

## Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>荧光粉的合成及发光性质

李雪莹<sup>1</sup>, 程丽红<sup>1</sup>, 吴中立<sup>1,2</sup>, 陈宝玖<sup>1</sup>

(1. 大连海事大学 物理系, 大连 116026; 2. 辽宁工业大学 理学院, 锦州 121001)

**摘要:** 采用高温固相反应法合成了不同 Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度的 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 荧光粉。利用 X 射线衍射对产生的晶体结构进行了分析, 证实产物为纯相, Eu<sup>3+</sup>的引入没有导致晶体结构的改变。利用 Van Uitert 模型对 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级荧光的浓度猝灭行为进行了研究, 发现浓度猝灭是由于 Eu<sup>3+</sup>间交换相互作用所导致。分析了 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 荧光发射的温度依赖, 给出了荧光温度猝灭行为符合横向穿越模型, 并通过非线性拟合获得了激活能。利用 Eu<sup>3+</sup>的发射光谱和荧光衰减数据, 计算了 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 辐射跃迁速率及荧光分支比, 同时得到了光学跃迁强度参数。

**关键词:** 高温固相法; 浓度猝灭; 热猝灭; 光学跃迁

中图分类号: O482 文献标识码: A

## Synthesis and Luminescence Properties of Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Phosphors

LI Xue-Ying<sup>1</sup>, CHENG Li-Hong<sup>1</sup>, WU Zhong-Li<sup>1,2</sup>, CHEN Bao-Jiu<sup>1</sup>

(1. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. College of Science, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** A series of Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphors with different Eu<sup>3+</sup> concentrations were synthesized by a high-temperature solid-state method. The crystal structure of the products was examined by means of X-ray diffraction, and it was confirmed that the final products existed in a pure phase and the Eu<sup>3+</sup> introduction did not change the crystal structure. The luminescence spectra and decay curves were analyzed as a function of Eu<sup>3+</sup> concentration and temperature. It was found that the luminescent color of the phosphor can be adjusted from white to red with the increase of Eu<sup>3+</sup> concentration. Concentration quenching for the prepared phosphors was studied based on the Van Uitert model and Dexter theory, which confirmed that the exchange interaction was responsible for energy transfer between Eu<sup>3+</sup> ions resulting in the concentration quenching. The temperature dependence of <sup>5</sup>D<sub>0</sub> fluorescence emissions was analyzed, and it was deduced that the thermal quenching behavior of <sup>5</sup>D<sub>0</sub> fluorescence followed well the crossover model. The activation energy was obtained from the nonlinear fitting on the temperature quenching of luminescence intensity. Finally, Judd-Ofelt parameters of Eu<sup>3+</sup> in the Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphors were calculated by a facile method in the framework of the J-O theory, in which the refractive index of Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was deduced to be about 1.55. Meanwhile, the radiative transition rates, fluorescence branching ratios and the J-O parameters were calculated by using the emission spectra and fluorescence decay.

**Key words:** high-temperature solid-state method; concentration quenching; thermal quenching; optical transition

收稿日期: 2015-03-30; 收到修改稿日期: 2015-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(11104023, 11104024, 11274057); 中央高校基本科研业务费(3132014087, 3132014327)

National Natural Science Foundation of China (11104023, 11104024, 11274057); Fundamental Research Funds for the Central Universities (3132014087, 3132014327)

作者简介: 李雪莹(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 18842628636@163.com

通讯作者: 程丽红, 教授. E-mail: cheng-lihong@126.com

白光 LED 具有体积小、能量损耗低、发光效率高和寿命长等优点<sup>[1-6]</sup>, 作为新一代的节能光源引起了普遍关注。目前, 常用的白光 LED 主要采用蓝光芯片(GaN 基 LED 芯片既作蓝色发射成分又兼作激发源)与黄光(YAG:Ce 黄色荧光粉发射)合成白光<sup>[7]</sup>。但是, 这种白光光源由于缺乏红光成分, 存在着色温偏高、显色指数低等问题。一般通过添加发射红光的荧光粉, 或利用近紫外 LED 芯片激发三基色荧光粉发射白光来解决此类问题。因此, 研究和开发红色荧光粉对于实现高性能白光 LED 起着至关重要的作用。

