

# 基于 $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ 能量传递的荧光粉 多色发光性能的研究

毛旖旎 胡珊珊

(西南大学 化学化工学院, 重庆 北碚 400715)

**摘要** 用一步水热合成了  $Ba_3Sc_2F_{12}:Ln^{3+}$  ( $Ln = Tb, Eu, Tb/Eu$ ) (BSF) 荧光粉, 首先探究了单掺  $Tb^{3+}$  或  $Eu^{3+}$  条件下产品的发光性能, 然后基于  $Tb^{3+}$  的发射光谱 ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ) 与  $Eu^{3+}$  的激发光谱 ( $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{0,1,2}$ ) 有较大部分重叠的现象探究了该基质中  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  的能量传递行为及其机制, 最后讨论了伴随能量传递过程出现的荧光粉的多色发光现象. 当  $Eu^{3+}$  的掺杂浓度从 0% 变到 0.2% 的过程中, 荧光粉的发光颜色呈现出明显的差异, 具体由绿光变为黄绿光, 再经黄光变为近白光, 最后变为红光.

**关键词** 荧光粉; 稀土掺杂; 能量传递; 多色发光

**中图分类号** TB32

**文献标识码** A

## 0 引言

众所周知, 无机稀土发光材料在材料界占据了十分重要的地位, 它们凭借其丰富的发光颜色已经广泛应用于照明、显示以及检测等众多生活领域<sup>[1]</sup>, 而其丰富的发光颜色又依赖于稀土元素特殊的电子构型赋予其对应离子的丰富的 4f-5d 能级跃迁<sup>[2]</sup>, 也正因为如此, 通过稀土离子掺杂来制备无机发光材料的研究受到众多研究者的密切关注<sup>[3]</sup>, 这直接而有力地促进了这个领域的发展.

近年来, 研究者们始终致力于寻找可以代替蓝色 InGaN 芯片与 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄色荧光粉结合来制造白光 LED 的方法, 于是 RGB(红绿蓝) 荧光粉和紫外(UV) 芯片的组合受到了极大的关注<sup>[4]</sup>, 单组分多色荧光粉也因此博得了研究者的眼球<sup>[5]</sup>, 而单组分多色荧光粉制备方法往往是向单一基质中共掺敏化剂与活化剂<sup>[6]</sup>.  $Tb^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  就是一个完美的敏化剂和活化剂的组合, 前者因  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) 跃迁常作为绿光激活剂, 后者因  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $J = 2, 1$ ) 跃迁常作为红光激活剂, 更巧的是  $Tb^{3+}$  恰好又能充当  $Eu^{3+}$  的敏化剂<sup>[7]</sup>, 且两者共掺时通常能通过能量传递实现光色的调控, 所以  $Tb^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  共掺杂的荧光粉引发了研究者的极大兴趣, 近年来被广泛研究<sup>[8]</sup>.  $Ba_3Sc_2F_{12}$  作为一种良好的基质材料, 向其中共掺  $Tb^{3+}$  和  $Eu^{3+}$  制备多色荧光粉还未有报道.

本文采用轻便的水热法合成了 BSF:Ln<sup>3+</sup> ( $Ln = Tb, Eu, Tb/Eu$ ) 荧光粉并探究了其下转换发光性质, 同时首次探讨了该基质中  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  的能量传递行为及其机制, 最后研究了能量传递过程中伴随着  $Eu^{3+}$  离子掺杂浓度的改变而出现的多色发光现象.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

纯度为 99.99% 的稀土氧化物: 氧化钪( $Sc_2O_3$ ), 氧化铽( $Tb_4O_7$ ) 和氧化铕( $Eu_2O_3$ ) 购买于赣州广力高新技术材料有限公司(中国); 分析纯的氟化铵( $NH_4F$ ) 和氯化钡( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) 购买于阿拉丁化学试剂公司;

收稿日期: 2019-11-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21204074)资助

通讯作者: 胡珊珊, 女, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 稀土发光材料, E-mail: hushan3@swu.edu.cn.

分析纯的硝酸( $\text{HNO}_3$ )和无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )购买于重庆市钛新化工有限公司;去离子水.所有的化学试剂均未经进一步纯化而直接用于实验制备过程.

