

文章编号 1672-6634(2021)04-0037-06

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2021.04.006

水热合成 $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ce-Tb}, \text{Ce-Dy}$) 荧光材料

叶 瑞, 杨 骏

(西南大学 化学化工学院, 重庆 北碚 400715)

摘 要 采用水热合成法在没有添加剂的情况下成功合成了 $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ce-Tb}, \text{Ce-Dy}$) 下转换荧光粉。采用 X 射线衍射(XRD)表征了样品的晶体结构,用扫描电子显微镜(SEM)表征了样品的形貌特征,获得了形态不规则的纳米级 Sr_2LaF_7 晶体。为进一步研究其下转换发光,采用傅里叶 F-7000 分光光度计得到样品的发射光谱和激发光谱。用光谱详细地证明了 Sr_2LaF_7 中 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$ 之间的能量转移。找到了 Ce^{3+} 的最佳浓度,调节了 Tb^{3+} 掺杂的浓度,因为能量转移的作用,得到的发光颜色发生了由蓝到绿的变化。综上所述,获得了不同发射颜色的发光材料,这些材料有望在未来的固态发光显示领域得到应用。

关键词 $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉;水热法;多色发光;能量转移

中图分类号 O644.1

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Hydrothermal Synthesis of $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ce-Tb}, \text{Ce-Dy}$) Phosphor

YE Rui, YANG Jun

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

Abstract $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ce-Tb}, \text{Ce-Dy}$) down conversion phosphors were successfully synthesized by hydrothermal synthesis without additives. X-ray diffraction(XRD) was used to characterize the crystal structure of the samples, and the scanning electron microscope(SEM) was used to characterize the morphological characteristics of the samples. In order to further study its down-conversion luminescence, Fourier F-7000 spectrophotometer was used to obtain the emission spectrum and excitation spectrum of the samples. The energy transfer between $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Ce}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$ in Sr_2LaF_7 are proved in detail by the spectra. The optimal concentration of Ce^{3+} was found and the concentration of Tb^{3+} doping was adjusted. Due to the effect of energy transfer, the luminous color obtained changed from blue to green. To sum up, we have obtained luminescent materials with different emission colors, which are expected to be used in the future solid-state luminescent display field.

Key words $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ phosphors; hydrothermal synthesis; multicolor; energy transfer

收稿日期:2019-11-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51302229)资助

通讯作者:杨骏,男,汉族,博士,教授,研究方向:稀土发光材料, E-mail: jyang@swu.edu.cn.

0 引言

稀土发光材料因其优异的发光性能,在照明、显示、生物成像、药物缓释等领域得到了广泛的应用^[1-4]。一般来说,我们采用长波长 980 nm 和短波长 254 nm, 365 nm 的激发波长进行激发都可以得到发射波长在 300-700 nm 的可见光^[5-7]。采用高能量的短波长紫外光激发得到的低能量的长波长的可见光的过程我们称为下转换过程。 Ce^{3+} ; Tb^{3+} ; Eu^{3+} ; Dy^{3+} ; Yb^{3+} ; Ho^{3+} ; Er^{3+} ; Tm^{3+} 等稀土离子都可以用作基质中上、下转换过程的发光离子^[8,9]。其中 Ce^{3+} 是一种常见的蓝光激活离子,其独特的 5d-4f 跃迁和宽的发射峰形可以与 Tb^{3+} 的 4f 能级重叠,非常适合扮演中间传递者的角色进一步敏化 Tb^{3+} (绿光); Eu^{3+} (红光); Dy^{3+} (蓝光、白光) 的荧光发光^[10,11]。 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 这三种发光中心离子共同掺杂后,不仅可以起到敏化中心离子的作用还可以得到不同的发射颜色,从而调节光和颜色。