长期以来, 人们致力于探索和寻找新型基质材料, 如硫化物、钛酸盐、硅酸盐、氧化物和硫氧化物等体系。其中, 氧化物基质受到越来越多关注, 因为它们具有化学性能稳定、对紫外光吸收良好和发光性能高等特点<sup>[8]</sup>。稀土离子掺杂的磷酸盐荧光粉具有制备工艺简单, 在其中可掺杂更高浓度的稀土发光中心, 并且  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  及  $\text{Dy}^{3+}$  等在磷酸盐中具有较高的荧光效率, 因此受到广泛关注和研究<sup>[9-11]</sup>。无论是稀土掺杂的  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ 、 $\text{Gd}$  or  $\text{Y}$ ), 还是复式磷酸盐基质中稀土离子发光均有研究报导<sup>[9,12-14]</sup>。

本工作探讨了  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的合成与光谱性质, 采用高温固相法制备了  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉, 并通过 X 射线衍射和荧光光谱等手段对样品的晶体结构和光学性质进行了表征, 研究了  $\text{Eu}^{3+}$  在基质  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  中光谱特性及浓度和温度猝灭机制。此外, 本文还计算了  $\text{Eu}^{3+}$  的 J-O 参数。

## 1 实验方法

以  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为原材料, 采用高温固相反应制备了  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉, 样品中  $\text{Eu}^{3+}$  含量分别为 2mol%、5mol%、10mol%、20mol%、50mol% 和 70mol% (即样品中  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Gd}^{3+}$  的摩尔百分比)。制备过程如下: 按照化学计量比用电子天平精确称量各反应物, 在玛瑙研钵中研磨约 20 min, 使材料混合均匀后放入氧化铝坩埚中, 为了让样品能够充分反应, 采用两次煅烧法。首先将装有原材料的坩埚放入马弗炉中, 在  $550^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h, 取出, 待样品冷却至室温后, 再次研磨, 然后送入马弗炉在  $1250^\circ\text{C}$  下煅烧 5 h。待产物自然冷却至室温, 将样品从马弗炉中取出。最后, 将样品在研钵中研磨, 收集以待下一步表征。

采用日本岛津公司的 XRD-6000 X 射线粉末衍射仪对所合成的样品进行物相和晶体结构分析。该仪器使用铜靶( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.15406\text{ nm}$ )作为辐射源, 加速电压 40 kV, 工作电流 30 mA。测量范围  $2\theta$  从  $10^\circ$  到  $80^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ , 测量速度  $2^\circ/\text{min}$ 。采用日本日立公司的 F-4600 荧光光谱仪对所合成样品进行荧光光谱测量。测量内容包括样品的激发、发射光谱和荧光衰减曲线。光谱仪使用 150 W 的氙灯作激发光源, 而且激发和发射光谱均进行了强度修正, 检测器使用 R298 光电倍增管。样品的温度控制和测量使用本实验室组装的样品温度控制器进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的结构表征

图 1 给出了掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  浓度分别为 2mol%、5mol%、10mol%、20mol%、50mol% 和 70mol% 的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  的 XRD 图谱。为了方便比较, 图 1 还给出了  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  的标准 XRD 图谱(JCPDS 29-0163)。通过对比可以看出,  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  样品的衍射峰与标准图谱相吻合, 没有出现杂相峰, 说明实验制备的样品是纯相。同时, 由于  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  的离子半径很接近( $\text{Eu}^{3+}$  半径 0.095 nm,  $\text{Gd}^{3+}$  半径 0.094 nm) 并且均为正三价, 所以当  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Gd}^{3+}$  的晶格位置时, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增加, 样品的晶体结构并没有发生改变。

