

# 一种新型蓝色发光材料 $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:\text{Tm}^{3+}$ 的合成及性能研究

赵丹<sup>1,2</sup> 赵丹丹<sup>1</sup> 薛亚丽<sup>1</sup>

(1.河南理工大学 化学化工学院,河南 焦作 454000;2.吉林大学 无机合成与制备化学国家重点实验室,长春 130012)

**摘要** 采用高温固相法制备出了一种新型的蓝色荧光粉  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$ . 用 X 射线衍射法(XRD)对样品粉末的纯度和相结构进行了表征. 在 457 nm 发射光的监测下,激发光谱包含一个位于 359 nm 处的尖锐的激发峰,对应于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$  跃迁. 在 359 nm 光激发下,产生 457 nm 附近的蓝色发射光,归因于  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁.  $\text{Tm}^{3+}$  的最佳掺杂浓度是 12%,浓度猝灭的主导机制是偶极-偶极相互作用. 变温荧光光谱研究表明,材料  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Tm}_{0.12}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  在 150 °C 时的发光强度是起始温度 12.5 °C 时的 54.3%.  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Tm}_{0.12}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  荧光粉的 CIE 坐标测定值为 (0.153, 0.035), 对应于蓝光. 我们认为, 荧光粉  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  具有潜在的发展和应用前景.

**关键词** 高温固相法; 蓝色荧光粉; 光致发光

**中图分类号** TB32

**文献标识码** A

## 0 引言

近年来,稀土发光材料已经广泛应用于照明、显示和光电子学等领域. 特别是照明领域,由白色发光二极管 LEDs 可取代传统的白炽灯和荧光灯<sup>[1]</sup>. 白光 LEDs 具有高稳定性、高亮度、高效率、长寿命、环保等优点<sup>[2-6]</sup>. 由于常见的“蓝光 LED+黄色荧光粉  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ”型白光 LED 具有色温高和显色指数(CRI)低的缺点,所以现如今发展运用紫外或近紫外 LED 芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉合成的白光 LEDs 能够调节色温和提高显色指数<sup>[7-9]</sup>. 稀土离子  $\text{Tm}^{3+}$  的 4f 构型中的 Russell-Saunders 耦合具有着强烈的偏差,造成了  $\text{Tm}^{3+}$  具有复杂的能级和不同可能性的跃迁,因此  $\text{Tm}^{3+}$  的高激发态的弛豫可以通过大量的弛豫途径发生,从而产生红外辐射、可见光和中等强度的紫外线. 将  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂在无机化合物中并且在适当的紫外光激发下,  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁表现在蓝色区域的发射带;  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂的晶体和玻璃等激光材料中,还能够通过  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  的能级跃迁产生 1.90  $\mu\text{m}$  的激光发射可用于医疗当中,通过  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$  能级跃迁产生 1.47  $\mu\text{m}$  的激光发射可用于光通信和光纤放大器等等<sup>[10,11]</sup>. 到目前为止,以  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂在各种无机化合物中的荧光粉获得了研究者广泛关注,例如  $\text{Cs}_3\text{Yb}_2\text{Cl}_9:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[12]</sup>,  $\text{LiNbO}_3:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[13]</sup>,  $\text{Ba}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[14]</sup>,  $\text{ZrO}_2:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[15]</sup>,  $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[16]</sup>,  $\text{CaYAlO}_4:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[17]</sup>,  $\text{AWO}_4(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}):\text{Tm}^{3+}$ <sup>[18]</sup> 等等.

磷酸盐系荧光材料是一种重要的基质材料,它具有成本低、物理化学稳定性好、合成温度低、环境友好等优点被人们广泛研究和开发<sup>[19-23]</sup>.  $\text{PO}_4$  四面体适应性强, P-O 键长可以在一定范围内随不同的配位环境灵活改变,进而达到稳定<sup>[24]</sup>. 磷酸盐对紫外或近紫外区的光吸收效率高,且  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径可随配位键不同协调改变,类似于稀土阳离子,所以正磷酸盐  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  是稀土离子掺杂荧光粉中非常适合的基体材料<sup>[25]</sup>. 在我

收稿日期:2020-05-13

基金项目:国家自然科学基金项目(21201056),无机合成与制备化学国家重点实验室(吉林大学)开放课题基金(2020-24)资助

通讯作者:赵丹,男,汉族,博士,副教授,研究方向:稀土发光材料, E-mail: iamzd@hpu.edu.cn.

们的前期工作中合成一种新型磷酸盐晶体  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$ , 具有  $\text{PO}_4$ 、 $\text{TaO}_6$ 、 $\text{NaO}_5$ 、 $\text{NaO}_6$ 、 $\text{SrO}_9$  这五种多面体构成的一种三维骨架网络结构, 并具有良好的稳定性<sup>[26]</sup>. 本文将报道一系列的  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  荧光粉的合成、晶体结构及发光性能.

## 1 实验部分

### 1.1 合成方法

采用传统的高温固相法制取一系列  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16$ ) 荧光粉. 其所用原料是购于国药集团化学试剂上海有限公司的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (AR,  $\geq 99.0\%$ ),  $\text{SrCO}_3$  (AR,  $\geq 99.0\%$ ),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (AR,  $\geq 99.9\%$ ),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (AR,  $\geq 99.0\%$ ) 和  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (AR,  $\geq 99.99\%$ ). 每组的原材料称量时必须按照其对应的化学计量比, 然后再倒入玛瑙研钵中充分地研磨, 研磨时可加入无水乙醇, 使物料研磨均匀, 之后放入铂金坩埚并送入马弗炉中. 下一步进行预煅烧阶段, 即将温度从室温升高到  $600^\circ\text{C}$  维持 8 h, 此阶段可除去物料中的水分和  $\text{CO}_2$  等气体. 待样品自然冷却后再进行充分研磨放入马弗炉中煅烧 30 h, 煅烧温度为  $780^\circ\text{C}$ , 期间还可以中断煅烧 2-3 次进行充分研磨, 来确保物料能够充分反应. 图 1(b) 为不同浓度  $\text{Tm}^{3+}$  的  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  X 射线衍射 (XRD) 花样与标准拟合谱图的对比.

