文章编号：1674－2869(2025)02－0160－07

Ce/Tb/Sm掺杂$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$荧光粉的制备及性能研究

夏鹏举，张宇菲，叶子言，方婉婷，徐 慢，戴武斌*
武汉工程大学材料科学与工程学院，湖北 武汉 430205

摘 要：以Ce^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}为掺杂离子，以Na^+离子为电荷补偿剂，以$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$（BCBSO）为基质，通过高温固相法制备了单相白光荧光粉。采用X射线衍射仪和荧光分光光度计表征了$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$：Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}荧光粉的结构特点和发光性能，利用色度坐标分析得到荧光粉的发光颜色和色度坐标点。结果表明：掺杂离子成功进入基质的格位，并且不会引起基质晶体结构的改变，在近紫外光的激发下，Ce^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}能够实现良好的蓝青色、绿色、橙红色光的发射，实验证实了不同稀土离子（Ce^{3+}，Tb^{3+}，Sm^{3+}）之间存在能量传递，经过光色的复合可以实现良好的白光发射及光色可调，色度坐标为（0.349 8，0.339 4），色温为4 776.3 K，能实现良好的暖白光发射。测试计算了样品的内量子效率为56.1%，在573 K的测试条件下，样品的发光强度仍能保持室温下强度的85%，具有良好的热稳定性，可用于白光发光二极管领域。

关键词：发光性能；白光荧光粉；$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$；固相烧结
中图分类号：O482.31 **文献标识码**：A **DOI**：10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202403022

Preparation and properties of $Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$ phosphors doped with Ce/Tb/Sm

XIA Pengju，*ZHANG Yufei*，*YE Ziyan*，*FANG Wanting*，*XU Man*，*DAI Wubin**
School of Materials Science and Engineering，Wuhan Institute of Technology，Wuhan 430205，China

Abstract：Single-phase white light phosphors were prepared by a high-temperature solid-phase method using Ce^{3+}，Tb^{3+}，and Sm^{3+} as doping ions，Na^+ ions as charge compensators，and $Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$（BCBSO）as the matrix. The structural characteristics and luminescent properties of the $Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$：Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+} phosphor were characterized using X-ray diffractometer and fluorescence spectrophotometer，and the luminescence color and chromaticity coordinates were obtained through color coordinate analysis. The experimental results showed that the doping ions had successfully entered the matrix lattice，without altering the crystal structure of the matrix. Under the excitation of near-ultraviolet light，Ce^{3+}，Tb^{3+}，and Sm^{3+} could achieve excellent blue-green and orange-red light emission. The experiment has confirmed the existence of energy transfer between different rare earth ions（Ce^{3+}，Tb^{3+}，Sm^{3+}）and the white light emission and color tuning can be achieved through the composition of light and color. The chromaticity coordinates are（0.349 8，0.339 4）and the color temperature is 4 776.3 K，which can achieve good warm white light emission. The internal quantum efficiency of the sample was calculated to be 56.1%，and the luminous intensity of the sample could still maintain 85% of the intensity at room temperature under the test condition of 573 K，demonstrating good thermal stability and it could be used in white light-emitting diodes.

Keywords：luminescence properties；white phosphor；$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$；solid-phase sintering

收稿日期：2024-03-18
基金项目：武汉工程大学第十五届研究生教育创新基金（CX2023059）
作者简介：夏鹏举，硕士研究生。Email：22205010108@stu.wit.edu.cn
***通信作者**：戴武斌，博士，教授。Email：wubin.dai@wit.edu.cn
引文格式：夏鹏举，张宇菲，叶子言，等. Ce/Tb/Sm掺杂$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$荧光粉的制备及性能研究[J]. 武汉工程大学学报，2025，47(2)：160-166.

在人类文明发展中，照明光源在人们生产和生活方式中扮演着重要的角色。古代以月光为光源，随着科学技术的发展，相继出现了蜡烛、白炽灯、荧光灯，以及当代体积更小、发光效率更高的发光二极管（light emitting diode，LED）灯[1]；并且随着各国能源消耗问题和环境污染问题日益严重，研究出既能节约能源又能保护环境的照明设备成为各国科学家的研究热点。白光LED因其节能环保、体积小、效率高、发光颜色可调、性能稳定等优点引起了人们的广泛关注，被誉为“第四代新兴照明光源”[2]。

$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$（BCBSO）是一种天然矿物，是由[SiO_4]四面体和[BO_4]四面体交替链接的四方单元结构，空间群为$I\bar{4}_2m$。在BCBSO基质中有2个不同的结晶位点，这2个位点都被稀土离子占据成为发光中心，产生宽带发射，扩宽可见光谱范围，提高能量传递效率[4-5]。Ce^{3+}离子发射光谱是典型的宽带发射，属于f-d跃迁，在不同基质中其发光颜色与基质的晶体场环境有关[6-7]。在大部分基质中，Ce^{3+}被用作蓝光发射的掺杂离子；而在某些基质中Ce^{3+}离子的发光颜色发生了变化，如$Ca_3Sc_2Si_{1.5}Ge_{1.5}O_{12}$：$Ce^{3+}$[8]产生青色发光、$Ba_3Lu_4O_9$:$Ce^{3+}$[9]产生橙红色发光、$CaSc_2O_4$:$Ce^{3+}$[10]产生绿色发光等。$Tb^{3+}$离子和$Sm^{3+}$离子是典型的f-f跃迁，发射光谱为线状谱，其发光性质较稳定，不易受基质种类和基质晶体场环境的影响[11]。Tb^{3+}离子作为绿色发光的掺杂离子，归因于$^5D_4\rightarrow{}^7F_6$、$^7F_5$等能级跃迁；由于Sm^{3+}的$^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{5/2}$、$^6H_{7/2}$、$^6H_{9/2}$、$^6H_{11/2}$等能级的跃迁，因此$Sm^{3+}$离子作为橙红色发光的掺杂离子[12-13]。