有了发光的离子,还必不可少的就是中心离子的载体基质。目前研究较为广泛的基质材料有钨酸盐,钼酸盐、硼酸盐、正磷酸盐、氧化物、氟化物等^[12]。一般来说,想要得到高效的荧光粉,基质材料的选择也非常重要,氟化物基质研究广泛是因为它具有具有声子能量低、荧光寿命长、化学稳定性高等特性,可作为一种优良的发光基质^[13,14]。稀土掺杂到氟化物衬底的发光材料报道有很多,比如 Sr_2ScF_7 ^[15], $NaScF_4$ ^[16], $BaYF_5$ ^[17], 等。随着 MF_2 ($M=Ca, Mg, Ba, Sr$)、 LnF_3 ($Ln=La, Ga, Y, Sc$) 等这些相对简单的氟化物的深入研究,促使我们进一步报道了较为复杂的碱土金属和稀土金属复合的氟化物,如 $BaGdF_5$ ^[18]、 Ba_2LaF_7 ^[19]、 $NaYF_4$ ^[20] 等。 Sr_2LaF_7 是很好的上转换基质材料, Mao 课题组在油酸作为络合剂的条件下,采用溶剂热法获得了粒径极小、接近单分散的 Sr_2LaF_7 上转换发光材料^[21]; Mei 课题组采用水热法制备了 Sr_2LaF_7 上转换发光材料,并考察了不同 pH 值和添加剂对固定掺杂量为 10% Yb, 1% Er 的固定材料上转换发光性能的影响^[22]。文献中,还没有关于 Sr_2LaF_7 基质材料中 Ce-Tb 和 Ce-Dy 共掺杂的报道。本着想要丰富 Sr_2LaF_7 基质材料的发光,进一步研究了上转换发光中心离子掺杂 Sr_2LaF_7 荧光粉的发光性能。

本文在不添加添加剂的情况下,通过简单的水热法合成了 $Sr_2LaF_7:RE^{3+}$ ($RE=Ce, Tb, Dy, Ce-Tb, Ce-Dy$) 荧光粉。控制条件不同得到了不同形貌的样品。所得的荧光粉具有良好的发光性能。例如蓝-紫色 (Ce)、蓝色 (Dy、Ce-Dy)、绿色 (Tb、Ce-Tb)。深入研究了制备得到的荧光粉 Ce-Tb 之间的能量是如何传递的,不同掺杂离子的发光性能和颜色可调性。综上所述,掺杂稀土离子后的 Sr_2LaF_7 包容性强,多种稀土离子都可以进行掺入,在单个基质中可以有多种颜色的发光,性能稳定,发光也很好。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验试剂:实验中使用的试剂分别来自三个公司,广利高新技术材料有限公司的稀土氧化物,阿拉丁公司生产的硝酸铈,以上药品的纯度都是 99.99%。还有 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, PVP, EDTA-2Na 这三种药品都来自阿拉丁公司,且都是分析纯,实验中用到的最后三种药品 NH_4F , $NH_3 \cdot H_2O$, 柠檬酸纯度也都是分析纯且都是来源于重庆的川东化工有限公司。

1.2 实验仪器

使用仪器:在实验中用到的仪器有电子天平 (TE124S), 离心机 (TDL-5C), 电热鼓风干燥箱 (DHG-9245A), 磁力加热搅拌器 (HJ-6) 等这四种仪器。这四种仪器的厂家分别是在北京的赛多利斯科学仪器有限公司, 在上海的非恰尔分析仪器有限公司, 在上海的齐欣科学仪器有限公司, 在金坛市的易晨仪器制造有限公司。

1.3 $Sr_2LaF_7:8\% Ce^{3+}, 7\% Tb^{3+}$ 荧光粉的合成

采用水热法制备了一系列 $Sr_2LaF_7:RE^{3+}$ ($RE=Ce, Tb, Eu, Dy, Ce-Tb, Ce-Dy,$) 荧光材料。采用 $Sr_2LaF_7:8\% Ce^{3+}, 7\% Tb^{3+}$ 的合成过程作为例子, 2 mmol $SrCl_2$ 、0.85 mmol $LaCl_3$ 、0.08 mmol $CeCl_3$ 、0.07 mmol $TbCl_3$ 加入有去离子水的烧杯中, 预先加入搅拌子, 阳离子加入后, 磁力搅拌到完全混合。随后, 将 6 mmol NH_4F 边搅拌边加入到溶液中, 观察形成了白色胶体。确保混合均匀, 继续搅拌, 时间为 20 min, 完成后把混合溶液转移, 倒入反应容器里面, 放入不锈钢高压釜中拧紧, 放入烘箱中, 反应温度为 180 °C, 反应 24

h, 自然冷却至室温。取出反应釜后, 为了分离固体样品和里面的杂质, 就会进行离心再洗涤(去离子水和乙醇多次洗涤)干燥($60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h), 得到粉末。最后把粉末样装到干燥的离心管里面, 密封后等待测试。与此同时, 除原料不同外, 其他 $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{RE}^{3+}$ 荧光粉的制备过程与此相似。