## 1.2 制备过程

BSF: $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Eu}, \text{Tb}/\text{Eu}$ ) 荧光粉的制备过程分为两个阶段,即制备稀土硝酸盐溶液和合成 BSF: $\text{Ln}^{3+}$  荧光粉.首先,称取一定量的稀土氧化物白色粉末加入 250 mL 大烧杯中并置于磁力加热搅拌器上,加入适量的浓硝酸后盖上表面皿,在加热条件下持续搅拌至白色粉末全部溶于浓硝酸中得到无色透明的溶液,接着继续在加热条件下搅拌以驱除过量的硝酸,赶酸过程结束即制得相应的硝酸盐溶液,待用.

以 BSF:10% $\text{Tb}^{3+}$  荧光粉的合成为例.取 35 mL 去离子水于 100 mL 干燥洁净的小烧杯中,依次加入配制好的  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  (1 mol/L, 900  $\mu\text{L}$ ),  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  (1 mol/L, 100  $\mu\text{L}$ ) 溶液,搅拌 10 min 后将预先称好的  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.3682 g) 固体粉末加入混合溶液中,继续搅拌直到粉末完全溶解(可以加热促使其溶解),接下来加入 1500  $\mu\text{L}$ 、4 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液,再次搅拌 30 min 使得小烧杯中的混合液充分混匀.将上述混合液转移至套有不锈钢质钢壳的 50 mL 反应釜(聚四氟乙烯材质,耐高温高压)中,并于 200  $^\circ\text{C}$  下反应 24 h.反应结束后让其自然冷却至室温,然后通过离心洗涤得到产品,最后将产品烘干(60  $^\circ\text{C}$ , 12 h)即制得 BSF:10% $\text{Tb}^{3+}$  荧光粉.其它荧光粉的合成过程与此相似,只需根据实际需要改变试剂的比例即可.

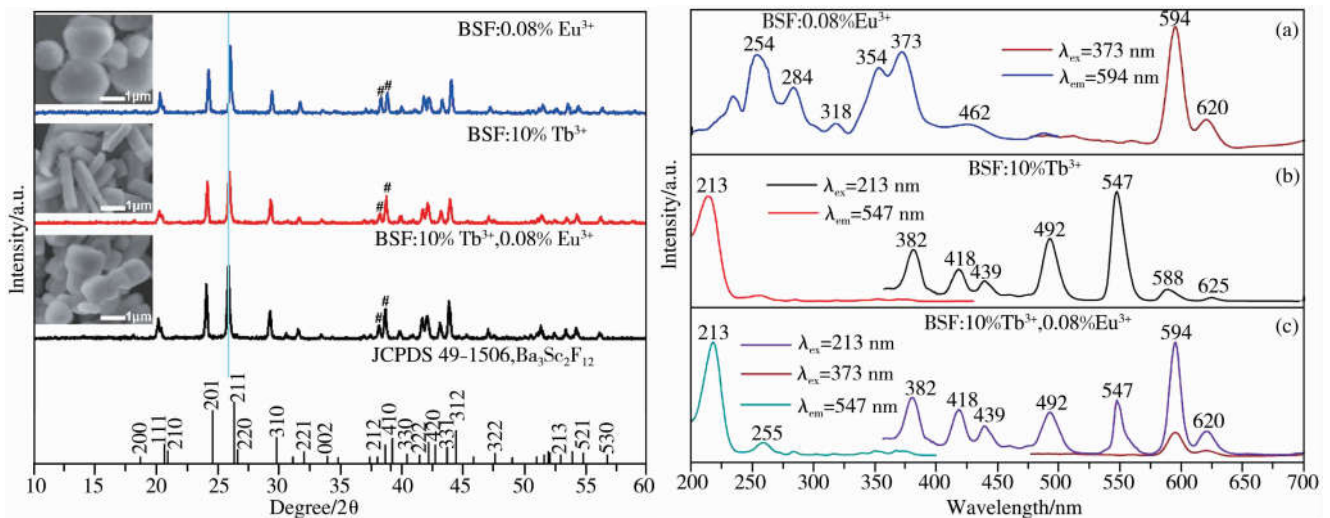
## 1.3 性能表征

使用 X 射线衍射仪(MSALXD3,北京普析通用仪器)对制得的系列荧光粉样品进行物相分析;使用荧光光谱仪(Hitachi, F-7000,日本日立公司)对荧光粉的光学性能进行探究.以上表征于室温下完成.