白光是复色光，是由不同颜色的光复合而成，以蓝光、绿光、红光为基色光，以不同的比例进行复合就可以得到包括白光在内的任何颜色的光[14]。本文通过高温固相法烧结得到BCBSO：Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}荧光粉体，在近紫外光的激发下，可以实现蓝青色光、绿色光、橙红色光的发射，通过调控稀土离子的掺杂比例，改变颜色发光强度比，可以实现良好的白光发射和光色可调。

1　实验部分

1.1　试　剂

碳酸钙（$CaCO_3$）、碳酸钡（$BaCO_3$）、硼酸（H_3BO_3）、二氧化硅（SiO_2）、碳酸钠（Na_2CO_3）、氧化铈（CeO_2）、氧化铽（Tb_4O_7）、氧化钐（Sm_2O_3），所有样品均为分析纯，纯度为99.99%。

1.2　实验方法

采用高温固相法，分两步烧结，制备了一系列BCBSO：$x$$Ce^{3+}$/$y$$Tb^{3+}$/$z$$Sm^{3+}$单掺杂、双掺杂以及三掺杂的荧光粉样品。首先根据化学计量比称取原材料，研磨30 min后转移至坩埚中，在空气中以5 ℃/min的升温速率，从室温升温至750 ℃，保温5 h，以去除水分和分解气体，后冷却至室温研磨均匀。二次烧结在还原气氛条件下，以5 ℃/min的升温速率从室温升温至950 ℃，保温10 h，煅烧完成后随炉冷却至室温，将样品研磨成粉状备用。

1.3　表征方法

物相结构分析采用X射线衍射仪（X-ray diffractometer，XRD）（德国，Bruker），以Cu靶/$K\alpha$射线为辐射源，扫描范围10°~70°。采用荧光分光光度计（F-7000，日本Hitachi）测试荧光粉的光致发光激发谱（photoluminescence excitation，PLE）和光致发光发射谱（photoluminescence，PL）。配备了450 W的氙灯为激发光源，测试步长为0.2 nm，光谱测试范围为200~800 nm。用配备150 W氙灯的荧光光谱仪（FLS 980，爱丁堡仪器公司）表征样品的荧光寿命衰减性能和热稳定性能。利用配备积分球的荧光光谱仪（Horiba FL3，美国）测试样品的内量子效率（internal quantum efficiency，IQE）。

2　结果与讨论

2.1　XRD图谱分析

图1（a）为BCBSO的结构晶胞图，BCBSO是由4-配位的B—O基团和4-配位的Si—O基团通过共角链接而成的刚性结构，四方晶系，并且[SiO_4]四面体和[BO_4]四面体沿轴形成特定的通道，Ba^{2+}离子和Ca^{2+}离子会占据这些通道形成阳离子格位，如图1（b）所示。Ba^{2+}离子位于Wyckoff位置8i格位，并且与9个氧原子形成扭曲的长方形金字塔型，Ba—O的平均键长为0.288 6 nm。Ca^{2+}离子位于Wyckoff位置4e格位，与6个氧原子结合形成三棱柱多面体，Ca—O的平均键长为0.238 3 nm[7]。

图2（a）为掺杂不同浓度的离子的荧光粉样品的XRD谱图。由图2（a）可知，掺杂离子后的荧光粉的衍射峰与基质BCBSO的标准衍射峰（标准卡片号为：ICSD-193536）完全符合，未出现杂质峰，表明掺杂离子成功进入基质，并且未改变基质的晶体结构。掺杂离子的取代情况可由式（1）计算推断：

$$D_r=\left|\frac{R_s(C_N)-R_d(C_N)}{R_s(C_N)}\right|\times 100\% \qquad (1)$$

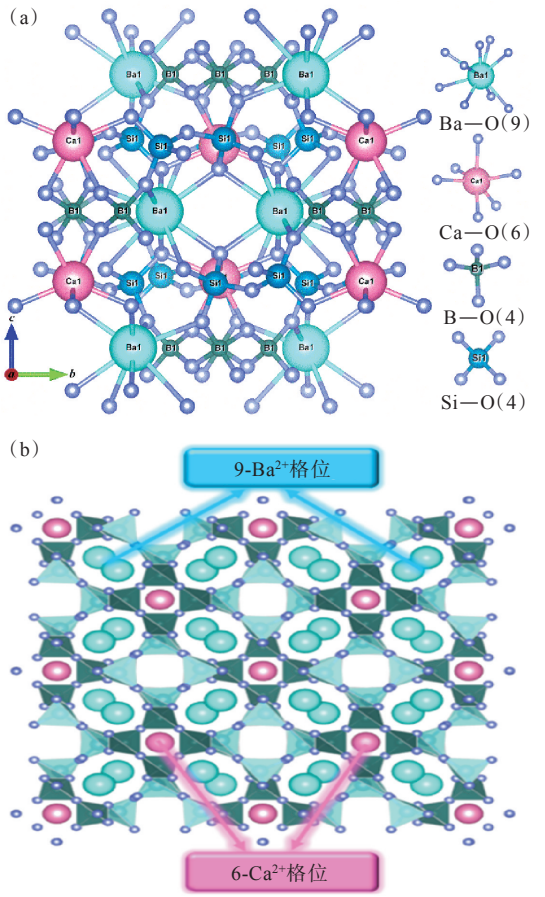

图1 (a)BCBSO基质晶体结构示意图；(b)Ba^{2+}和Ca^{2+}的位点示意图

Fig. 1 (a)The crystal structure of the BCBSO matrix; (b)The sites of $Ba^{2+}$and Ca^{2+}