### 1.2 表征方法

用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku SmartLab 9 kW 衍射仪) 分析合成的产物结构, 其扫描范围是  $5^\circ\text{--}75^\circ$ , 扫描步长是  $0.02^\circ$ , 扫描速度是  $10^\circ/\text{min}$ . 用 FLS1000 爱丁堡分析仪器测量了发射光谱和激发光谱. 采用标准的 Xe900 连续波氙灯 (450W) 作为激励源进行稳态测量, 其步长是 1 nm, 积分时间是 0.2 s. 使用时间相关单光子计数 (TCSPC) 方法和标准微秒闪光灯测量样品粉末的荧光寿命. 随温度变化的发射光谱则是在采用分光光度计结合变温装置对样品进行不同温度下荧光性能的测试.

## 2 结果和讨论

### 2.1 晶体结构

在我们的前期工作中合成一种新型磷酸盐晶体  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$ , 具有六方对称性, 空间群为  $P6_3/m$ , 晶格参数  $a=b=0.901\text{ nm}$ ,  $c=2.315\text{ nm}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=120^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $V=1.626\text{ nm}^3$ <sup>[26]</sup>, 如图 1(a) 所示.

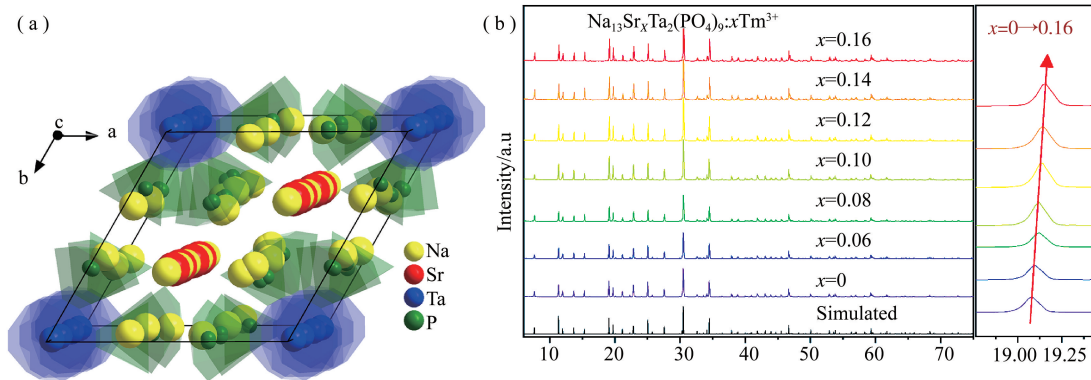


图 1 (a)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  晶体结构图; (b)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0\text{--}0.16$ ) 的 XRD 图谱

$\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  具有一个 3D 的开放性的框架结构, 包括相互孤立的阴离子基团  $[\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9]^{17-}$ , 并通过  $\text{Na}^+$  和  $\text{Sr}^{2+}$  阳离子相互连接. 每个晶体学不对称单元包含 4 个  $\text{Na}^+$  离子格位、1 个  $\text{Sr}^{2+}$  离子格位、1 个  $\text{Ta}^{5+}$  离子格位及 1 个  $\text{P}^{5+}$  离子格位.  $\text{Na}^+$  离子与 5 个或 6 个  $\text{O}^{2-}$  负离子配位形成  $\text{NaO}_5$  或  $\text{NaO}_6$  多面体;  $\text{Sr}^{2+}$  离子与 9 个  $\text{O}^{2-}$  离子配位形成  $\text{SrO}_9$  多面体;  $\text{Ta}^{5+}$  离子与 5 个  $\text{O}^{2-}$  离子配位形成  $\text{TaO}_6$  八面体;  $\text{P}^{5+}$  离子与 4 个  $\text{O}^{2-}$  离子配位形成  $\text{PO}_4$  四面体结构. 根据 Shannon 报道<sup>[27]</sup>,  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  基质中各阳离子及  $\text{Tm}^{3+}$  离子半径为  $\text{Na}^+$  ( $1.00\text{ \AA}$ , CN=5;  $1.02\text{ \AA}$ , CN=5),  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.31\text{ \AA}$ , CN=9),  $\text{Ta}^{5+}$  ( $0.64\text{ \AA}$ , CN=6),  $\text{P}^{5+}$  ( $0.17\text{ \AA}$ , CN=4),  $\text{Tm}^{3+}$  ( $0.880\text{ \AA}$ , CN=6;  $1.052\text{ \AA}$ , CN=9). 从半径角度看,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  离子格位都有可能被  $\text{Tm}^{3+}$  取代, 而  $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{P}^{5+}$  离子格位不太可能被  $\text{Tm}^{3+}$  取代. 但是考虑到离子价态因素, 如果  $\text{Tm}^{3+}$  离子占据一个  $\text{Na}^+$  离子格位, 必将同时形成两个  $\text{Na}^+$  离子空位以平衡电荷. 尽管  $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Sr}^{2+}$  价态不同, 但是当