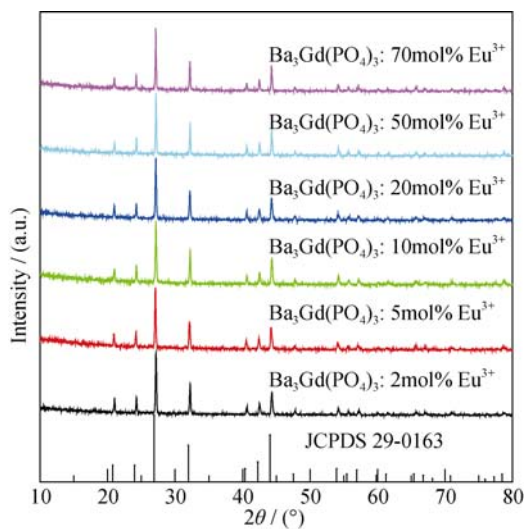


图 1 掺杂不同浓度  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  及  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  标准 XRD 图谱(JCPDS 29-0163)

Fig. 1 XRD patterns for  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  with various  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations, and the standard XRD pattern of  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  (JCPDS 29-0163)

## 2.2 样品在室温下的发光性质研究

### 2.2.1 激发光谱

图 2 是监测波长为 614 nm(对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  跃迁)时, 掺杂不同浓度  $\text{Eu}^{3+}$  (2mol%~70mol%) 的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  荧光粉的激发光谱。从图 2 可以看出, 不同浓度样品的激发光谱十分相似, 都由一个宽激发带和若干激发峰所组成。其中, 基质激发带的中心位于 250 nm 处, 即  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  电荷迁移带 (CTB)<sup>[15]</sup>。位于 276 nm 处的激发峰为  $\text{Gd}^{3+}$  离子的基态  $^8\text{S}_{7/2}$  到  $^6\text{P}_J$  的跃迁, 其余的激发峰均为  $\text{Eu}^{3+}$  从基态  $^7\text{F}_0$  到  $^5\text{H}_J$ 、 $^5\text{D}_4$ 、 $^5\text{L}_7$ 、 $^5\text{L}_6$ 、 $^5\text{D}_3$ 、 $^5\text{D}_2$  及  $^5\text{D}_1$  的跃迁。从激发光谱可以看出,  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉能够被蓝紫光激发产生红色发射。

### 2.2.2 发射光谱

为了研究不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  样品的发光性质, 在 276 和 394 nm 波长激发下测量样品的发射光谱, 发现在该两个波长激发下所获得的发射光谱除强度有差别外, 光谱线形基本不变。因此, 这里仅给出 394 nm 波长激发下的发射光谱, 如图 3 所示。图 3 的插图是  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度为 70mol% 样品在 700~900 nm 波长范围内放大后的发射光谱, 从图中可以看出不同浓度  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的样品均产生了  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=0\sim6$ ) 发射, 其发射中心波长分别位于 578、592、614、654、704、749 和 820 nm。另外, 每个样品  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射均最强, 但  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  发射仍占较大比例, 这一结果说明该荧光粉的发射色纯度不高。从图 3 还可以看出随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增加, 光谱强度逐渐增强, 但低浓度时发射强度增加较快, 高浓度时发射强度增加变缓, 即产生了浓度猝灭。

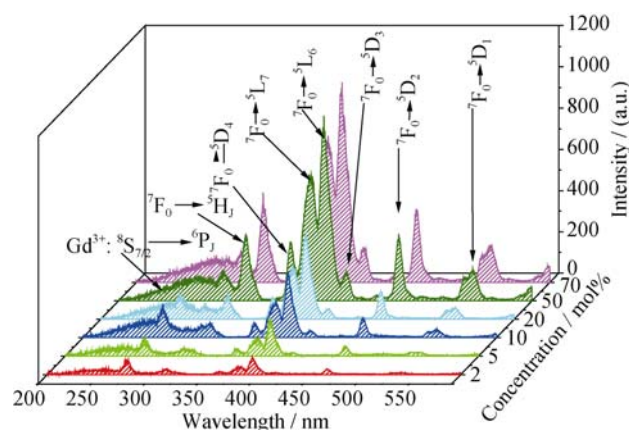


图 2 掺杂不同浓度  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  荧光粉的激发光谱, 监测波长为 614 nm

Fig. 2 Excitation spectra for  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  phosphors doped with various  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations measured by monitoring 614 nm