对于有添加剂参与的荧光粉的合成, 只需要在加入阳离子之前, 称量一定量的添加剂, 加入装有 20 mL 蒸馏水的 50 mL 烧杯中, 加入磁力搅拌子, 磁力搅拌至完全溶解后, 方可按照上述相同步骤继续操作。

1.4 性质表征

北京的普析通用仪器公司的(MSALXD₃) 衍射仪测试粉末的 X 射线衍射(XRD), 这个仪器采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15406\text{ nm}$), 测试样品时扫描的速度是 8° min^{-1} , 2θ 角度扫描的范围为 10° 到 80° , 其加速电压和发射电流分别为 36 kv 和 20 mA。用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日立, S-4800)拍摄了不同样品的表面形貌。在氙灯光源的照射下完成发光性能的测试, 这个仪器的名称叫做日立(Hitachi F-7000)荧光光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 物相与形貌

图 1 中, 改变氟化铵的比例, 得到了不同 La:F 比例下的 XRD 物相结构。当氟比例为 1:3 时, 可以观察到(002)、(110)、(111)(300)(113)等特征晶面的峰, 通过对比标准卡片, 发现这是纯相 LaF_3 的特征峰, 除此之外, 还观察到(111)面的特征峰, 对应于 Sr_2LaF_7 的特征晶面, 由此得出, 当比例为 1:3 时, 得到的样品并非纯相。继续增加氟化铵的量, 我们可以观察到(002)、(110)、(111)(300)(113)等特征晶面的峰对应于 LaF_3 逐渐消失, 而 Sr_2LaF_7 的特征晶面逐渐显现出来。在氟比例大于 1:6 时, 得到的衍射图样与标准卡片 JCPDS 53-0774 的特征衍射峰, 峰位置完全对应, 由此得到了纯相的 Sr_2LaF_7 。

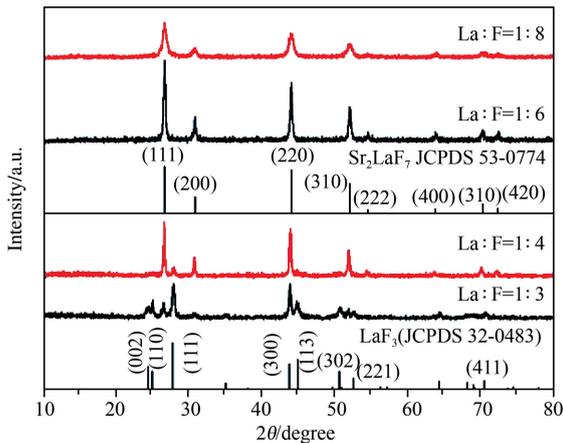


图 1 不同 F 比例下 Sr_2LaF_7 基质的 XRD 图谱

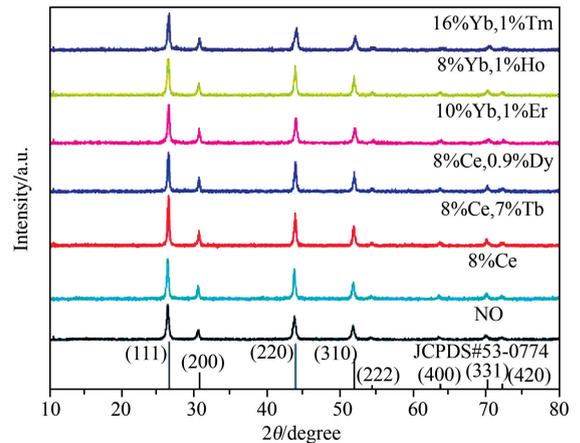


图 2 不同掺杂离子的 Sr_2LaF_7 宿主的 XRD 衍射图

如图 2 所示。通过对 $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ce-Tb}, \text{Ce-Dy}, \text{Yb-Er}, \text{Yb-Ho}, \text{Yb-Tm}$) 样品的 XRD 分析与 Sr_2LaF_7 基质的纯相结构进行了比较, 结果表明掺杂离子没有改变基质的晶体结构, 被很好的掺杂进入到基质晶格中。此外, 制备的样品的 XRD 衍射峰尖锐, 半峰宽也比较窄, 这表明得到的样品的结晶性好。荧光粉中结晶性能优异的材料对荧光粉的发光强度有着促进作用。