$\text{Tm}^{3+}$  离子占据个  $\text{Sr}^{2+}$  离子格位时,形成 2 个  $\text{Tm}^{3+}$  占据 2 个  $\text{Sr}^{2+}$  离子格位并形成一  $\text{Sr}^{2+}$  离子空位达到电荷平衡. 相比  $\text{Tm}^{3+}$  占据  $\text{Na}^+$  格位,  $\text{Tm}^{3+}$  占据  $\text{Sr}^{2+}$  带来较小的晶格缺陷能. 考虑到这一点,我们认为  $\text{Tm}^{3+}$  将优先占据  $\text{Sr}^{2+}$  离子格位而不是  $\text{Na}^+$ . 这一点可以从后续的光谱研究中确认,因为光谱显示只有一种  $\text{Tm}^{3+}$  格位,这就与  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  基质中有四种  $\text{Na}^+$  格位不相符,却与只有一种  $\text{Sr}^{2+}$  格位非常相符. 此外,  $\text{Tm}^{3+}$  进入  $\text{Sr}^{2+}$  的晶格位在其它的发光材料中有报道,如  $\text{Sr}_9\text{Mg}_{1.5}(\text{PO}_4)_7:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[28]</sup>,  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Tm}^{3+}$ <sup>[29]</sup> 等. 因此,我们认为大部分的掺杂  $\text{Tm}^{3+}$  进入了  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  基质中  $\text{Sr}^{2+}$  离子格位.

尽管  $\text{Tm}^{3+}$  离子与  $\text{Sr}^{2+}$  价态不同、半径有所差别,但是  $\text{Tm}^{3+}$  离子掺入  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  晶格仍然没有改变晶体结构,这一点可以通过 XRD 分析证明. 如图 1(b),样品的 XRD 谱图中,  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}$  在掺杂  $\text{Tm}^{3+}$  的浓度为  $x=0-0.16$  范围内与其单晶拟合数据的衍射峰相比几乎相同,表明了该系列样品没有明显杂质,纯度很高,  $\text{Tm}^{3+}$  成功掺入  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  基质中,对其晶体结构没有太大影响. 图 1(b) 右侧所示,在  $2\theta=19^\circ$  附近,  $\text{Tm}^{3+}$  的峰位随着掺杂浓度的提高不断向右偏移. 产生这一现象的原因可以解释为:由于  $\text{Tm}^{3+}$  的半径小于  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的不断增加将使晶胞发生收缩,根据布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ ,晶胞发生了收缩将使  $\theta$  角向右移动.

为了进一步证明  $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂没有改变晶体的结构,我们采用了 Rietveld 拟合法对材料  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的 XRD 进行全谱图的拟合,如图 2 所示. 精修结果为  $R_p=6.14\%$ 、 $R_{wp}=8.43\%$ ,可以看出精修完美收敛,各参数达到合理范围,表明了样品纯度很高且基本不含杂质相,  $\text{Tm}^{3+}$  成功进入晶格而不影响结构.

## 2.2 荧光性能研究

图 3(a) 左侧曲线为在波长 457 nm 发射光的监测下,  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的激发光谱,该光谱仅由一个在 359 nm 处的尖锐的激发峰组成,其对应的是  $\text{Tm}^{3+}$  离子从基态到激发态能级的跃迁,即  $4f \rightarrow 4f$  跃迁中的  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$  能级跃迁<sup>[30-34]</sup>. 图 3(a) 右侧曲线表示在 359 nm 波长光的激发下,产生处于蓝光区域 457 nm 处呈锯齿状的宽峰,该峰对应的是  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  能级跃迁<sup>[35-38]</sup>. 此外,材料在近紫外光的持续照射下具有较高的稳定性,图 3(b) 为材料在经过 0、1、2、3 h 359 nm 的光照射后的发光强度对比,可以发现发光强度非常稳性,经过三小时的照射不发生强度的衰减.

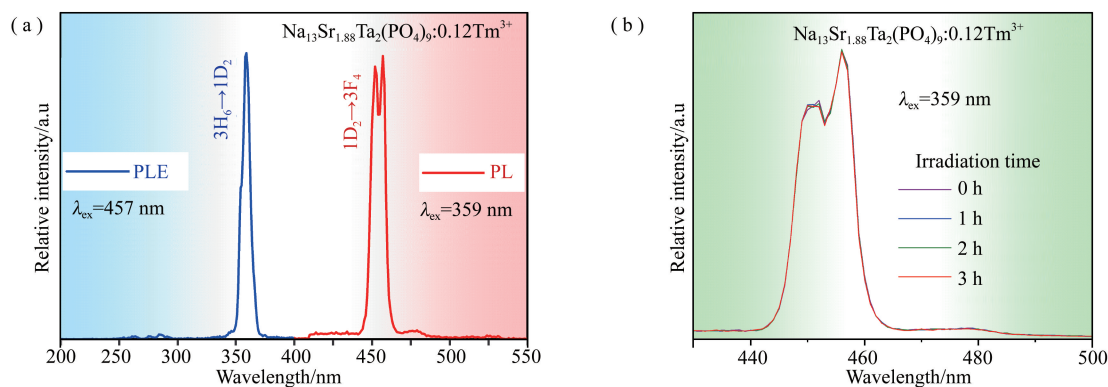


图 3 (a)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的激发(左)和发射(右)光谱图;(b)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  经过 0-3 h 照射后的光谱对比