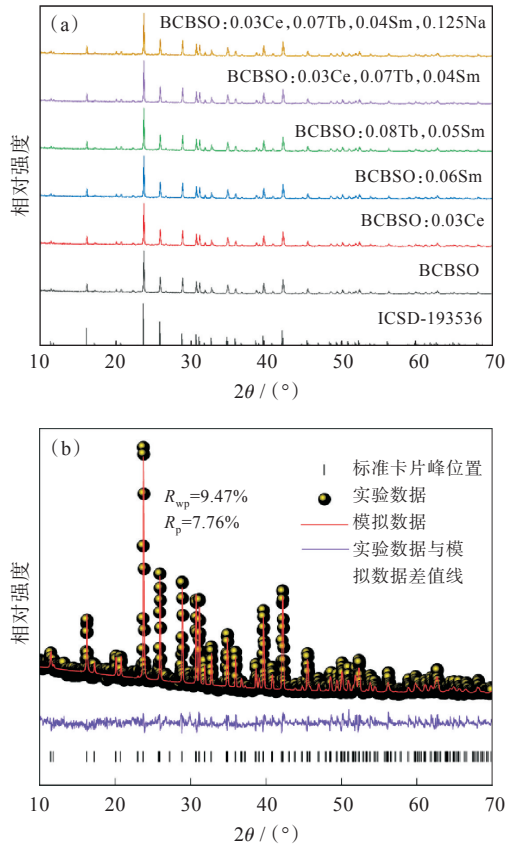

图2 (a)BCBSO:xCe^{3+},yTb^{3+},zSm^{3+},nNa^{+}的XRD图；(b)BCBSO:$0.03Ce^{3+}$,$0.07Tb^{3+}$,$0.04Sm^{3+}$,$0.14Na^{+}$结构精修图谱

Fig. 2 (a)XRD patterns of BCBSO:xCe^{3+},yTb^{3+},zSm^{3+},nNa^{+}; (b)Refined diagrams of BCBSO:$0.03Ce^{3+}$,$0.07Tb^{3+}$,$0.04Sm^{3+}$,$0.14Na^{+}$ structure

式(1)中：C_N为配位数；R_s为基质中被取代离子的半径；R_d为参与取代离子的半径；D_r为计算的半径百分比差，计算数值的绝对值在30%内都可以参与取代，且数值越小取代的可能性就越大。6-配位Ca^{2+}离子的半径为0.100 nm，9-配位Ba^{2+}离子的半径为0.147 nm，6-配位Ce^{3+}离子和9-配位Ce^{3+}离子的半径分别为0.101、0.119 nm，6-配位Tb^{3+}离子和9-配位Tb^{3+}离子的半径分别为0.093、0.109 nm，6-配位Sm^{3+}离子和9-配位Sm^{3+}离子的半径分别为0.096、0.113 nm，6-配位Na^{+}离子和9-配位Na^{+}离子的半径分别为0.102、0.124 nm。带入式(1)，D_r计算结果均未超过30%，表明掺杂离子Ce、Tb、Sm、Na都可以取代基质中Ba和Ca离子的格位，存在2个发光中心。

图2(b)为BCBSO:$0.03Ce^{3+}$,$0.07Tb^{3+}$,$0.04Sm^{3+}$,$0.14Na^{+}$荧光粉的结构精修图谱，其中主要有全谱因子(R_p)和加权全谱因子(R_{wp})衡量测试数据的正确性。全谱因子(R_p)是将模型结构得到的XRD谱图与实验测试得到的衍射谱进行计算得到的残差，加权全谱因子(R_{wp})同R_p，是指对特定位置增加权重得到的结果，一般计算结果R_{wp}<15%可以接受，R_{wp}<10%比较好，并且R_p值小于R_{wp}值。计算结果为R_{wp}=9.47%、R_p=7.76%，计算结果均在误差范围内，表明稀土离子Ce/Tb/Sm取代基质中Ba和Ca离子的格位，充当发光中心。由于是不等价取代，所以Na离子作为电荷补偿剂用于平衡电荷，提高发光效率。

2.2 发光性能研究

单掺杂Ce^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}的PL和PLE光谱如图3(a)所示，图3(b,c,d)分别为单掺杂Ce^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}的浓度猝灭、实物发光图和CIE色坐标图。Ce^{3+}离子的PL和PLE光谱均为宽状谱，在波长469 nm光的监测下，Ce^{3+}离子的激发光谱的波长在250~400 nm之间，对应于Ce^{3+}离子的4f→5d能级跃迁，同理在波长为350 nm光的激发下，Ce^{3+}发射光谱的波长范围在350~600 nm之间，与Ce^{3+}离子5d→4f($^2F_{5/2}$、$^2F_{7/2}$)能级跃迁有关[14]，掺杂浓度为3%时，发生浓度猝灭，能够实现良好的蓝青光发射。Tb^{3+}离子在波长为543 nm光的监测下，在200~500 nm的波段内有一系列特征激发峰，与