采用不同的添加剂(EDTA-2Na、CIT、PVP)对其形貌进行调整, 以获得不同的形貌结构。 Sr_2LaF_7 晶体的 XRD 结构表征和 SEM 形貌的图像如图 3 所示。如图 3(a)所示, 所有的发射峰都和纯单斜相的 Sr_2LaF_7 (JCPDS NO.53-0774) 是匹配的, 没有检测到任何其他相的衍射峰, 说明采用添加剂进行辅助合成不会改变物相结构。进一步的对比得出, 采用从 EDTA-2Na 到 PVP 不同表面活性剂制备的 Sr_2LaF_7 晶体的衍射峰逐渐变得更窄更尖锐, 我们知道粒径小的颗粒会导致 XRD 衍射峰的宽化, 由此表明实验得到的产物尺寸可能在增大。结合图 3 所示的形貌信息, 表面活性剂对纳米颗粒的尺寸和形状产生了很大的影响, 可以得出结论: 当表面活性剂从 EDTA-2Na 变为 PVP 时, 纳米颗粒的结晶度增加了。如图 3(b)所示, 采用 EDTA-2Na 作为添加剂得到了不同尺寸的片状试样。图 3(c)大致可以看做粒径为 10 nm 的圆形颗粒, 它的形状还是比较规则。但是在图 3(d)中, 试样颗粒增大, 形状就变得不规则了, 大小不均匀。粒径增大到 100-200 nm。通过不同的添加剂制备出了不同形貌的样品, 其粒径的大小与 XRD 的变化相对应。这一现象的原因如下: 一

方面, Cit^{3-} 和 EDTA^{2-} 被视为优良的螯合剂,可以降低成核速度并且可以进一步聚合纳米颗粒;另一方面,不同的表面活性剂有着不同的配位方式,和特异性的分子也有一定的互补性,会选择性地吸附在 Sr_2LaF_7 的某些晶体面上,直接影响了晶体的各向异性生长,这必然会导致纳米/微晶体形态和尺寸的不同。

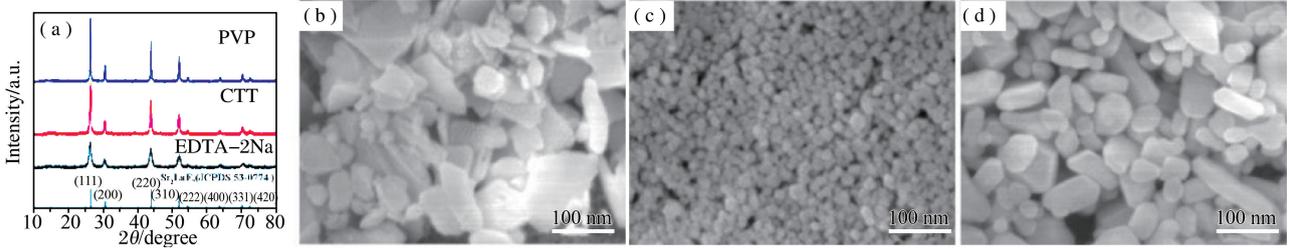


图3 不同添加剂制备的 Sr_2LaF_7 (a) XRD 图样和 SEM 图像; (b) EDTA-2Na; (c) CIT; (d)PVP

2.2 下转换发光以及能量传递

图 4(a)将 Ce^{3+} 的激发光谱与发射光谱展示在同一坐标系中。通过测试找到了 Ce^{3+} 的最佳激发波长为 253 nm,在此条件下激发得到位于 365 nm 的 Ce^{3+} 的 4d-5f 宽带发射。图 4(b)在同一个坐标系中展示了 Tb^{3+} 的发光光谱。当激发波长为 218 nm 时,可以观察到 Tb^{3+} 单独掺杂的时候在 381 nm、415 nm 和 441 nm 处的发射,这对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4$) 跃迁。图中位于 490 nm、546 nm、585 nm、625 nm 处的四个主要发射峰,对应 Tb^{3+} 的四个主要 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 能级跃迁。当监测波长为 546 nm 时,218 nm 处的强吸收峰以及 300-400 nm 处的一系列弱吸收峰分别归因于 Tb^{3+} 的 $4f_8 \rightarrow 4f_7 5d$ 自旋跃迁和 Tb^{3+} 的 f-f 禁阻跃迁。