将荧光光谱仪与光学积分球配件相结合,在同一激发条件下,采用参比法分别测定标准物质  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的荧光积分强度,对比两者之间的发射光( $\int L_S$ )积分强度和吸收光积分强度差( $\int E_R - \int E_S$ ),获得其荧光内量子效率  $\eta_{\text{QY}}$ ,可用公式

$$\eta_{\text{QY}} = \frac{\int L_S}{\int E_R - \int E_S} \quad (1)$$

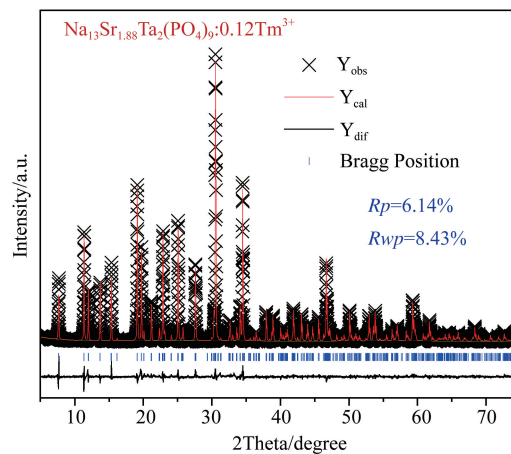


图 2  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的 Rietveld 拟合谱图

经过计算,材料  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  在 359 nm 光的激发下绝对量子产率为 56%,如图 4(a).

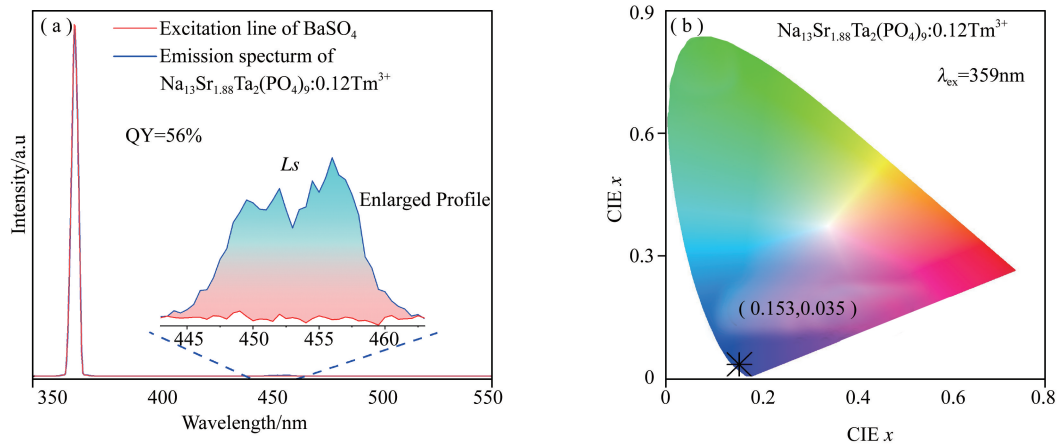


图 4 (a)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的发光内量子产率;(b)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.06-0.16$ ) 的 CIE 色度坐标

色彩坐标是评价荧光粉性能的重要因素之一,可根据发射光谱和 1931 年国际色坐标组织委员会颁布的标准色坐标计算出材料的色坐标值.如图 4(b)表示,荧光粉  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  在 359 nm 的激发下的由发射光谱计算出的 CIE1931 色度坐标,坐标值为(0.153,0.035),对应于蓝色区域.  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  由于只有一个单峰发射,蓝光色纯度非常高,而且该发射峰半峰宽仅为 10 nm 左右,在蓝色发光材料中处于较低水平<sup>[39,40]</sup>,说明该材料作为蓝色荧光粉在 LED 背光照明领域有一定的应用潜力.

图 5(a)表示的是  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.06,0.08,0.10,0.12,0.14,0.16$ ) 这一系列样品在 359 nm 的激发下的发射光谱,并在右上角的小插图中展示了发射强度随  $\text{Tm}^{3+}$  浓度变化的趋势.从图中可以看出随着  $\text{Tm}^{3+}$  浓度的改变,发射光谱的峰位和峰型无明显变化,只有发射强度不断改变.随着  $\text{Tm}^{3+}$  浓度从 0.06 开始增加,发射强度不断增强,当掺杂浓度  $x=0.12$  时达到最大值,随后因浓度猝灭效应的发生发射强度有所降低.

浓度猝灭现象的发生表明了被激发的  $\text{Tm}^{3+}$  离子能量存在非辐射耗散过程.在较高浓度下,由于  $\text{Tm}^{3+}$  离子间的能量传递大大增加,使得激发态能量有更大的概率被晶格中的猝灭中心俘获,发生非辐射跃迁损失有效能量.根据文献报道<sup>[41]</sup>,能量传递机制包括交换相互作用和电多极相互作用这两大类,电多极相互作用发生能量传递的距离为几纳米,而交换相互作用发生能量传递的有效距离只有 0.5 nm 左右.采用 Blasse 公式(2)<sup>[42]</sup>可以将能量传递的临界距离( $R_c$ )与浓度猝灭之间联系起来,即

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi x_c Z} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

其中  $V$  为单位晶胞体积, $x_c$  为活化剂离子的猝灭浓度, $Z$  为单位晶胞中离子的数量.在  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  基质中, $V=1.626 \text{ nm}^3$ , $Z=4$ , $x_c=0.12$ <sup>[26]</sup>,带入公式(1)计算得出  $R_c$  为 1.8633 nm,远大于 0.5 nm,则引起浓度猝灭是因为电多极相互作用.