# 2 结果与讨论

## 2.1 物相

图 1 展示的是分别向  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$  基质中单掺  $\text{Tb}^{3+}$ , 单掺  $\text{Eu}^{3+}$  以及共掺  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  时合成的样品的 XRD 衍射图谱,每个样品对应的 SEM 图片以插图的方式呈现在图中,很显然的是,在三种掺杂条件下制备的样品的形貌有较大差异,但其衍射峰都归属于四方相的  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$  (JCPDS 49-1506),其晶胞参数为  $a=b=9.482 \text{ \AA}$ ,  $c=5.587 \text{ \AA}$ ,  $Z=2$ ,属于  $\text{P4}/\text{mbm}$  ( $\#127$ ) 空间点群.进一步观察可以发现三个样品的衍射峰都出现了一定程度的偏移(往  $2\theta$  减小的方向),图中以(211)晶面对应的衍射峰为代表并用蓝色的竖线标出.该 XRD 结果可以表明以下两个事实:第一,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  离子已经成功通过掺杂的方式进入到  $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$  基质的晶格当中,因为较大半径的离子( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ )成功取代较小半径的离子( $\text{Sc}^{3+}$ )后会导致晶格膨胀,从而引发我们所看到的衍射峰往左偏移的现象<sup>[9]</sup>;第二,稀土离子的掺杂虽然不改变物相,但会从晶面层面上



注:(a) BSF:10% $\text{Tb}^{3+}$ , 0.08% $\text{Eu}^{3+}$ ; (b) BSF:10% $\text{Tb}^{3+}$ ;

(c) BSF:0.08% $\text{Eu}^{3+}$ .

注:(a) BSF:0.08% $\text{Eu}^{3+}$ ; (b) BSF:10% $\text{Tb}^{3+}$ ; (c) BSF:

10% $\text{Tb}^{3+}$ , 0.08% $\text{Eu}^{3+}$ .

图 1 荧光粉的 XRD 衍射图,插图为相应样品的 SEM 图片

图 2 荧光粉的激发光谱和发射光谱

带来一定的影响,直观体现在衍射峰的偏移及其相对强度的改变上<sup>[10,11]</sup>,例如,(212)和(410)晶面对应的衍射峰(图中用“#”标记)的相对强度就随着掺杂离子的不同而呈现出明显的变化,单掺  $\text{Eu}^{3+}$  离子时两衍射峰

相对强度差异不大,而单掺  $Tb^{3+}$  离子时或者共掺  $Tb^{3+}, Eu^{3+}$  离子时,(410)晶面对应的衍射峰的强度就明显比(212)强得多,这些晶面上的差异恰好反映了产品形貌上的差异,说明掺杂离子不同会导致晶体的各向异性生长,最终得到不同形貌的荧光粉产品<sup>[11]</sup>.

## 2.2 下转换发光性能

图 2 分别为(a)BSF:0.08% $Eu^{3+}$  (a);(b)BSF:10% $Tb^{3+}$ ;(c)BSF:10% $Tb^{3+}$ ,0.08% $Eu^{3+}$  三种荧光粉对应的激发光谱和发射光谱图.如图 2(a)所示,当用 594 nm 作为监测波长时,其激发谱图由 200-500 nm 范围内的一系列特征峰共同组成,如 462 nm 处 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ), 373 nm 处 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ), 354 nm 处 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ) 以及 318 nm 处 ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ) 等等,其中最强的激发峰位于 373 nm 处;以 373 nm 作为激发波长时,发射谱图主要由一个 594 nm 处的强峰和一个 620 nm 处的弱峰组成,这分别归属于  $Eu^{3+}$  离子的磁偶极跃迁 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) 以及电偶极跃迁 ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ),这里两个发射峰的强弱关系(磁偶极跃迁强于电偶极跃迁)还揭示了  $Eu^{3+}$  在  $Ba_3Sc_2F_{12}$  的晶格中处于对称环境<sup>[12]</sup>. BSF:10% $Tb^{3+}$  荧光粉的光谱图展示在图 2(b)中,当以 213 nm 作为激发波长时,其发射图谱由 350-650 nm 范围内的多个峰组成,这个范围覆盖了蓝光区及绿光区两个区域,前面一个区域有三个发射峰,即 382 nm,418 nm 和 439 nm 处,这分别对应于  $Tb^{3+}$  离子的  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ ,  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$  和  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$  能级跃迁;后面一个区域有四个发射峰,其具体位置与相应的能级跃迁如下:492 nm 处 ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ), 547 nm 处 ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ), 588 nm 处 ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ ) 以及 625 nm 处 ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ )<sup>[13,14]</sup>. 分别单掺  $Tb^{3+}, Eu^{3+}$  离子条件下制得的荧光粉的发光性能良好,这说明  $Ba_3Sc_2F_{12}$  是很好的下转换发光基质材料.