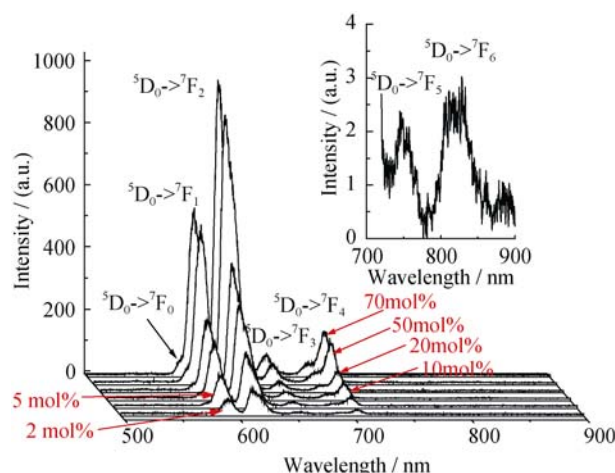


图 3 掺杂不同浓度  $\text{Eu}^{3+}$  的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  荧光粉在 394 nm 激发下的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra for  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  phosphors with different  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations measured under 394 nm excitation

The insert shows the emission spectrum for the sample doped with 70%  $\text{Eu}^{3+}$

### 2.3 $^5\text{D}_0$ 能级荧光的浓度猝灭

图 3 中观察到了  $\text{Eu}^{3+}$  发光的浓度猝灭现象, 为了研究  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭物理本质, 我们对样品在 394 nm 波长激发下的发射光谱中  $^5\text{D}_0$  能级的所有发射峰面积进行了计算, 图 4 给出了积分发射强度随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的变化关系。Van Uitert 在考虑了发光中心间相互作用的基础上, 当发光中心在样品中均匀分布时给出了发光中心掺杂浓度与发光强度间关系的唯象描述, 即<sup>[16]</sup>:

$$I(C) = \frac{C}{K(1 + \beta C^{Q/3})} \quad (1)$$

其中,  $C$  为发光中心的浓度,  $K$  和  $\beta$  为与研究体系和测量系统参数有关的参数,  $Q$  表示发光中心之间的作用机制。当  $Q=3, 6, 8, 10$  分别代表交换相互作用、电偶极电偶极相互作用、电偶极电四极相互作用和电四极电四极相互作用<sup>[16]</sup>。采用公式(1)对图 4 中  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度猝灭实验数据进行非线性拟合, 在拟合过程中确定  $Q=3.0 \pm 0.3$ , 这一值与交换相互作用过程的理论值非常接近, 说明  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0$  能级的荧光猝灭行为是由于  $\text{Eu}^{3+}$  间的交换相互作用导致的能量传递行为所引起的<sup>[17]</sup>。另外, 通过 Dexter's 理论<sup>[18]</sup>可以计算出  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  荧光粉中  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间发生能量传递的临界距离  $R_C$ <sup>[19]</sup>, 即

$$R_C = 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_C N} \right)^{1/3} \quad (2)$$

式中  $V$  为晶胞体积,  $X_C$  为激活剂的掺杂浓度,  $N$  为原胞数。通过计算得到  $R_C=0.392$  nm, 该值小于 0.5 nm, 也说明  $\text{Eu}^{3+}$  间的相互作用为交换相互作用<sup>[20]</sup>。



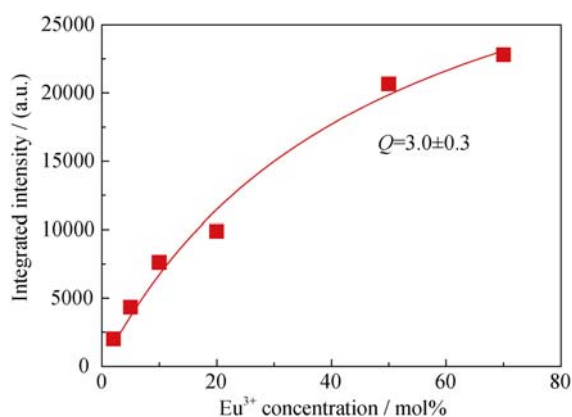


图 4 在 394 nm 激发波长下  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  的发射强度随  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的变化趋势