进一步地,根据 Dexter 关于无机磷的浓度猝灭理论可知, $\text{Tm}^{3+}$  离子的发射强度( $I$ )可以表示<sup>[43]</sup>

$$\frac{I}{x} = K [1 + \beta(x)^{\frac{\theta}{3}}]^{-1}, \quad (3)$$

其中  $x$  为活化剂的浓度,在相同的激发并且给定的晶体下  $K$  和  $\beta$  是常数, $\theta$  等于 6,8 或 10,分别表示偶极-偶极相互作用(d-d),偶极-四极相互作用(d-q),四极-四极相互作用(q-q).因  $\beta(x)^{\frac{\theta}{3}} \gg 1$ ,上式(3)转化为

$$\lg\left(\frac{I}{x}\right) = K - \frac{\theta}{3} \lg x (K = \lg k - \lg \beta). \quad (4)$$

如图 5(b),以  $\lg\left(\frac{I}{x}\right) - \lg(x)$  为坐标轴表示出浓度猝灭后的点的线性拟合,其中线性拟合方程的斜率

为-2.3079,所以可以计算出 $\theta$ 值等于6.9237,接近于6.这就说明了 $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉的浓度猝灭由偶极-偶极相互作用主导.

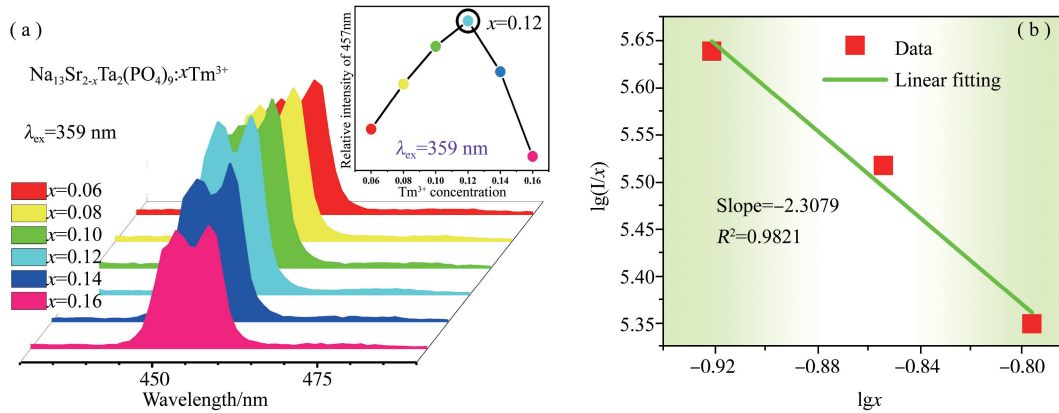


图5 (a)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.06-0.16$ )的发射光谱图;(b)  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.12, 0.14, 0.16$ )关于 $\lg(I/x)-\lg x$ 的线性拟合曲线

图6表示了 $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$ 这一系列蓝色荧光粉在359 nm的激发下457 nm处的荧光衰减曲线.该曲线是由双指数函数拟合<sup>[44]</sup>,方程为

$$I(t) = I(0) + A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (5)$$

其中 $I(0)$ 和 $I(t)$ 分别表示在0和 $t$ 时刻的发光强度, $A_1$ 和 $A_2$ 是拟合参数, $\tau_1$ 和 $\tau_2$ 是指数部分中拟合的快速和缓慢寿命(即衰变常数), $t$ 表示时间.然后由以下公式计算平均荧光寿命 $\tau_{ave}$

$$t = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2}. \quad (6)$$

图6给出了不同浓度下的平均荧光寿命,可以看出随着 $\text{Tm}^{3+}$ 离子浓度 $x$ 从0.06增加到0.16,荧光寿命从272  $\mu\text{s}$ 缓慢降低到260  $\mu\text{s}$ ,这是由于随着 $\text{Tm}^{3+}$ 浓度的增加, $\text{Tm}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 离子间距逐渐缩短、相互作用逐渐增强,使荧光寿命不断缩短.

对于大功率LED芯片,在长时间工作后温度常常达到150  $^{\circ}\text{C}$ 左右的高温,因此,要求荧光粉能够具有良好的热稳定性,以保持LED的发光效率和使用寿命.图7(a)表示了荧光粉 $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$ 在359 nm激发下从12.5-300  $^{\circ}\text{C}$ 的一系列发射光谱图,图7(b)为 $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉在359 nm的激发下,光致发光光谱随温度变化的二维映射.由于荧光粉的热猝灭效应,从图中可以看出,荧光粉的发射强度随温度的升高不断降低.在100  $^{\circ}\text{C}$ 和150  $^{\circ}\text{C}$ 时,相对发光强度分别保持在初始强度的64.2%和54.3%左右.

为了更进一步研究荧光粉的热猝灭机理,我们采用Arrhenius公式(6)拟合 $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉的热猝灭活化能( $E_a$ )<sup>[45]</sup>

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + c \times \exp(E_a/KT)}, \quad (6)$$

$I(0)$ 表示在12.5  $^{\circ}\text{C}$ 下的初始强度, $I(T)$ 表示不同设定温度( $T$ )下的强度, $c$ 和 $k$ 是常数( $k$ 是玻尔兹曼常数= $8.62 \times 10^{-5}$  eV/K).如图8给出了 $\ln\left(\frac{I(0)}{I} - 1\right) - \frac{1}{KT}$ 关系的拟合直线图,计算出斜率为0.2503,则该荧光粉的热猝灭活化能 $E_a=0.2503$  eV.