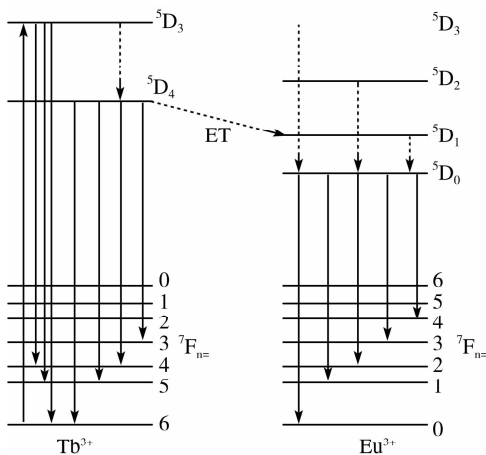


图 3  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  能量传递示意图

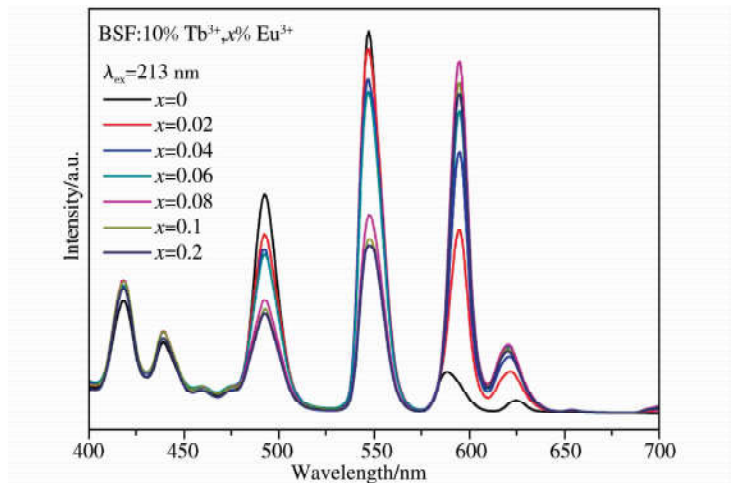


图 4 荧光粉的发射光谱

## 2.3 能量传递与多色发光

通过对比图 2(a)和(b)可以发现,BSF:0.08% $Eu^{3+}$  荧光粉的激发光谱与 BSF:10% $Tb^{3+}$  荧光粉的发射光谱有较大部分的重叠,根据这个现象可以初步推断出  $Ba_3Sc_2F_{12}$  基质中可以发生  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  能量传递<sup>[15]</sup>. 在双掺  $Tb^{3+}, Eu^{3+}$  离子的条件下制得的荧光粉的光谱图如图 2(c)所示,当用 213 nm 的波长(此为  $Tb^{3+}$  离子的特征激发波长,详见图 2(b))来激发时,发现发射谱图中除了能观察到  $Tb^{3+}$  离子的特征发射峰以外,还能看到  $Eu^{3+}$  离子的特征发射峰,并且值得注意的是,213 nm 波长激发下得到的  $Eu^{3+}$  离子的特征发射峰比 373 nm 波长(此为  $Eu^{3+}$  离子的特征激发波长,详见图 2(a))激发下的要强得多,这个结果验证了上述两离子之间可以发生有效的由  $Tb^{3+}$  到  $Eu^{3+}$  的能量传递的推论,同时也说明了  $Tb^{3+}$  离子能有效的激发并敏化  $Eu^{3+}$  离子<sup>[16]</sup>. 图 3 展示了  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  能量传递机理图. 在 213 nm 激发下,  $Tb^{3+}$  由基态变为激发态 ( ${}^5D_3$ ), 随后被激发电子一部分返回基态,产生系列蓝光发射 ( ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_{4,5,6}$ ), 另一部则先回到  ${}^5D_4$  能级,接着一些被激发的电子以辐射弛豫的方式返回基态,并产生绿光发射 ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$ ).  $Tb^{3+}$  的  ${}^5D_4$  与  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_3$  能级水平相近,于是  $Tb^{3+}$  的  ${}^5D_4$  能级的激发电子能够转移到  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_3$  能级,而转移过来的这一部分又能通过非辐射弛豫过程跃迁到  $Eu^{3+}$   ${}^5D_0$  能级,最后当其通过辐射弛豫过程返回基态时就可以观察到  $Eu^{3+}$  的  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$  特征发射.