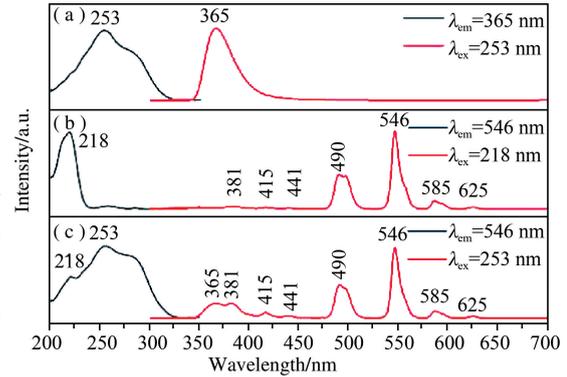


图4 $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:8\% \text{Ce}^{3+}$ (a); $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:7\% \text{Tb}^{3+}$ (b); $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:8\% \text{Ce}^{3+}, 7\% \text{Tb}^{3+}$ (c) 的激发和发射光谱

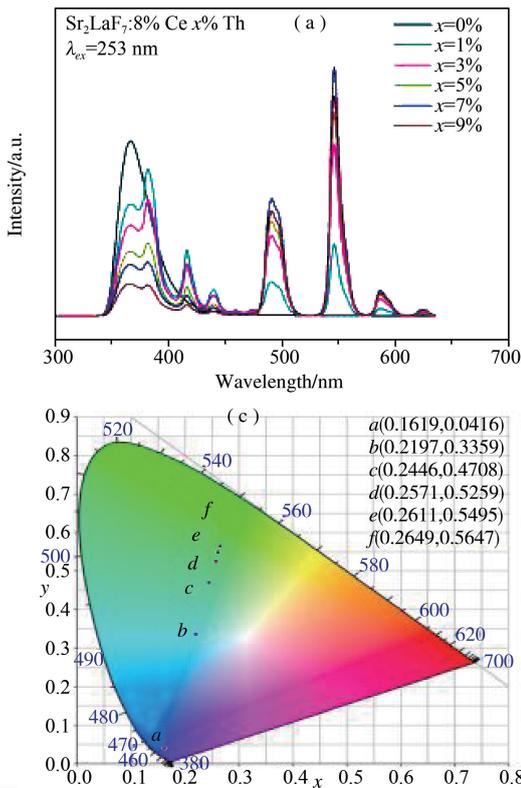


图5 (a) $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:8\% \text{Ce}^{3+}, x\% \text{Tb}^{3+}$ 的 PL 谱 ($x=0, 1, 3, 5, 7, 9$); (b) $\text{Ce}^{3+} 4f-5d$ 跃迁和 $\text{Tb}^{3+} 5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁的相对发射强度以及 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 能量转移效率与 Tb^{3+} 浓度的关系; (c) $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:8\% \text{Ce}^{3+}, x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=0, 1, 3, 5, 7, 9$) 样品的 CIE 坐标; (d) I_{50}/I_5 对 Ce^{3+} 离子浓度 $C^{6/3}$ 、 $C^{8/3}$ 和 $C^{10/3}$ 的依赖性

图 4(c)是共同掺杂 8% Ce³⁺ 和 7% Tb³⁺ 的发光谱图,当使用 Tb³⁺ 特征发射峰波长 546 nm 监测时,Ce³⁺ 的吸收光谱和 Tb³⁺ 的特征吸收峰分别在 253 nm 和 218 nm,如此证明了可能会有 Ce³⁺,Tb³⁺ 的能量转移。激发波长采用 253 nm 时,由图可以看到 Tb³⁺ 的主要发射峰这进一步验证了 Ce³⁺,Tb³⁺ 之间的能量转移。通过 Ce³⁺ 到 Tb³⁺ 的能量转换,可以实现从蓝光到绿光的可调发光。