Fig. 4 Dependence of integrated emission intensities of  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  transitions on  $\text{Eu}^{3+}$  concentration ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ )

The solid curve shows the fitting curve

## 2.4 ${}^5\text{D}_0$ 能级荧光的温度猝灭

导致发光材料温度猝灭的原因有很多,不同材料的猝灭原因也不尽相同。一般认为有以下几方面原因<sup>[21]</sup>:一是随着温度升高,晶格振动加剧,使无辐射跃迁几率增大,导致发光效率降低;二是随着温度升高,发光中心之间相互作用增强,能量传递速率增大;此外,还有横向穿越过程<sup>[22]</sup>。为了研究  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的温度猝灭行为,实验测量了不同温度下  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度分别为 5mol%、20mol% 和 70mol% 样品的发射光谱,采用的激发波长为 394 nm,选取温度范围为 303~663 K,温度间隔为 30 K。通过对测量结果的观察发现,三个样品的发射光谱随温度的变化趋势类似,因此这里仅给出  $\text{Eu}^{3+}$  浓度为 20mol% 样品的发射光谱,如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着样品温度升高,  $\text{Eu}^{3+}$  的发射强度逐渐降低,但光谱线形基本保持不变。

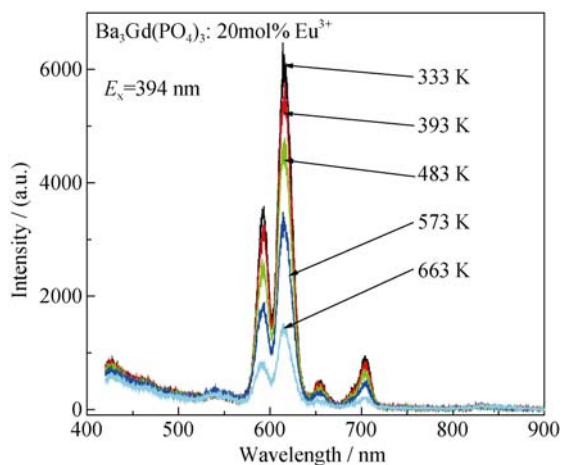


图 5 不同温度下  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 20\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$  样品的发射光谱,激发波长 394 nm

Fig. 5 Emission spectra for  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 20\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$  upon 394 nm excitations measured at different temperatures

为了探讨  $\text{Eu}^{3+}$  荧光温度猝灭机制,实验测量了三个样品的  ${}^5\text{D}_0$  荧光在不同温度下的衰减曲线。测量荧光衰减时样品的温度与发射光谱测量中温度一致,激发波长为 394 nm,监测波长为 614 nm。通过对测量结果的分析发现,每个样品在不同温度下的荧光衰减均不随温度改变,且均为单指数衰减过程。图 6 给出了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度为 5mol% 样品的荧光衰减曲线,为了方便比较,图中每条衰减曲线均按其最大发光强度做归一化处理。采用单指数函数对荧光衰减曲线进行拟合,得到荧光寿命约为 2.44 ms。这一结果表明,随着样品温度升高,  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0$  能级的无辐射跃迁几率没发生变化;同时,尽管掺杂浓度较高,能量传递几率也没随温度发生变化。这说明导致图 5 观察到的荧光温度猝灭行为不是由无辐射跃迁速率和能量传递速率的增加导致的,而是由于横向穿越过程所导致<sup>[23-24]</sup>。

对于  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的发光材料,一般认为横向穿越过程是处于激发态  ${}^5\text{D}_0$  能级的电子通过热激发跨越一定势垒,进入  $\text{Eu-O}$  电荷迁移带,在该带的子能级上进行费米-狄拉克分布,重新返回  $\text{Eu}^{3+}$  的基态,最终使  ${}^5\text{D}_0$  能级一定程度消布居,使其荧光产生猝灭。温度越高,电子穿越势垒越容易,发光猝灭也越厉害。理论上这一过程可用 Arrhenius 方程来描述,其具体数学表述如下<sup>[25]</sup>:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C e^{-\Delta E/kT}} \quad (3)$$