众所周知,  $Tb^{3+}$  离子是良好的绿光激活剂,而  $Eu^{3+}$  离子是良好的红光激活剂. 基于两种离子的特征发光颜色以及  $Ba_3Sc_2F_{12}$  基质中  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  能量传递现象,试图通过改变  $Eu^{3+}$  离子的掺杂浓度来实现荧光

粉发光颜色的调控. 图 4 为一系列 BSF:10%Tb<sup>3+</sup>, x%Eu<sup>3+</sup> (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2) 荧光粉在 213 nm 波长激发下的发射光谱图, 当 x=0 即没有掺杂 Eu<sup>3+</sup> 的情况下只观察到 Tb<sup>3+</sup> 的特征发射峰, 当 x≠0 时 Eu<sup>3+</sup> 的特征发射峰(594 nm 以及 620 nm 处) 开始出现并随着 Eu<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度的增加而逐渐增强, 在 x=0.08 处达到最佳, 当继续增大 x 的值时会就引起浓度淬灭现象, 从而导致 Eu<sup>3+</sup> 特征发射峰的强度开始降低<sup>[17]</sup>. 相应地, Tb<sup>3+</sup> 在 492 nm 以及 547 nm 处的特征发射峰则因为发生了 Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> 能量传递而单调减弱. 这个过程中的能量传递效率可以通过公式来计算<sup>[18,19]</sup>

$$\eta_T = 1 - \frac{I_s}{I_{s0}},$$

其中  $\eta_T$  表示 Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> 的能量传递效率,  $I_s$  和  $I_{s0}$  分别代表掺杂了 Eu<sup>3+</sup> 和没掺杂 Eu<sup>3+</sup> 时 Tb<sup>3+</sup> 的荧光强度. 当 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度从 0.02% 变到 0.2% 的过程中, 能量传递效率逐渐增大, 当掺杂浓度为 0.08% 时已经达到 64%, 随后能量传递效率的增长率开始降低, 最后大致稳定在 72%. Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>), Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>) 的相对发射强度以及能量传递效率  $\eta_T$  随 Eu<sup>3+</sup> 掺杂浓度变化的趋势如图 5 所示, 这里更加直观的体现了 Ba<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>F<sub>12</sub> 基质中发生 Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> 能量传递的事实以及能量传递过程中 Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 离子特征衍射峰强度的相对变化.

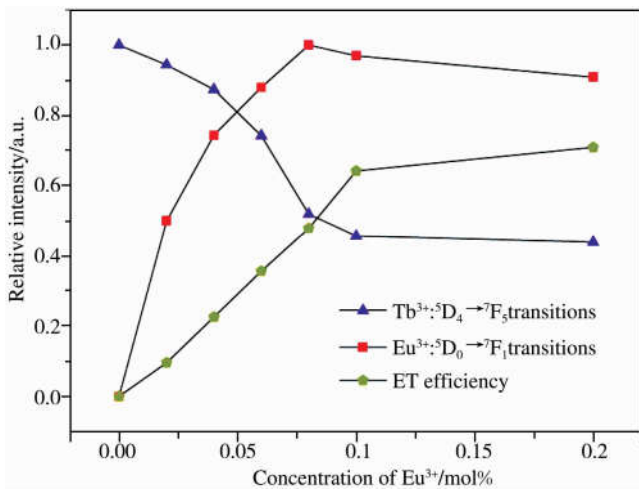


图 5 Eu<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 和 Tb<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> 的相对发射强度以及 BSF:10%Tb<sup>3+</sup>, x%Eu<sup>3+</sup> (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2) 中 Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> 的 ET 效率的相对变化趋势