如图 5(a)所示,在 253 nm 激发下制备得到的一个浓度梯度的多个样品的发射光谱图。改变 $x\%$ Tb³⁺ ($x=0,1,3,5,7,9$) 的浓度。伴随着 Tb³⁺ 掺杂浓度的不断增加,Ce³⁺ 的发射峰值强度不断降低,而 Tb³⁺ 的主要发射峰的强度逐渐增加,由此合理推测它们之间存在能量转换。继续保持 Ce³⁺ 的浓度不变,Tb³⁺ 浓度在 7% 时,观察到发射峰的强度此时是最大值。在这个时候,Tb³⁺ 的浓度如果进一步增加,发射强度就会开始降低,其中的原因是 Tb³⁺ 浓度经过最佳之后,会有一个猝灭。Ce³⁺ 和 Tb³⁺ 相对的发射强度以及 Ce³⁺ 与 Tb³⁺ 能量传递效率的变化如图 5(b)所示,Ce³⁺ 到 Tb³⁺ 存在能量传递(ET)它们的效率计算公式^[23]

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

上述公式得出的数值表示 Ce³⁺ 与 Tb³⁺ 能量转移的效率大小。在公式中 I_{s0} 和 I_s 分别对应掺杂了 Tb³⁺ 和不掺杂 Tb³⁺ 时 Ce³⁺ 发射强度的大小。当 Tb³⁺ 掺杂的浓度百分比为 0%、1%、3%、5%、7% 和 10% 时,计算得出 Ce³⁺ 与 Tb³⁺ 能量转移 T 的效率分别为 36.13%、48.23%、63.10%、70.73% 和 81.69%。

通过计算结果可知,基质材料可以很好地被用来传递 Ce³⁺ 到 Tb³⁺ 能量,并且通过改变基质中的两种发光离子的浓度,我们可以来调节发光的颜色。在 CIE 坐标中,实现发光由蓝到绿的一个变化。据报道了解到 Ce³⁺ 到 Tb³⁺ 的能量转移属于共振能量转移,而能量转移分别是由两种作用产生。敏化剂和激活剂的距离是决定能量转移机理的重要评判根据,如果距离小于 4 Å,主要为交换作用。相反,如果距离大于 4 Å 那么多为电多极作用。在 Sr₂LaF₇:8% Ce³⁺, $x\%$ Tb³⁺ 荧光粉中 Ce³⁺-Tb³⁺ 的临界距离可按式计算^[24]

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

式中 N 、 V 、 χ_c 三个物理量分别有不同的物理意义,具体为晶胞内分子数,体积和两个离子的总浓度。对于 Sr₂LaF₇ 晶体, $N=4$, $V=199$ 由上式可知,临界距离为 8.59 Å > 4 Å,由此主要受电多极作用的影响。按照 Dexter 和 Reisfeld 理论,多极相互作用的能量传递机制可以进一步由关系式确定^[25]

$$\eta_{s0}/\eta_s \propto C^{n/3} \text{ 或者 } I_{s0}/I_s \propto C^{n/3}$$

两个关系式 η_{s0} , η_s 分别为量子效率,为了方便计算可以用发光强度 I_{s0} , I_s 进行替代,其中 I_{s0} , I_s 都表示 Ce³⁺ 的发光强度,前一个表示单独掺杂 Ce³⁺ 的发光强度,后一个为掺杂了 Tb³⁺ 时 Ce³⁺ 的发光强度, C 为 Tb³⁺ 和 Ce³⁺ 总浓度。 $n=6,8,10$ 分别对应于偶极-偶极、偶极-四极、四极-四极相互作用^[23]。对于 Sr₂LaF₇:8% Ce³⁺, $x\%$ Tb³⁺ 荧光粉, I_{s0}/I_s 与 $C(Ce^{3+} + Tb^{3+})^{n/3}$ 的关系如图 5(d)所示,当 $n=10$ 时,可以观察到最佳的线性行为,证明 Ce³⁺ 与 Tb³⁺ 之间的能量传递机制为四极相互作用。