上式中,  $I(T)$  表示在温度  $T$  下样品的发光强度,  $I_0$  表示初始温度下(303 K)样品的发光强度,  $C$  为常数,  $\Delta E$  代表温度猝灭过程中的活化能,即势垒高度,  $k$  为波尔兹曼常数( $k = 1.3806505 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )。

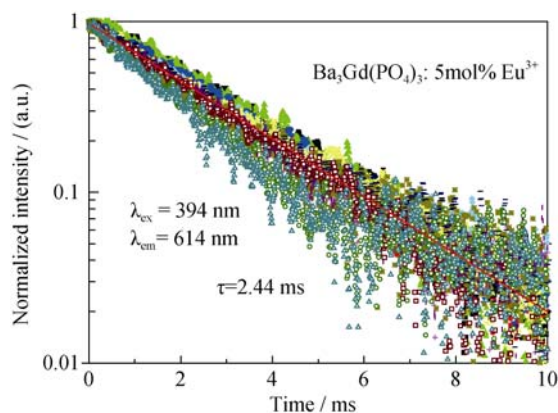


图 6 不同温度下  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3: 5\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$  样品 614 nm 荧光的归一化衰减曲线

Fig. 6 Normalized 614 nm fluorescence decay curves for 5 mol%  $\text{Eu}^{3+}$  doped samples measured at different temperatures

为了确认 Eu<sup>3+</sup>掺杂的 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 荧光粉的温度猝灭是否可用横向穿越模型描述, 首先对 394 nm 激发下 Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度为 5mol%、20mol%和 70mol%样品的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 与 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 能级发射强度之和进行积分, 获得如图 7 中离散点所示的发光强度对温度的依赖关系。利用公式(3)对实验数据进行了拟合, 图 7 中实曲线为拟合得到的曲线,从中可以看出, 实验数据很好地符合 Arrhenius 方程<sup>[26]</sup>。另外, 对于三个不同掺杂浓度的样品, 在拟合过程中所确定的活化能非常接近, 浓度由低到高样品的活化能分别为 0.24、0.26 和 0.28 eV。这一结果说明 Eu<sup>3+</sup>掺杂 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 荧光粉 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级荧光的温度猝灭属于横向穿越过程。

## 2.5 光学跃迁计算

J-O 理论给出了三价稀土离子 f-f 跃迁性质的理论描述, 实现了光学跃迁振子强度及跃迁速率的参数化, 从而使人们能够利用实验数据与理论公式的拟合得到光学跃迁强度参数, 即 J-O 参数, 进而获得所有其他跃迁的辐射跃迁速率、荧光分支比及各能级辐射跃迁寿命。一般情况下, J-O 计算多是应用于稀土离子掺杂的透明材料, 对于非透明材料, 由于其吸收光谱和折射率的测量困难而不能采用标准的 J-O 计算方法进行光学跃迁计算。对于 Eu<sup>3+</sup>掺杂的发光材料, 即便是透明材料, 光学跃迁的计算也很少报导, 这是由于它的吸收光谱中观察到的电偶极跃迁数不足<sup>[18]</sup>。从掺杂 Eu<sup>3+</sup>的 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的发射光谱出发, 采用荧光衰减寿命对其发射强度进行修正, 同时采用磁偶极跃迁(<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>)估算了样品折射率, 进而获得了 J-O 参数和光学跃迁性质。

首先, 对图 3 中 Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度为 70mol%的样

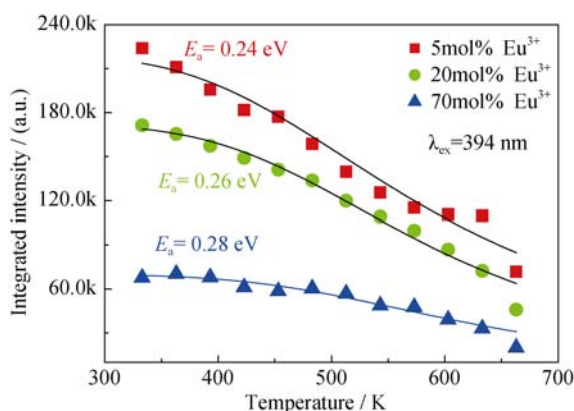


图 7 不同掺杂浓度样品的积分发射强度对温度的依赖关系  
Fig. 7 Dependence of integrated luminescence intensity on temperature for Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphors doped with various Eu<sup>3+</sup> concentrations