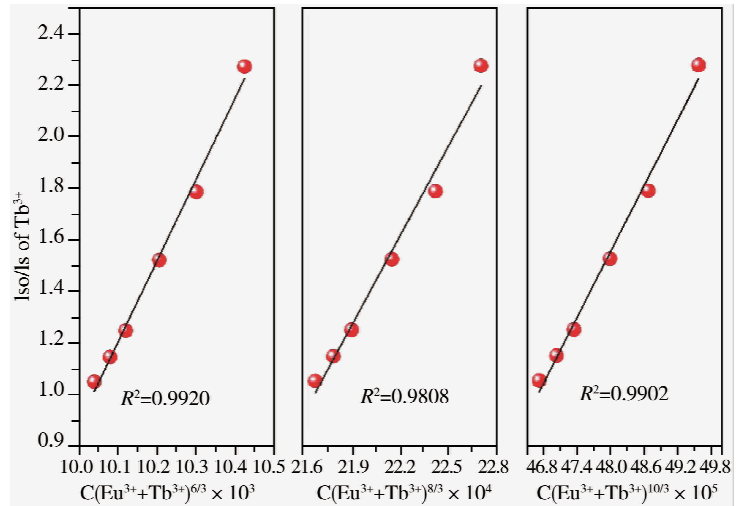


图 6 Tb<sup>3+</sup> 的  $I_{s0}/I_s$  值与  $C(\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+})^{6/3}$ ,  $C(\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+})^{8/3}$ ,  $C(\text{Eu}^{3+} + \text{Tb}^{3+})^{10/3}$  的依赖关系图

接下来, 探究 Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 离子之间发生能量传递的机制. 稀土离子间的共振能量传递一般通过电多极相互作用或者交换相互作用来实现, 这又取决于两离子之间的临界距离 (通常用  $R_c$  来表示), 当  $R_c \geq 4 \text{ \AA}$  时, 以电多极相互作用为主; 当  $R_c < 4 \text{ \AA}$  时则以交换相互作用为主, 临界距离  $R_c$  可用公式计算<sup>[20]</sup>

$$R_c \approx 2 \left[ \frac{3V}{4\pi\chi_c N} \right]^{1/3},$$

其中  $V$  代表单胞的体积,  $\chi_c$  表示  $\eta_T$  为 50% 时 Eu<sup>3+</sup> 离子的掺杂浓度,  $N$  表示单胞内 Tb<sup>3+</sup> 离子的个数. 将  $V=502.3$ ,  $N=2$ ,  $\chi_c=0.08$  代入上式算得  $R_c=24.67 \text{ \AA}$ , 所以 Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> 的能量传递是通过电多极相互作用实现的. 基于 Dexter 的电多极能量传递模型, 借助下列式子对能量传递的机制进行了进一步的探究<sup>[20]</sup>

$$\frac{\eta_{s0}}{\eta_s} \propto C^n,$$

这里  $\eta_s$  和  $\eta_{s0}$  分别表示掺杂了 Eu<sup>3+</sup> 和没掺杂 Eu<sup>3+</sup> 离子时 Tb<sup>3+</sup> 的量子效率,  $\eta_{s0}/\eta_s$  可以用  $I_{s0}/I_s$  近似代替,  $C$  代表掺杂离子的总浓度,  $n=6, 8, 10$  分别对应于偶极-偶极, 偶极-四偶极, 四偶极-四偶极相互作用机制<sup>[21]</sup>. 图 6 给出了  $I_{s0}/I_s$  值与  $C^{n/3}$  之间的线性关系, 可以看出当  $n=6$  时线性相关系数  $R^2$  值最大,  $R_{\text{max}}^2=0.992$ , 表明这里 Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> 的能量传递归因于偶极-偶极相互作用机制.

最后, 探究了因 Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> 能量传递而引起的光色变化. 图 7 展示了 BSF:10%Tb<sup>3+</sup>, x%Eu<sup>3+</sup> (x=0,

0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2) 荧光粉对应的 CIE 色度坐标, 显然, 随着  $Eu^{3+}$  离子掺杂浓度的改变, 荧光粉呈现出丰富的发光颜色(色度图中点 a-g), 由绿光(0.2365, 0.4268)变为黄绿光(0.3147, 0.4091), 再经黄光(0.3559, 0.3933)变为近白光(0.3858, 0.3567), 最后变为红光(0.4074, 0.2159)。这说明通过改变  $Eu^{3+}$  离子的掺杂浓度可以实现 BSF:  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  荧光粉发光颜色的调控, 并且这种具有丰富发光颜色的荧光粉有望应用于彩色显示屏, 生物成像以及装饰美化等多个领域。