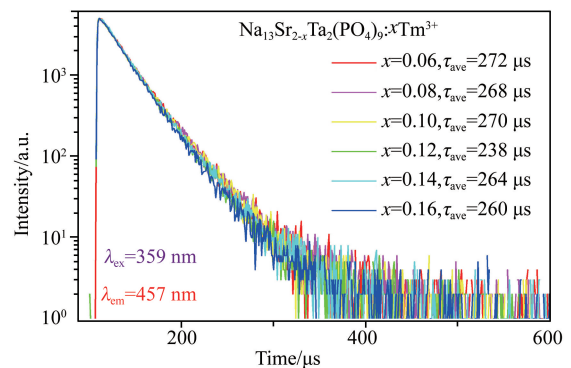


图6  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.06-0.16$ )的衰减曲线

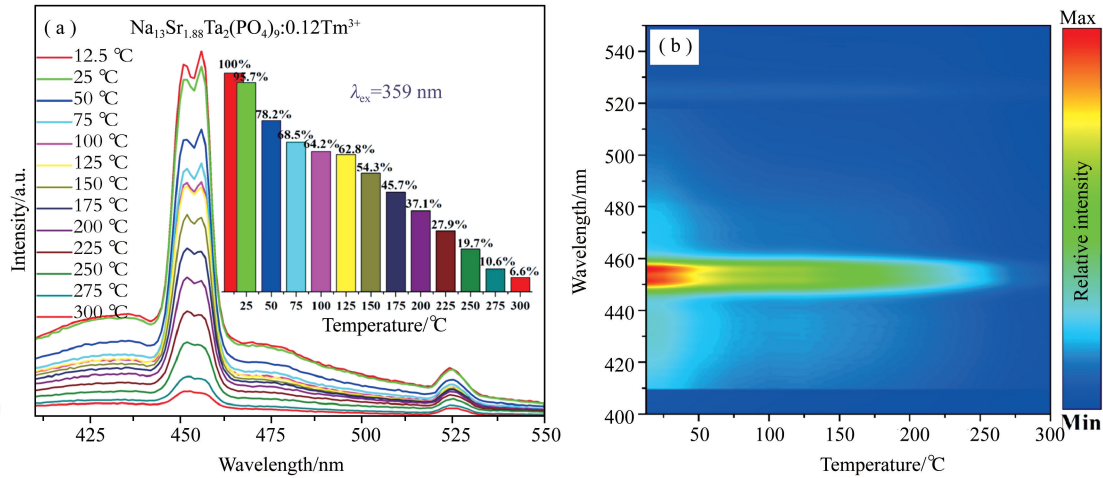


图 7 (a) 为 12.5-300 °C 时  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的发射光谱, (b) 为  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  发光光谱随温度变化的二维等值线图

### 3 总结

本文采用高温固相法制备出一系列  $\text{Tm}^{3+}$  激活荧光粉  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  ( $x=0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16$ ), 采用 XRD 研究了其晶体结构. 结果表明, 所制备的荧光粉都为纯相, 并且  $\text{Tm}^{3+}$  离子成功掺入晶格  $\text{Sr}^{2+}$  离子格位而并没有改变晶体的结构. 所制备荧光粉可被 359 nm 的近紫外光激发, 发生  $\text{Tm}^{3+}:^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$  能级跃迁, 然后产生 457 nm 附近锯齿状的宽发射峰, 对应于  $\text{Tm}^{3+}:^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  跃迁.  $\text{Tm}^{3+}$  离子的最佳掺杂浓度为 12%, 超过此浓度将发生浓度猝灭效应, 主导机制为偶极-偶极相互作用. 变温荧光光谱研究表明 (12.5-300 °C), 在 150 °C 时, 相对发光强度保持在初始强度的 54.3%. CIE 计算表明,  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:0.12\text{Tm}^{3+}$  的色坐标为 (0.153, 0.035), 对应蓝光区域. 因此, 我们认为该材料作为蓝色荧光粉在 LED 照明领域有一定的应用潜力.

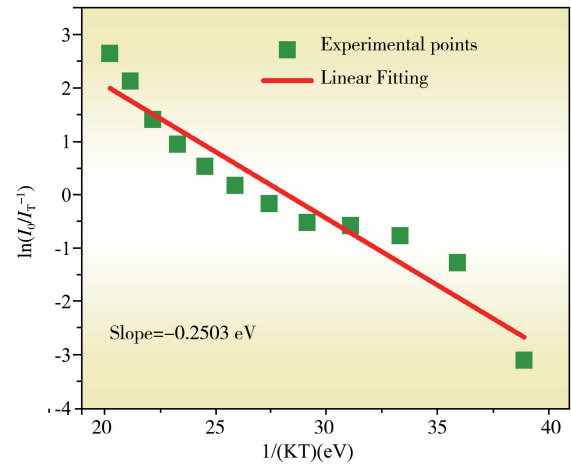


图 8 表达  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{2-x}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  系列荧光粉的热猝灭活化能的线性拟合曲线