单掺杂 Ce、Dy 和双掺杂 Ce/Dy 的激发和发射光谱如图 6 所示。通过对比单掺杂 Ce 和单掺杂 Dy 的发射和激发光谱可以看出,在 253 nm 的激发下,Ce 在 365 nm 处有一个宽而强的峰,对应于 Ce 的 5d-4f 跃迁。同时,Dy 在 350-400 nm 处也有一系列的吸收峰,分别为 348、362 和 386 nm,与 Ce 的发射很好地吻合,证明 Ce-Dy 可能存在能量传递过程。如图 6(c),观察到一个非常宽的强峰在 200-350 nm,对应于 Dy 的监测波长下 Ce 的吸收峰。波长 253 nm 用于激发时,可以观察到 Dy 的特征发射,表明 Ce 和 Dy 之间存在的能量转移,这使得 Ce 吸收能量之后把一部分能量转移到 Dy。在 253 nm 激发波长下,观察到 Dy 在 480 和 574 nm 处的两个特征发射,对应于 Dy 的 4f-4f 跃迁,位于⁴F_{9/2}-⁶H_{15/2} 和⁴F_{9/2}-⁶H_{13/2} 处。其中相对应的黄光发射⁴F_{9/2}-⁶H_{13/2} 与受迫电偶极跃迁有关,其强度受到晶体场强度的强烈影响。这也与 Dy 浓度的增

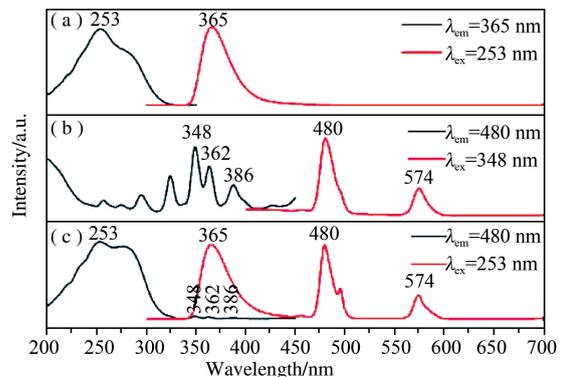


图 6 Sr₂LaF₇:8% Ce³⁺ (a);Sr₂LaF₇:0.9% Dy³⁺ (b); Sr₂LaF₇:8% Ce³⁺, 0.9% Dy³⁺ (c) 的激发和发射光谱

加密切相关,如果两个特征峰的峰强度比例适合,黄光占主导作用,可能会产生白光。本实验中蓝光发射对应 $4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ 的磁偶极跃迁占据主导作用,因此得到的样品都发出蓝色的光。在这项工作中,通过固定 Ce 的浓度,改变了 Dy 的浓度制作了一系列的样品,发现 Dy 的蓝色发射为主,这与单掺杂是一致的。但是从发射峰位置和发射光谱可以证明这两个离子之间存在的能量转移。

3 结论

本工作利用传统水热法成功合成了性能优良的 $Sr_2LaF_7:RE^{3+}$ ($RE=Ce, Tb, Dy, Ce-Tb, Ce-Dy$) 荧光粉。进一步证明 Ce-Tb、Ce-Dy 的能量传递过程。通过控制 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 的掺杂浓度比,可以实现绿蓝双色调制,丰富了 Sr_2LaF_7 基质材料的发光特性。 $Sr_2LaF_7:RE^{3+}$ ($RE=Ce, Tb, Dy, Ce-Tb, Ce-Dy$) 荧光粉具有优异的下转换发光性能,可以作为未来照明的合适候选材料。