### 3 结论

总的来说, 我们利用一步水热法制备了 BSF:  $Ln^{3+}$  ( $Ln = Tb, Eu, Tb/Eu$ ) 荧光粉, 探究了荧光粉的下转换发光性能性质, 紧接着探讨了  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  能量传递行为及其机制, 研究表明该基质中  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  能量传递是通过偶极-偶极机制发生的。最后还基于  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  能量传递现象讨论了 BSF:  $10\% Tb^{3+}$ ,  $x\% Eu^{3+}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2$ ) 荧光粉的多色发光性能。随着  $Eu^{3+}$  离子掺杂浓度的改变, 荧光粉呈现出丰富的发光颜色, 由最初的绿光变为黄绿光, 在  $Eu^{3+}$  离子掺杂浓度为 0.06% 时得到了近白光(0.3858, 0.3567), 最后变为红光。这项研究成功实现了单组分荧光粉多色发光调控, 这有望应用于彩色显示屏, 生物成像以及装饰美化等多个领域。

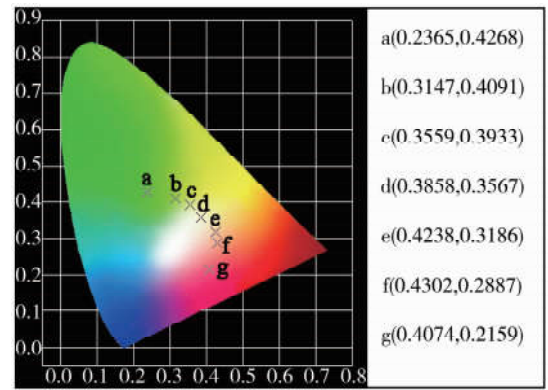


图 7 BSF:  $10\% Tb^{3+}$ ,  $x\% Eu^{3+}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2$ ) 荧光粉对应的 CIE 色度坐标图

### 参 考 文 献

- [1] 张霞, 陈晓霞, 刘荣辉, 等. 照明及显示用稀土发光材料[J]. 金属功能材料, 2019, 26(5): 1-8.
- [2] 许晓丽, 张新喜, 侯亚威, 等. 稀土元素的特殊结构及其应用[J]. 科学咨询(决策管理), 2009(3): 72-76.
- [3] 郭春芳. 稀土掺杂上转换发光纳米材料的研究进展[J]. 广东石油化工学院学报, 2019, 29(4): 59-62.
- [4] 江磊, 倪凯凯, 刘木清. 采用蓝光激发黄色荧光粉生成白光技术的 LED 光效和显色指数研究[J]. 照明工程学报, 2014, 25(6): 16-19.
- [5] 曹逊, 曹翠琴, 孙光耀, 等. 单基质白光 LED 荧光粉研究进展[J]. 无机材料学报, 2019(11): 1-11.
- [6] 温慧霞, 樊彬, 王伟岸, 等. 白光 LED 用  $Ca_{2-x}SiO_3Cl_2: xD_3^+, yEu^{3+}$  单一-基质荧光粉的制备及发光性能研究[J]. 内蒙古科技大学学报, 2018, 37(4): 307-310+348.
- [7] 霍涌前, 刘晓莉, 刘延生, 等.  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  共掺杂  $SrMoO_4$  的合成及发光性能研究[J]. 光电子·激光, 2017, 28(6): 618-624.
- [8] 弓中强, 崔彩娥, 黄平, 等. 单一基质  $Na_2Ca_3Si_2O_8: Tb^{3+}, Eu^{3+}$  荧光粉发光性质和能量传递的研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(5): 917-923.
- [9] Santosh K G, Jose P Z, Maya A, et al. Lanthanide-doped lanthanum hafnate nanoparticles as multicolor phosphors for warm white lighting and scintillators [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 30(1): 379-383.
- [10] 黄清明, 俞建长.  $Sc^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$  共掺六方  $NaYF_4$  纳米粒子的上转换发光特性[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1170-1174.
- [11] Meng Q Y, Chen L, Zhang S Q, et al. Enhanced photoluminescence and high temperature sensitivity in rare earth doped glass ceramics containing  $NaGd(WO_4)_2$  nanocrystals[J]. Journal of Luminescence, 2019, 216: 116727.
- [12] 李金峰, 李宝慧, 刘学霞, 等. 红色荧光粉  $Sr_9Zn_{1.5}(PO_4)_6: Eu^{3+}$  的制备及其发光性能的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2018, 31(3): 24-30.
- [13] 赵丹, 聂聪奎.  $Tb^{3+}/Sm^{3+}$  共掺杂荧光粉  $K_3Gd_3B_4O_{12}$  的制备和多色发光性能研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2019, 32(2): 85-89.
- [14] Huang L H, Wang X J, Lin H, et al. Luminescence properties of  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  doped rare earth borate glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 316: 256-259.
- [15] 章婷, 徐征, 滕枫, 等. 双掺杂聚合物电致发光中能量传递的光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006(1): 19-22.
- [16] Du H H, Zhou W, Niu J L, et al. Energy transfer and tunable photoluminescence of  $Sr_6Gd_2Na_2(PO_4)_6F_2: Tb^{3+}, Eu^{3+}$  phosphors for near-UV white LEDs[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(20): 18575-18583.
- [17] 袁思成, 谢盼平, 胡立坤, 等.  $CaTiO_3: Pr$  纳米荧光粉的制备及其光谱性质研究[J]. 功能材料, 2019, 50(5): 5132-5137.
- [18] 侯芹芹, 江元汝, 甘俊羊, 等. 溶剂热法合成  $La_{1.9}Y_{0.06}Mo_2O_9: Eu^{3+}, Sm^{3+}$  荧光粉及其能量传递机理[J]. 材料导报, 2019, 33(12): 1939-1944.
- [19] Zhang X G, Zhou L Y, Pang Q, et al. Tunable Luminescence and  $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  Energy Transfer of Broadband-Excited and Narrow Line Red Emitting  $Y_2SiO_5: Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$  Phosphor[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(14): 7591-7598.
- [20] 唐红霞, 吕树臣, 杨倩, 等. 可调谐 LED 用  $SrMoO_4: Eu^{3+}, Tb^{3+}$  荧光粉的发光性质和能量传递研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2019, 35(2): 68-74.