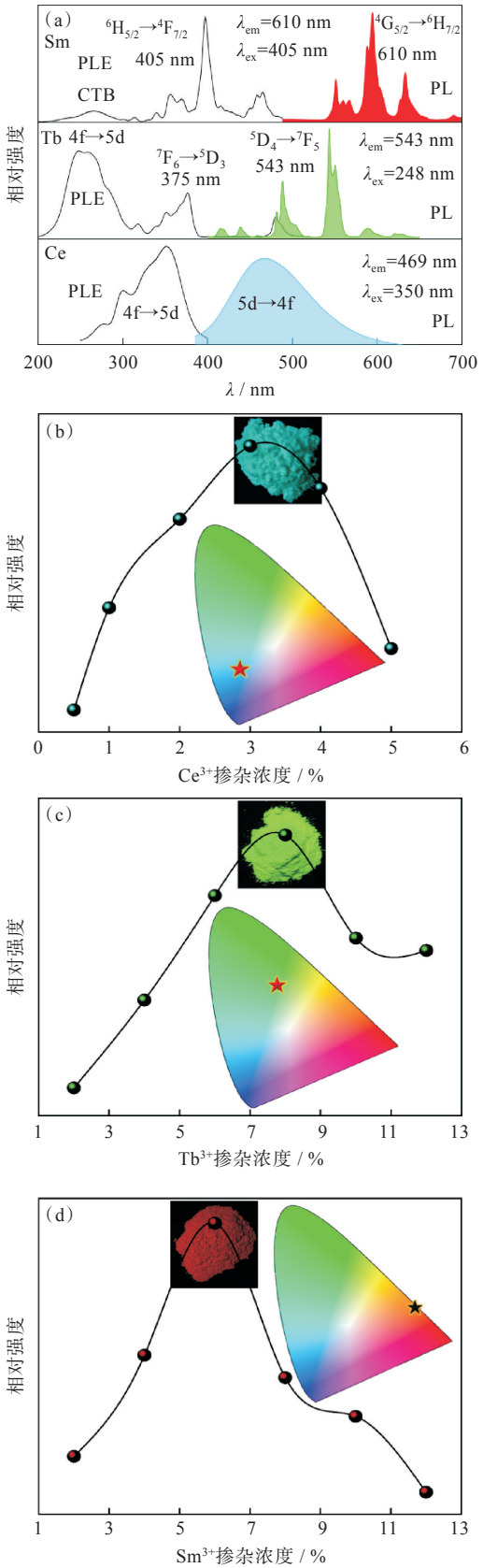

图 3　(a)单掺杂 Ce^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}的 PL 和 PLE 光谱；单掺杂 Ce^{3+}(b)、Tb^{3+}(c)、Sm^{3+}(d)的浓度猝灭、实物图和 CIE 色坐标

Fig. 3　(a)PL and PLE spectra of single-doped Ce^{3+}, Tb^{3+}, or Sm^{3+}; Concentration quenching, physical diagram and CIE color coordinates of single-doped Ce^{3+}(b), Tb^{3+}(c), and Sm^{3+}(d)

Tb^{3+}离子的4f→5d(200~300 nm)和$^7F_6\rightarrow{}^5H_7$(317 nm)、$^5D_2$(351 nm)、$^5D_3$(375 nm)、$^5D_4$(481 nm)能级跃迁有关，在波长为 248 nm 光的激发下，在 400~650 nm 波段内存在一系列的发射峰，与 $^5D_{(3,4)}\rightarrow{}^7F_j$($j$=3, 4, 5, 6)能级跃迁有关，最强发射峰位于 543 nm 处，掺杂浓度为 8% 时，发生浓度猝灭，实现良好的绿光发射[15]。同理 Sm^{3+}离子在波长为 610 nm 光的监测下存在一系列的特征激发峰，最强激发峰位于 405 nm 处对应于 Sm^{3+}离子的 $^6H_{5/2}\rightarrow{}^4F_{7/2}$能级跃迁，在 405 nm 光的激发下，在 500~750 nm 处存在 4 个特征发射峰，最强发射峰位于 610 nm 处，对应于 Sm^{3+}离子的 $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_{7/2}$能级跃迁。$Sm^{3+}$离子掺杂浓度在 6% 时发生浓度猝灭，发光颜色位于橙红色区域[16]。

双掺杂荧光粉样品的 PL 谱图如 4(a)所示，图 4(b, c, d)为不同离子发光强度比。由图 4(a)和图 4(b)可知，Ce^{3+}/Tb^{3+}双掺杂荧光粉样品在 350 nm 光的激发下，其 PL 谱出现 Ce^{3+}离子和 Tb^{3+}离子的特征发射，并且随着 Tb^{3+}离子掺杂浓度的升高，Ce^{3+}离子的发射强度逐渐降低，Tb^{3+}离子发射强度逐渐升高，归因于 Ce^{3+}离子吸收的能量传递给 Tb^{3+}离子，使 Ce^{3+}离子的发射强度降低，Tb^{3+}离子的发射强度升高。同理，如图 4(c)所示，双掺杂 Tb^{3+}离子和 Sm^{3+}离子的荧光粉，在波长为 248 nm 光的激发下，随着 Sm^{3+}离子的掺杂浓度升高，Tb^{3+}离子的发射强度降低，Sm^{3+}离子的发射强度升高，是因为 Tb^{3+}离子吸收的能量传递给 Sm^{3+}离子所造成的。但是在同时掺杂 Ce^{3+}离子和 Sm^{3+}离子的样品[图 4(d)]中，在波长为 350 nm 光的激发下，随着 Sm^{3+}离子的浓度升高，Ce^{3+}离子和 Sm^{3+}离子的发射强度同时呈现下降的趋势，归因于 Ce^{3+}和 Sm^{3+}离子之间存在金属-金属电荷转移：$Ce^{3+}+Sm^{3+}=Ce^{4+}+Sm^{2+}$，并且不存在 Ce^{3+}离子到 Sm^{3+}离子的能量转移[11]。