### 参 考 文 献

- [1] Kim J S, Jeon P E, Choi J C, et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  phosphor [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(15): 2931-2933.
- [2] Huang X Y. Homogeneous core-shell structure stabilizes  $\text{Mn}^{4+}$ -doped fluoride red phosphors for high-performance warm-white LEDs [J]. Sci Chin Mater, 2019, 62(12): 1934-1935.
- [3] Wu W J, Chao K F, Liu W Q, et al. Enhanced orange emission by doping  $\text{CeB}_6$  in  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$  phosphor for application in white LEDs [J]. J Rare Earths, 2018, 36: 1250-1255.
- [4] Zhang D W, Zhou W, Xia Z G, et al. Morphology-controlled synthesis of red-emitting  $\text{CdTe}@\text{SrSO}_4$  composites phosphors for white LEDs [J]. Mater Res Bull, 2020, 121: 110639.
- [5] Huang X Y. High-throughput DFT screening enables the discovery of a super-broadband white-emitting phosphor for high-CRI white LEDs [J]. Sci China Mater, 2020, 63(2): 325-326.
- [6] Du H H, Zhou W, Niu J L, et al. Energy transfer and tunable photoluminescence of  $\text{Sr}_6\text{Gd}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphors for near UV white LEDs [J]. J Mater Sci Mater Electron, 2019, 30: 18575-18583.
- [7] Jiao M M, Lv W Z, Lu W, et al. Optical properties and energy transfer of a novel  $\text{K SrSc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$  phosphor for white-light emitting diodes [J]. Dalton Trans, 2015, 44: 4080-4087.
- [8] Komuro N, Mikami M, Shimomura Y, et al. Synthesis, structure and optical properties of cerium-doped calcium barium phosphate—a novel

- blue-green phosphor for solid-state lighting[J]. *J Mater Chem C*, 2015, 3:204-210.
- [14] Xue Y L, Zhao D, Zhang S R, et al. A new disordered langbeinite-type compound,  $K_2 Tb_{1.5} Ta_{0.5} P_3 O_{12}$ , and  $Eu^{3+}$ -doped multicolour light-emitting properties[J]. *Acta Cryst C*, 2019, 75:213-220.
- [10] 朱昭捷, 涂朝阳, 李坚富, 等. 激光晶体  $Tm^{3+}/Yb^{3+}:GdAl_3(BO_3)_4$  的生长和光谱性能研究[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(3):321-423.
- [11] 胡皓阳, 万云涛, 胡建旭, 等.  $Tm^{3+}$  掺杂  $CdWO_4$  单晶的发光特性[J]. *发光学报*, 2012, 33(4):378-382.
- [12] Riedener T, Güdel H U, Valley G C, et al. Infrared to visible upconversion in  $Cs_3 Yb_2 Cl_9:Tm^{3+}$ [J]. *J Lumin*, 1995, 63:327-337.
- [13] Núñez L, Tocho J O, Sanz-García J A, et al. Optical absorption and luminescence of  $Tm^{3+}$ -doped  $LiNbO_3$  and  $LiNbO_3(MgO)$  crystals[J]. *J Lumin*, 1993, 55:253-263.
- [14] Wei Y P, Tu C Y, Jia G H, et al. Spectroscopic properties of  $Tm^{3+}$ -doped  $Ba_3 Gd_2(BO_3)_4$  crystal[J]. *Solid State Commun*, 2006, 140:230-235.
- [15] Patra A, Ghosh P, Chowdhury P S, et al. Red to Blue Tunable Upconversion in  $Tm^{3+}$ -Doped  $ZrO_2$  Nanocrystals[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109:10142-10146.
- [16] Xing H Y, Bu W B, Ren Q G, et al. A  $NaYbF_4:Tm^{3+}$  nanoprobe for CT and NIR-to-NIR fluorescent bimodal imaging[J]. *Biomaterials*, 2012, 33:5384-5393.
- [17] Moncorgk R, Garnier N, Kerbrat P H, et al. Spectroscopic investigation and two-micron laser performance of  $Tm^{3+}:CaYA_4$  single crystals[J]. *Opt Commun*, 1997, 141:29-34.
- [18] Liao J S, Qiu B, Wen H R, et al. Synthesis process and luminescence properties of  $Tm^{3+}$  in  $AWO_4$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) blue phosphors[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 487:758-762.
- [19] Qin C X, Huang Y L, Shi L, et al. Thermal stability of luminescence of  $NaCaPO_4:Eu^{2+}$  phosphor for white-light-emitting diodes[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2009, 42:185105.
- [20] Tang Y S, Hu S F, Lin C C, et al. Thermally stable luminescence of  $KSrPO_4:Eu^{2+}$  phosphor for white light UV light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90:151108.
- [21] Song E H, Zhao W R, Zhou G X, et al. Luminescence properties of red phosphors  $Ca_{10}Li(PO_4)_7:Eu^{3+}$ [J]. *J Rare Earths*, 2011, 29(5):440-443.
- [22] Jamalaih B C, Jo M, Jiang Z H, et al. Luminescence, energy transfer and color perception studies of  $Na_3Gd(PO_4)_2:Dy^{3+}:Tm^{3+}$  phosphors[J]. *Opt Mater*, 2014, 36(10):1688-1693.
- [23] 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, 481:632-638.
- [24] Li Y N, Zhao D, Shi L Y, et al. Enhanced luminescence of a new red phosphor  $Na_{13}Sr_2Ta_2(PO_4)_9:Eu^{3+}$  by co-doping charge compensators  $Li^+/Na^+/K^+$ [J]. *J Lumin*, 2020, 220:116976.
- [25] Khidhirbrahmendra V, Johny Basha S, Avinash M, et al. Investigations of  $VO^{2+}$  doped  $SrZn_2(PO_4)_2$  nanophosphors by solution combustion synthesis[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 787:276-283.
- [26] Zhao J, Zhao D, Xue Y L, et al. Novel tantalum phosphate  $Na_{13}Sr_2Ta_2(PO_4)_9$ : synthesis, crystal structure, DFT calculations and  $Dy^{3+}$ -activated fluorescence performance[J]. *Acta Crystallogr Sec C-Cryst Struct Commun*, 2018, 74:1045-1052.
- [27] Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr Sec A*, 1976, 32:751-767.
- [28] Wang C, Jiang J, Xin S G, et al. Color-tunable luminescence and energy transfer properties of  $Dy^{3+}/Tm^{3+}$  co-doped  $Sr_9Mg_{1.5}(PO_4)_7$  phosphor for light-emitting diodes[J]. *J Lumin*, 2019, 214:116521.
- [29] Qi Y, Zhang J S, Yu H Q, et al. Long persistent and photostimulated luminescence properties of  $Sr_2Al_2SiO_7:Eu^{2+}/Tm^{3+}$  phosphors[J]. *J Rare Earths*, 2016, 34(1):1-5.
- [30] 王永锐, 耿秀娟, 解吉星, 等.  $Dy^{3+}, Tm^{3+}$  掺杂的  $NaGd(MoO_4)_2$  白色荧光粉的制备与发光性能的研究[J]. *光电子·激光*, 2019, 30(10):1043-1049.
- [31] Wang J Y, Wang J B, Duan P. Luminescence and energy transfer of  $Tm^{3+}$  or/and  $Dy^{3+}$  co-doped in  $Sr_3Y(PO_4)_3$  phosphors with UV excitation for WLEDs[J]. *J Lumin*, 2014, 145:1-5.
- [32] Li J L, Deng C Y, Cui R R. Photoluminescence properties of  $CaBi_2Ta_2O_9:RE^{3+}$  ( $RE = Sm, Tb, and Tm$ ) phosphors[J]. *Opt Commun*, 2014, 326:6-9.
- [33] Deng B, Chen J, Zhou C S, et al. Blue-emitting  $Tm^{3+}$ -doped  $Ca_9NaGd_{2/3}(PO_4)_7$  phosphor with excellent thermal stability[J]. *Optik*, 2019, 202:163658.
- [34] Li J G, Yan H F, Yan F M. A Novel high color purity blue-emitting phosphor:  $CaBi_2B_2O_7:Tm^{3+}$ [J]. *Mater Sci Eng R Rep B*, 2016, 209:

