(1)和发射光谱(2)。

Fig. 6 (a) Emission spectrum of  $NaLa_{3.96}(SiO_4)_3F:0.04Tm^{3+}$ . (b) Excitation (1) and emission (2) spectra of  $NaGd_{3.98}(SiO_4)_3F:0.02Tm^{3+}$ .

### 3.6 样品的 CIE 色坐标分析

图 7 标示出了所合成样品的 CIE 色坐标。掺

杂  $\text{Tm}^{3+}$  离子的两个样品  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Tm}^{3+}$  (a) 和  $\text{NaGd}_{3.98}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.02\text{Tm}^{3+}$  (b), 色坐标分别为 (0.152, 0.043) 和 (0.263, 0.213), 后者靠近白光; 掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  离子的两个样品  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  (c) 和  $\text{NaGd}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Dy}^{3+}$  (d), 色坐标分别为 (0.282, 0.325) 和 (0.305, 0.332), 两者均落入白光区; 掺杂  $\text{Tb}^{3+}$  离子的两个样品中,  $\text{NaLa}_{3.84}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.16\text{Tb}^{3+}$  (f) 的色坐标 (0.272, 0.589) 明显大于  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Tb}^{3+}$  (e) 的色坐标 (0.229, 0.396), 说明掺杂离子的浓度对样品的色坐标影响比较大;  $\text{NaLa}_{3.96}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.04\text{Sm}^{3+}$

(g) 的色坐标 (0.557, 0.440) 则落在橙光区。

## 4 结 论

利用简单的高温固相法合成了稀土离子掺杂的  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) 系列荧光粉。在紫外光激发下,  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}; \text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ ) 发出所对应掺杂稀土离子的特征发射。  $\text{NaLa}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{Tb}^{3+}$  主要为 544 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) 绿光发射;  $\text{NaLn}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{Dy}^{3+}$  主要为 479 nm 的蓝光发射 ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ ) 和 572 nm 的黄光发射 ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ), 前者的强度稍大于后者, 整体表现为白光辐射;  $\text{NaLa}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{Sm}^{3+}$  的 600 nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ) 为最强发射峰;  $\text{NaLa}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{Tm}^{3+}$  只在 453 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ) 处有一个发射峰, 而  $\text{NaGd}_{3.98}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:0.02\text{Tm}^{3+}$  在 400 ~ 500 nm 范围出现  $\text{Tm}^{3+}$  离子的多个发射峰。  $\text{Tb}^{3+}$  离子可以高浓度掺杂而不引起荧光浓度猝灭, 而  $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Tm}^{3+}$  离子容易引起浓度猝灭, 只能低浓度掺杂。  $\text{NaGd}_{4-x}(\text{SiO}_4)_3\text{F}:x\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Tm}$ ) 在 275 nm 处出现  $\text{Gd}^{3+}$  离子的  $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$  能级跃迁吸收。

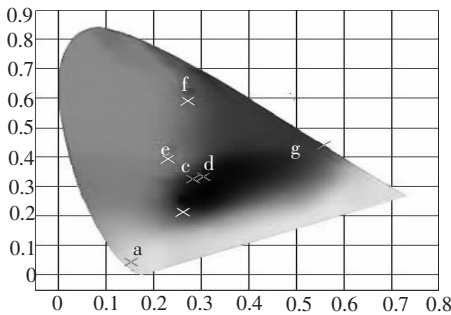


图 7 样品的 CIE 色坐标图

Fig. 7 The CIE chromaticity coordinates of the samples

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 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]. *Mater. Sci. Eng. R*, 2010, 71(1):1-34.
- [ 2 ] Huang K W, Chen W T, Chu C I, *et al.* Controlling the activator site to tune europium valence in oxyfluoride phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(11):2220-2227.
- [ 3 ] Zakaria D, Fouriner M T, Mahiou R, *et al.* On  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in the hexagonal  $\text{NaYF}_4$  phase [J]. *J. Alloys Compd.*, 1992, 188(1):250-254.
- [ 4 ] Park S M, Vogt T. Defect monitoring and substitutions in  $\text{Sr}_{3-x}\text{A}_x\text{AlO}_4\text{F}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$ ) lattices and phosphors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(26):11576-11538.
- [ 5 ] Shang M M, Li G G, Kang X J, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer properties of  $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}: \text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Tm}/\text{Tb}, \text{Eu}, \text{Ce}$ ) phosphors [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2011, 3(7):2738-2746.
- [ 6 ] Anant A, Setlur, Emil V, *et al.* Energy-efficient, high-color-rendering LED lamps using oxyfluoride and fluoride phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(13):4076-4082.
- [ 7 ] Park S M, Vogt T. Near UV excited line and broad band photoluminescence of an anion-ordered oxyfluoride [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(13):4516-4517.
- [ 8 ] Im W B, Brinkley S, Hu J, *et al.*  $\text{Sr}_{2.975-x}\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.025}\text{AlO}_4\text{F}$ : A highly efficient green-emitting oxyfluoride phosphor for solid state white lighting [J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22(9):2842-2849.
- [ 9 ] Fang Y, Li Y, Qiu T, *et al.* Photoluminescence properties and local electronic structures of rare earth-activated  $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, 496(1-2):614-619.
- [ 10 ] Xia Z G, Liu R S. Tunable blue-green color emission and energy transfer of  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  phosphors for near-