为进一步探究不同稀土离子之间能量传递的趋势，在激发光波长为 350 nm，监测光波长为 469 nm 的条件下，测试了掺杂不同浓度的 Tb^{3+}离子样品的荧光寿命衰减曲线，如图 4(e)所示。荧光寿命可以用二阶指数方程[式(2)]拟合：

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \qquad (2)$$

式(2)中：I和 t分别为掺杂低浓度 Tb^{3+}离子荧光粉的发光强度和寿命，A_1和 A_2为相关常数，τ_1、τ_2为指数分量的寿命。荧光寿命可由式(3)计算：

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \qquad (3)$$

由式(3)可计算得到 BCBSO：0.03Ce^{3+}/$y$$Tb^{3+}$/

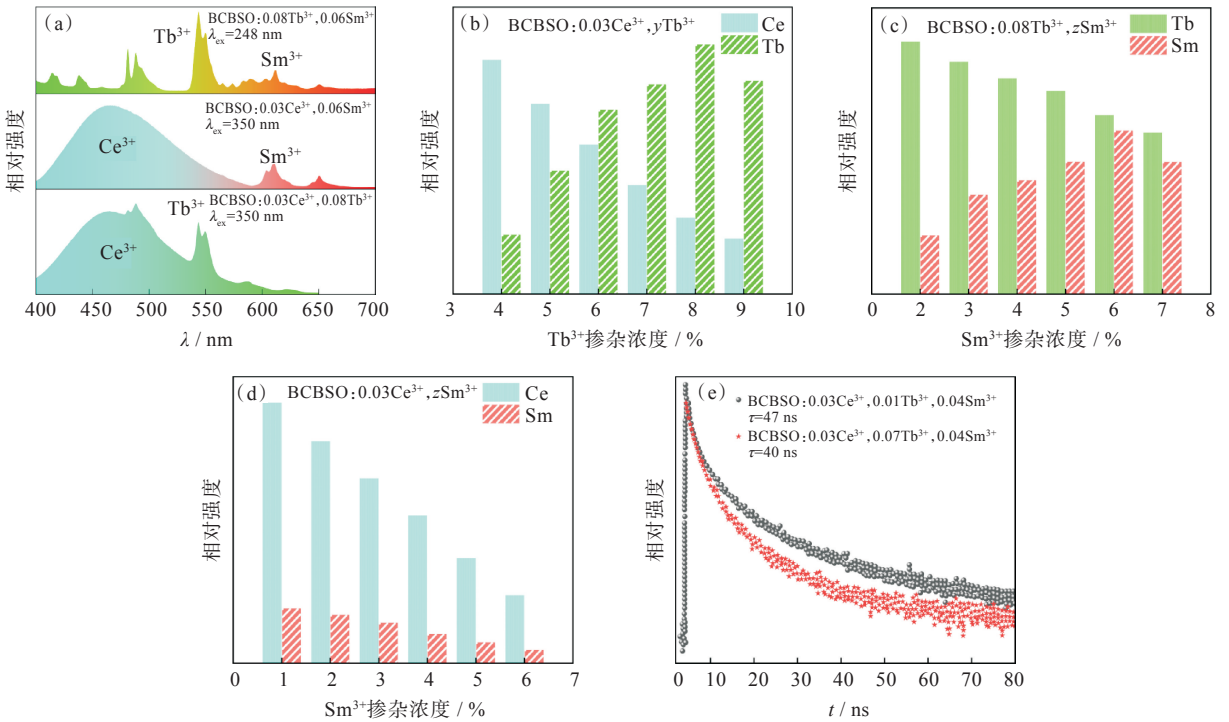

图4 (a)双掺杂Ce^{3+}/Tb^{3+}、Ce^{3+}/Sm^{3+}、Tb^{3+}/Sm^{3+}的PL光谱;双掺杂$0.03Ce^{3+}$,yTb^{3+}(b)、$0.08Tb^{3+}$,zSm^{3+}(c)、$0.03Ce^{3+}$,zSm^{3+}(d)的发光强度对比谱图;BCBSO:$0.03Ce^{3+}/yTb^{3+}/0.04Sm^{3+}$的荧光寿命衰减曲线(e)

Fig. 4 (a)PL spectra of double-doped Ce^{3+}/Tb^{3+}, Ce^{3+}/Sm^{3+}, Tb^{3+}/Sm^{3+}; Comparative relative luminescence intensity spectra of double-doped $0.03Ce^{3+}$,yTb^{3+}(b), $0.08Tb^{3+}$, zSm^{3+}(c), and $0.03Ce^{3+}$, zSm^{3+}(d); Fluorescence life time decay curves of BCBSO: $0.03Ce^{3+}/yTb^{3+}/0.04Sm^{3+}$(e)