- 56-59.
- [35] Han B, Zhang J, Li P J, et al.  $\text{KBaBP}_2\text{O}_8:\text{Tm}^{3+}$ : a Novel Blue Emitting Phosphor with High Color Purity[J]. JETP Lett, 2014, 99(10): 561-564.
- [36] 郑金乐, 武秀兰, 任强, 等. 颜色可调  $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  荧光粉的发光性能及能量传递[J]. 无机化学报, 2019, 35(12): 2226-2232.
- [37] Gao S F, Xu S, Wang Y Q, et al. Spectral characteristics and white emission of  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}-\text{BaLaGa}_3\text{O}_7$  phosphors[J]. J Lumin, 2016, 178: 282-287.
- [38] Raju S R G, Park J Y, Jung H C, et al. Blue and green emissions with high color purity from nanocrystalline  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}:\text{Ln}(\text{Ln}=\text{Tm}$  or Er) phosphors[J]. J Alloys Compd, 2011, 509: 7537-7542.
- [39] Duke A C, Hariyani S, Brgoch J.  $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ -A high symmetry, narrow-emitting blue phosphor for wide-gamut white lighting[J]. Chem Mater, 2018, 30: 2668-72675.
- [40] Liao H, Zhao M, Molochev M S, et al. Learning from a mineral structure toward an ultra-narrow-band blue-emitting silicate phosphor  $\text{RbNa}_3(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$  [J]. Angew Chem, 2018, 130: 11728-11731.
- [41] 高世杰, 王华, 张珊珊, 等.  $\text{Na}_2\text{Ca}_{2.92}\text{Si}_6\text{O}_{16}:0.08\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的制备及其发光特性研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2019, 51(4): 21-25.
- [42] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. Appl Phys Lett, 1968, 28A(6): 444-445.
- [43] Dexter D L, Schulman J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors[J]. J Chem Phys, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [44] Zhao J, Huang S X, Zhao D, et al. Synthesis And luminescence of a new yellowish phosphor  $\text{PbGd}_{1-x}\text{B}_7\text{O}_{13}:x\text{Dy}^{3+}$  [J]. Optik, 2018, 161: 342-347.
- [45] Bhushan S, Chukichev M V. Temperature dependent studies of cathodoluminescence of green band of ZnO crystals[J]. J Mater Sci Lett, 1988, 7: 319-321.

## Synthesis and Properties of A New Blue Phosphor $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:\text{Tm}^{3+}$

ZHAO Dan<sup>1,2</sup> ZHAO Dan-dan<sup>1</sup> XUE Ya-li<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** A new type of blue phosphor  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  was synthesized via high-temperature solid state reaction method. The purity and crystal structure were determined via X-Ray diffraction (XRD) method. By monitoring 457 nm emission, a sharp exciting peak could be observed at 359 nm due to the  $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$ . Under 359 nm excitation, a blue emitting band centered at 457 nm was observed due to the  $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  transition. The optimized concentration of  $\text{Tm}^{3+}$  is 12%, and the concentration quenching effect is mainly caused by Dipole-Dipole interactions. Under 150 °C temperature, the emission of  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Tm}_{0.12}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  retains 54.3% intensity that of 12.5 °C. The CIE coordinates of  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_{1.88}\text{Tm}_{0.12}\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9$  was measure to be(0.153, 0.035), falling in the blue region. We think phosphor  $\text{Na}_{13}\text{Sr}_2\text{Ta}_2(\text{PO}_4)_9:x\text{Tm}^{3+}$  has potential application and further development prospects.

**Key words** high-temperature reaction method; blue phosphor; photoluminescence