参 考 文 献

- [1] 程倩,于佳酪,霍薪竹.稀土氟化物上转换荧光增强及应用[J].化学进展,2019,31(12):1681-1695.
- [2] 毛旖旎,胡珊珊.基于 $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ 能量传递的荧光粉多色发光性能的研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(3):51-56.
- [3] 李志欣,曲雪松.稀土纳米发光材料药物载体的研究进展[J].科技视界,2017(25):31-32.
- [4] 朱晓飞,金国庆,张俊龙.近红外发光的稀土分子探针在生物成像中的设计及应用[J].中国科学(化学),2020,50(11):1575-1584.
- [5] 高尔雅.稀土上转换发光纳米材料及其应用[J].化学工程与装备,2020(1):214-215.
- [6] 刘玉莲,毛旖旎,杨骏.关于 $[CaY]F_2:Yb^{3+}, Er^{3+}$ 荧光粉的水热合成、上转换发光性质及温度传感能力的探究[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(4):39-44.
- [7] 李冬冬,杨添,余江波.基于 $NaYF_4$ 的近红外激发上转换发光材料的发光特性[J].光子学报,2020,49(7):125-131.
- [8] 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.
- [9] 毛旖旎,杨骏.水热合成 $Ba_3Sc_2F_{12}:Yb^{3+}, Er^{3+}$ 荧光粉的形貌及其上转换发光性能的探究[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(2):68-72.
- [10] 曹晶晶,李斌,贾佩云. $Ca_8MgY(PO_4)_7:Re^{3+}$ ($Re^{3+}=Eu^{3+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}$) 发光材料的合成及发光性能研究[J].功能材料,2014,45(12):12097-12101.
- [11] 明成国,裴曼亭,陈慧轩.应用于玻璃温室大棚的 $Eu/Mn/Sm$ 三掺杂磷酸盐玻璃陶瓷的荧光性能研究[J].聊城大学学报(自然科学版),2020,33(1):53-56.
- [12] 田婧,罗华锋.稀土上转换纳米发光材料研究进展[J].化学教育,2014,35(20):1-4.
- [13] 温婷,姜德泉,姜自敏.等.稀土氟氧化物的多形性与上转换发光研究进展[J].中国稀土学报,2020,38(3):278-291.
- [14] 刘文彦,陈殿伟.基质改变对 Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 发光性能的影响[J].吉林化工学院学报,2019,36(9):76-78.
- [15] ZHANG Y, MEI L, LIU H, et al. Spectroscopic and pump power dependent color-tunable upconversion studies of Yb^{3+}/Er^{3+} -doped Sr_2ScF_7 [J]. Journal of Luminescence, 2017, 192: 1-6.
- [16] ZHANG L, ZHAO S, LIANG Z, et al. The colour tuning of upconversion emission from green to red in $NaScF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanocrystals by adjusting the reaction time[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 699: 1-6.
- [17] GUNASEELAN M, YAMINI S, KUMAR G A, et al. Photon upconversion characteristics of intense green emitting $BaYF_5:Yb^{3+}, Er^{3+}$ nanoclusters prepared by reverse microemulsion[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 107(11): 366-378.
- [18] HU F, LU S, JIANG Y, et al. Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior in $BaGdF_5:Er^{3+}$ glass ceramics[J]. Journal of Luminescence, 2020, 220(1): 10-15.
- [19] YANG S, ZHANG W, ZHANG Z, et al. Near-white light-emitting Dy^{3+} -doped transparent glass ceramics containing Ba_2LaF_7 nanocrystals[J]. Chinese Optics Letters, 2015, 13(9): 62-65.
- [20] 王雅静,刘小川.828nm 近红外光激发下 $NaYF_4:Pr^{3+}$ 荧光粉上转换发光的光学特性[J].沈阳化工大学学报,2016,30(3):193-196.
- [21] MAO Y, MA M, GONG L, et al. Controllable synthesis and upconversion emission of ultrasmall near-monodisperse lanthanide-doped Sr_2LaF_7 nanocrystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 609: 262-267.
- [22] XIE J, BIN J, GUAN M, et al. Hydrothermal synthesis and upconversion luminescent properties of Sr_2LaF_7 doped with Yb^{3+} and Er^{3+} nanophosphors[J]. Journal of Luminescence, 2018, 200: 133-140.
- [23] ZHAO B, YUAN L, HU S, et al. One-step hydrothermal synthesis of $Sc_2Mo_3O_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln=Eu, Tb, Dy, Tb/Eu, Dy/Eu$) nanosheets and their multicolor tunable luminescence[J]. New Journal of Chemistry, 2016(2): 39-45.
- [24] XIA W, ZHANG Y, XIONG J, et al. Facile synthesis, morphology and tunable photoluminescence properties of $BaMgF_4:Ce^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$ phosphors[J]. CrystEngComm, 2019, 21(2): 339-347.