$0.04Sm^{3+}$样品的荧光寿命,随着Tb^{3+}离子浓度增加,Ce^{3+}离子的荧光寿命从47 ns降低至40 ns,进一步证明了$Ce^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$的能量传递。

图5(a)为掺杂$Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}/Na^{+}$荧光粉样品的PL光谱,在波长为350 nm激发光的激发下,Ce^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}均能有效地被激发,实现良好的蓝青色、绿色和橙红色光的发射,通过调控掺杂离子的比例,有望实现白光发射,插图为Ce^{3+}、Tb^{3+}、Sm^{3+}离子的能量传递趋势图。图5(b)为固定Ce^{3+}离子和Sm^{3+}离子的掺杂量,改变Tb^{3+}离子的掺杂比例时发光强度的变化。随着Tb^{3+}离子掺杂量的增加,Ce^{3+}离子作为能量的供体,其发光强度会随Tb^{3+}离子掺杂量的增加呈现下降趋势。Tb^{3+}离子的发光强度升高的原因有两个:(1)Tb^{3+}离子作为能量的受体,接受Ce^{3+}离子的能量使发光强度增加;(2)增加Tb^{3+}离子的掺杂量,并且控制掺杂比例低于Tb^{3+}离子的猝灭浓度,使发光强度增加,但是当Tb^{3+}掺杂浓度超过7%之后,发光强度降低,

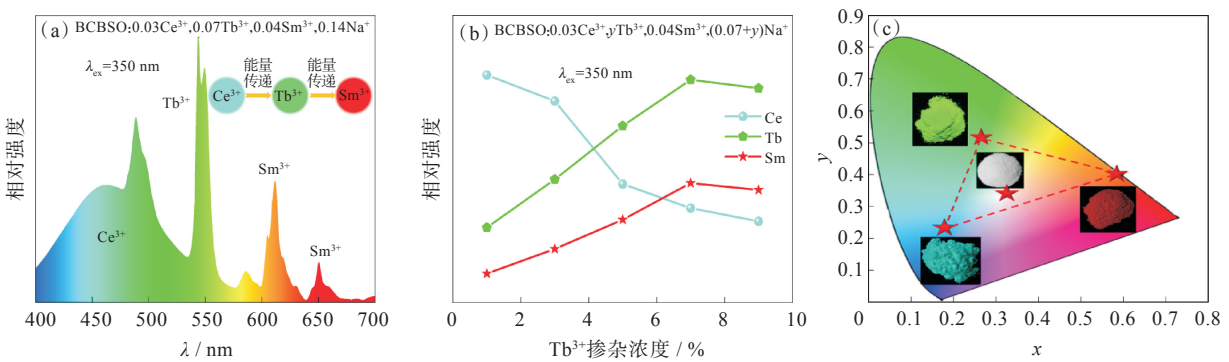

图5 (a)BCBSO:$0.03Ce^{3+}$, $0.07Tb^{3+}$, $0.04Sm^{3+}$, $0.14Na^{+}$的PL光谱(插图为Ce^{3+}、Tb^{3+}和Sm^{3+}离子的能量传递趋势图);(b)Ce^{3+}、Tb^{3+}和Sm^{3+}离子发光强度变化;(c)样品的CIE色坐标图

Fig. 5 (a)PL spectra of BCBSO: $0.03Ce^{3+}$, $0.07Tb^{3+}$, $0.04Sm^{3+}$, $0.14Na^{+}$ (the inset shows the change in luminescence intensity of Ce^{3+}, Tb^{3+}, and Sm^{3+} ions); (b)Changes in luminescence intensity of Ce^{3+}, Tb^{3+}, and Sm^{3+} ions; (c)CIE color coordinates of the samples

归因于Tb^{3+}离子发生了浓度猝灭。同理，Sm^{3+}离子作为Tb^{3+}离子的能量受体，随着Tb^{3+}离子浓度的增加，Sm^{3+}离子的发射强度也会增加。控制Tb^{3+}掺杂含量为7%时，荧光粉能够实现良好的白光发射，如图5(c)所示，色坐标为(0.349 8，0.339 4)，色温为4 776.3 K。

BCBSO:0.03Ce^{3+}, 0.07Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}, 0.14Na^{+}样品的IQE由式(4)计算得到。

$$\eta_{IQE} = \int L_s / \left(\int E_R - \int E_s \right) \tag{4}$$

式(4)中：E_S为激发样品的光子数，E_R为激发$BaSO_4$的光子数，L_S为样品发射的光子数，η_{IQE}为样品的IQE。根据式(4)计算得到最优样品的IQE为56.1%，具有在白光LED方面应用的潜力。

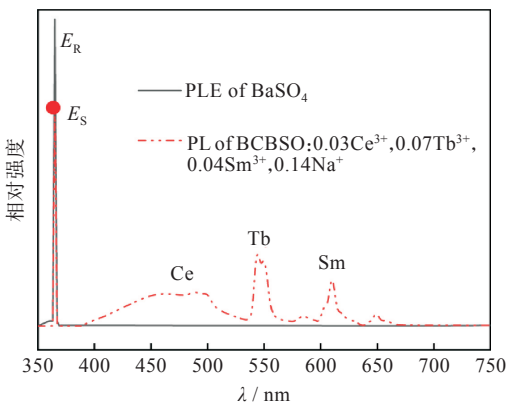

图6　样品BCBSO:0.03Ce^{3+}, 0.07Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}, 0.14Na^{+}的PL光谱和利用积分球收集$BaSO_4$的PLE光谱