[21] 赵旺,周薇薇,刘淑河,等. BaGd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的发光特性与能量传递机理[J]. 发光学报, 2019, 40(5): 581-588.

# Research on Multi-color Luminescence Properties of Phosphors Based on Energy Transfer of Tb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup>

MAO Yi-ni HU Shan-shan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract** The Ba<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>F<sub>12</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Tb, Eu, Tb/Eu) (BSF) phosphors were synthesized via a one-step hydrothermal method. The luminescence properties of the BSF:Tb<sup>3+</sup> and BSF:Eu<sup>3+</sup> were first investigated, and then the energy transfer behavior of Tb<sup>3+</sup> to Eu<sup>3+</sup> in Ba<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>F<sub>12</sub> host as well as its mechanism was explored based on the phenomenon that the emission spectrum of Tb<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub>) and the excitation spectrum of Eu<sup>3+</sup> (<sup>7</sup>F<sub>0,1</sub>→<sup>5</sup>D<sub>0,1,2</sub>) overlap. Finally, the multi-color luminescence phenomenon of the synthesized phosphors accompanying the energy transfer process was discussed. And the luminescence colors of the phosphors appear to be significantly different when the doping concentration of Eu<sup>3+</sup> ions changed from 0% to 0.2%, it's probably varied from green to yellow-green, then turned into white through the yellow, and finally to red.

**Key words** phosphors; rare earth doping; energy transfer; multi-color luminescence

(上接第 50 页)

## 3D Direct Ink Writing of Polymers and Their Composites

ZHANG Xiao-qin<sup>1</sup> QIN Shi-Yu<sup>2</sup> JI Zhong-ying<sup>1</sup> GUO Yu-xiong<sup>1,3</sup>  
WANG Xiao-long<sup>1,2,3</sup> ZHOU Feng<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of sciences, Lanzhou 730000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

3. Yiwu R&D Centre for Functional Materials, LICP, CAS, Yiwu 322000, China)

**Abstract** Direct Ink Writing (DIW) 3D printing has been proposed as a novel additive manufacturing technique to design and rapidly fabricate objects in complex 3D shapes without the need of expensive accessories. The printed periodic structures have excellent resolution and dimension controllability. These structures may find potential applications in electronic devices, biomedicines, tissue-engineering scaffolds, functional devices, and so on. Here, recent research and applications of DIW of polymers and their composites are reviewed with an emphasis on the electronic devices, biomedicines, photosensitive polymers. Opportunities and challenges associated with DIW will offer guidance for the development of functional materials.

**Key words** direct ink writing 3D printing; polymers and composites; electronic devices; biomedicines; additive manufacturing