- UV white LEDs [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(29):15604-15609.
- [11] Armelao L, Bottaro G, Bovo L, *et al.* Luminescent properties of Eu-doped lanthanum oxyfluoride sol-gel thin films [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(32):14429-14434.
- [12] Fujihara S, Tokumo K. Chemical processing for inorganic fluoride and oxyfluoride materials having optical functions [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2009, 130(12):1106-1110.
- [13] Im W B, George N, Kurzman J, *et al.* Efficient and color-tunable oxyfluoride solid solution phosphors for solid-state white lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(20):2300-2305.
- [14] Nagpure I M, Shinde K N, Dhoble S J, *et al.* Photoluminescence characterization of  $Dy^{3+}$  and  $Eu^{2+}$  ion in  $M_5(PO_4)_3F$  ( $M = Ba, Sr, Ca$ ) phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2009, 481(1-2):632-638.
- [15] Huang Y L, Yosuke N, Taiju T, *et al.* The new red-emitting phosphor of oxyfluoride  $Ca_2RF_4PO_4:Eu^{3+}$  ( $R = Gd, Y$ ) for solid state lighting applications [J]. *Opt. Exp.*, 2011, 19(7):6303-6311.
- [16] Feng G, Jiang W H, Chen Y B, *et al.* A novel red phosphor  $NaLa_4(SiO_4)_3F:Eu^{3+}$  [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65(1):110-112.
- [17] Zhang X M, Seo H J. Photoluminescence properties of  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  co-doped  $Sr_2LiSiO_4F$  phosphor [J]. *Phys. B*, 2010, 405(10):2436-2439.
- [18] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescence Materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994:Chapter 4-5.
- [19] Shang M M, Geng D L, Yang D M, *et al.* Luminescence and energy transfer properties of  $Ca_2Ba_3(PO_4)_3Cl$  and  $Ca_2Ba_3(PO_4)_3Cl:A$  ( $A = Eu^{2+}/Ce^{3+}/Dy^{3+}/Tb^{3+}$ ) under UV and low voltage electron beam excitation [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(6):3102-3112.
- [20] Zhang C M, Hou Z Y, Chai R T, *et al.* Mesoporous  $SrF_2$  and  $SrF_2:Ln^{3+}$  ( $Ln = Ce, Tb, Yb, Er$ ) hierarchical microspheres: Hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(15):6928-6936.
- [21] Shang M M, Geng D L, Kang X J, *et al.* Hydrothermal derived  $LaOF:Ln^{3+}$  ( $Ln = Eu, Tb, Sm, Tm$ , and/or  $Ho$ ) nanocrystals with multicolor-tunable emission properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2012, 51(20):11106-11116
- [22] Ptacek P, Schäfer H, Zerzouf O, *et al.* Crystal phase control of  $NaGdF_4:Eu^{3+}$  nanocrystals: influence of the fluoride concentration and molar ratio between  $NaF$  and  $GdF_3$  [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10(5):2434-2438.
- [23] Park S M. Structure-composition-luminescence correlations in  $Sr_{2.5-3x/2}Ba_{0.5}Sm_xAl_{1-y}In_yO_4F$  ( $0.001 \leq x, y \leq 0.1$ ) oxyfluorides [J]. *J. Solid State Chem.*, 2012, 186(1):204-207.
- [24] Park S M. Luminescent properties of  $Sr_{2.5-3x/2}Ba_{0.5}Sm_xAlO_4F$  oxyfluorides [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(4):875-878.
- [25] Carnall W T, Fields P R, Rajnak K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I.  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pm^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , and  $Tm^{3+}$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(10):4424-4442.
- [26] Liu X M, Yan L S, Lin J. Synthesis and luminescent properties of  $LaAlO_3:RE^{3+}$  ( $RE = Tm, Tb$ ) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(19):8478-8483.