Fig. 6　PL spectrum of BCBSO:0.03Ce^{3+}, 0.07Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}, 0.14Na^{+} sample and PLE spectrum of $BaSO_4$ collected via using integrating sphere

在激发光波长为350 nm，测试温度范围为293~573 K的条件下，测试BCBSO: 0.03Ce^{3+}, 0.07Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}, 0.14Na^{+}荧光粉的热稳定性光谱，如图7(a)所示。由于热猝灭效应，样品的发光强度随温度的升高而降低，从图7(a)中可以看出，在实验温度为573 K时，样品的发光强度保持室温下强度的85%左右，结果表明该荧光粉具有良好的热稳定性。

通电电流为140 mA，激发光波长为350 nm的条件下，在室温下工作不同时间时样品的发光强度(I_t)与初始发光强度(I_0)的比值(I_t/I_0)如图7(b)所示。由图7(b)可知，工作600 h后其发光强度仍能保持初始发光强度的83%，具有良好的长期稳定性。

图8为$Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$之间的能量传递(energy transfer，ET)过程，在激发光波长为350 nm的条件下，Ce^{3+}离子的$^2F_{5/2}$能级的电子吸收能量，

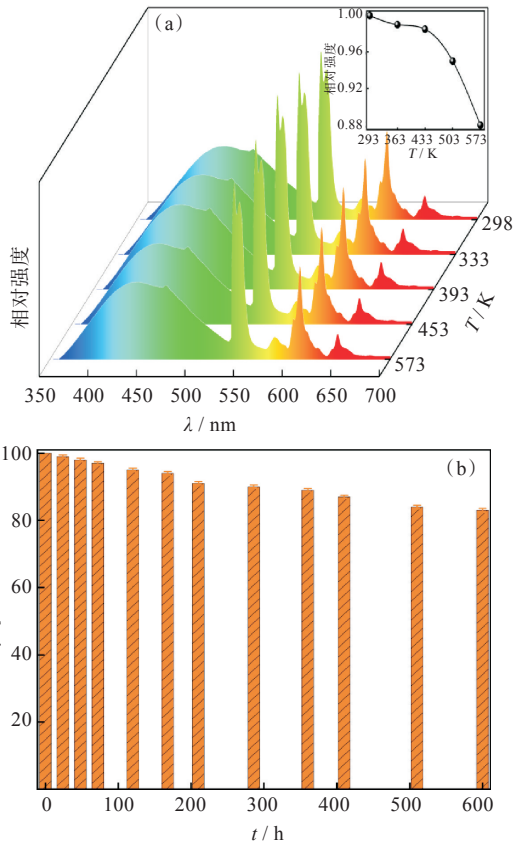

图7　样品BCBSO:0.03Ce^{3+}, 0.07Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}, 0.14Na^{+}的发射强度：(a)随温度的变化，(b)随工作时间的变化

Fig. 7　Emission intensity of BCBSO:0.03Ce^{3+}, 0.07Tb^{3+}, 0.04Sm^{3+}, 0.14Na^{+} sample: (a) variation with temperature, (b) changes over working hours

跃迁到更高的$4f^05d^1$激发能级，在返回基态($^2F_{7/2}$、$^2F_{5/2}$)的过程中，能量以光的形式释放，在BCBSO基质中Ce^{3+}离子会释放蓝青色光[7]。同理，Tb^{3+}离子位于$^7F_6$基态能级的电子吸收能量跃迁到$^5D_2$激发态能级，发生非辐射跃迁(non-radiative transition，NR)弛豫到$^5D_4$能级，然后以光辐射跃迁的方式到基态($^7F_3$、$^7F_4$、$^7F_5$、$^7F_6$)，在此过程中会释放出绿光。Sm^{3+}离子的基态($^6F_{5/2}$)吸收能量跃迁

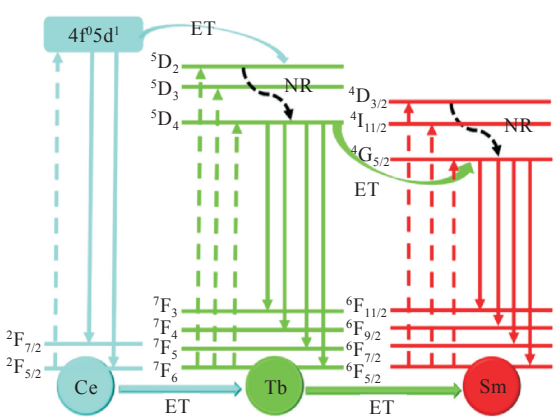

图8　BCBSO:$Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$能级图

Fig. 8　BCBSO:$Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$ energy level diagram

到激发态($^4D_{3/2}$),弛豫到$^4G_{5/2}$能级,再回到基态($^6F_{11/2}$、$^6F_{9/2}$、$^6F_{7/2}$、$^6F_{5/2}$)释放橙红光。由于Ce^{3+}离子的$4f^05d^1$能级与Tb^{3+}离子的$^5D_2$能级、Tb^{3+}离子的$^5D_4$能级与Sm^{3+}离子的$^4G_{5/2}$能级之间能级差很接近,会发生共振导致Ce^{3+}离子的$4f^05d^1$能级到Tb^{3+}离子的$^5D_2$能级以及Tb^{3+}离子的$^5D_4$能级到Sm^{3+}离子的$^4G_{5/2}$能级的能量传递[17]。

3 结 论

采用高温固相法,通过两步烧结制备了一系列$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}:Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$单掺杂、双掺杂和三掺杂荧光粉样品,并通过添加$Na^+$离子作为电荷补偿剂,减少缺陷以增强发光强度。荧光粉样品的衍射峰与$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$的标准衍射峰完全符合,表明掺杂离子的添加不会改变基质的晶体结构,$Ce^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$成功取代Ba^{2+}和Ca^{2+}阳离子格位,成为发光中心。单掺杂Ce^{3+}、Tb^{3+}或Sm^{3+}能够实现蓝青光、绿光、橙红光的发射,当控制掺杂比例为$0.03Ce^{3+}$,$0.07Tb^{3+}$,$0.04Sm^{3+}$,$0.14Na^+$时,在波长为350 nm光的激发下,实现良好的白光发射和光色可调,此时的色坐标为(0.349 8,0.339 4),色温为4 776.3 K。研究结果表明,$Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$:$0.03Ce^{3+}$,$0.07Tb^{3+}$,$0.04Sm^{3+}$,$0.14Na^+$荧光粉在固态照明显示等领域具有应用潜力。

参考文献

[1] LIU C M, LIANG H B, KUANG X J, et al. Structure refinement and two-center luminescence of $Ca_3La_3(BO_3)_5:Ce^{3+}$ under VUV-UV excitation [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(16): 8802-8809.

[2] 罗娟,陈世碧,姚植彩,等.稀土离子掺杂荧光材料在防伪技术领域的研究进展[J].武汉工程大学学报,2023,45(5):482-489.

[3] HU Z, LU H X, ZHOU W J, et al. Aqueous synthesis of 79% efficient AgInGaS/ZnS quantum dots for extremely high color rendering white light-emitting diodes [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2023, 134: 189-196.

[4] FAN P, XU Z F, LUO Q, et al. A near UV-excited abnormal broad yellow emission phosphor $Ba_2CaB_2Si_4O_{14}:Eu^{2+}$ for white-light LEDs [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 885: 160958.

[5] RAY S, FANG Y C, CHEN T M. $KSrScSi_2O_7:Eu^{2+}$: a novel near-UV converting blue-emitting phosphor with high efficiency and excellent thermal stability [J]. RSC Advances, 2013, 3(37): 16387-16391.

[6] FAN P, XU Z F, LUO Q, et al. Theoretical calculation of bond energy, self-reduction phenomenon, and photoluminescence properties of Eu/Ce single-doped and codoped $Ba_2CaB_2Si_4O_{14}$ phosphors [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(32): 17820-17830.

[7] YOU S H, ZHOU Y, CHEN Q L, et al. Dual-site occupancy induced broadband cyan emission in $Ba_2CaB_2Si_4O_{14}:Ce^{3+}$ [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(44): 15626-15633.

[8] LOHE P P, NANDANWAR D V, BELSARE P D, et al. Cyan emitting $Ca_3Sc_2Si_{1.5}Ge_{1.5}O_{12}:Ce^{3+}$ phosphor with 10.4 ns lifetime [J]. Journal of Luminescence, 2019, 216: 116744.

[9] MA S W, ZHANG J P, CHEN J X, et al. Synthesis, crystal structure and photoluminescence properties of novel $Ba_3Lu_4O_9:Ce^{3+}$ orange-red phosphors for white light emitting diodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 153047.

[10] SHARMA S K, BETTINELLI M, CARRASCO I, et al. Influence of Ce^{3+} concentration on the thermal stability and charge-trapping dynamics in the green emitting phosphor $CaSc_2O_4:Ce^{3+}$ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(41): 23096-23103.

[11] KHAN W U, ZHOU L, LI X H, et al. Single phase white LED phosphor $Ca_3YAl_3B_4O_{15}:Ce^{3+},Tb^{3+},Sm^{3+}$ with superior performance: color-tunable and energy transfer study [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128455.

[12] LI X B, DAI W B, NIE K, et al. Investigation on optical properties of borate $Sr_3Y_2B_4O_{12}$: Ce/Tb/Sm and its application in *w*LEDs [J]. Journal of Luminescence, 2023, 263: 120038.

[13] KHAN W U, MANE S B, KHAN S U, et al. $Ca_3Lu(AlO)_3(BO_3)_4:Sm^{3+}$: a novel red-emitting phosphor with high colour purity for NUV-based warm white LEDs [J]. RSC Advances, 2018, 8(71): 40693-40700.

[14] 吴锐敏,樊烨明,李孝斌,等.锌掺杂Ag-In-S量子点发光材料的制备及其性能[J].武汉工程大学学报,2023,45(1):60-63.

[15] LI B, SUN Q, WANG S Y, et al. Ce^{3+} and Tb^{3+} doped $Ca_3Gd(AlO)_3(BO_3)_4$ phosphors: synthesis, tunable photoluminescence, thermal stability, and potential application in white LEDs [J]. RSC Advances, 2018, 8(18): 9879-9886.

[16] ZHANG Z X, ZHANG Y P, WANG C, et al. White light emission characteristics of Tb^{3+}/Sm^{3+} co-doped glass ceramics containing YPO_4 nanocrystals [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2017, 33(5): 432-437.

[17] FAN Z T, BI S L, SEO H J. Tunable emission via dual-site occupancy in $Ba_2CaB_2Si_4O_{14}:Bi^{3+},Sm^{3+}$ phosphors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 916: 165347.

本文编辑:苗 变