品的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J=0~6)各发射峰的积分强度进行计算, 计算结果列于表 1 中。<sup>5</sup>D<sub>0</sub> 能级总的发射强度 I(各跃迁强度之和), 即  $I = \sum_{J=0,1,2,3,4,5,6} I_{7F_J}$ , 与总的辐射跃迁速率  $\sum_{J=0,1,2,3,4,5,6} A_{7F_J}$  成正比<sup>[15]</sup>, 也就是

$$I = a \sum_{J=0,1,2,3,4,5,6} A_{7F_J} \quad (4)$$

其中,  $a$  为比例系数,  $A_{7F_J}$  为 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 各跃迁的辐射跃迁速率。又因为总的辐射跃迁速率与辐射跃迁寿命  $\tau_0$  的倒数相等, 即:

$$\sum_{J=0,1,2,3,4,5,6} A_{7F_J} = \frac{1}{\tau_0} \quad (5)$$

对图 6 的变温荧光衰减曲线的分析可知, 低掺杂浓度样品荧光寿命不随温度改变, 同时由于浓度较低, 能量传递速率可以忽略不计, 所以这一荧光衰减寿命值( $\tau_0=2.44$  ms)即可看作是辐射跃迁寿命。根据公式(4)和(5), 可以得到总的辐射跃迁速率为 141.39 及  $a$  值。利用各能级的发射强度与辐射跃迁速率之间的比例关系, 即  $I_{7F_J} = aA_{7F_J}$ , 可以计算出 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 到 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 各能级的辐射跃迁速率, 列于表 1 中。另外通过公式:

$$\beta_J = \frac{A_{7F_J}}{\sum_{J=0,1,2,3,4,5,6} A_{7F_J}} \quad (6)$$

可以计算 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> 到 <sup>7</sup>F<sub>J</sub> 各能级的发射分支比, 计算结果也列在表 1 中。

由于 Eu<sup>3+</sup>的 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁属于磁偶极跃迁, 可以表示为

$$A_{7F_1}^{\text{md}} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} n^3 S_{\text{md}} \quad (7)$$

式中,  $\nu$  为 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的中心波数,  $h$  为普朗克常量( $h = 6.626 \times 10^{-27}$  erg·s),  $2J+1$  为初态简并度,  $n$  为基质的折射率,  $S_{\text{md}}$  为磁偶极强度( $S_{\text{md}} = 7.83 \times 10^{-42}$ )。带入 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 辐射跃迁速率, 计算得出基质 Ba<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的折射率为  $n = 1.55$ <sup>[22]</sup>。考虑电偶极跃迁 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J=2、4 和 6), 根据 J-O 理论中电偶极跃迁的如下关系即可算出 J-O 参数<sup>[27-28]</sup>。

$$A_{J-J'}^{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \Psi J \| U^{\lambda} \| \Psi' J' \rangle^2 \quad (8)$$

(8)式中,  $e$  为电子电量( $e = 4.80 \times 10^{-10}$  esu),  $\langle \Psi J \| U^{\lambda} \| \Psi' J' \rangle$  为 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J=2、4 和 6)跃迁的矩阵元<sup>[29-30]</sup>。通过计算可以得到样品的 J-O 参数为

表 1  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  样品  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) 的辐射跃迁速率和分支比

Table 1 Transition rates and branch ratios for  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4, 5$  and 6) of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$

Transition	$I/(a.u.)$	Wavenumber / $\text{cm}^{-1}$	Transition rate / $\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	132.63	17310.92	2.32388	0.57
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	6040.82	16892.19	108.51386	27.08
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	13905.84	16241.48	244.46084	61.00
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	867.76	15296.04	15.24692	3.80
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	1600.65	14182.18	28.11328	7.01
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	39.64	13376.14	0.68016	0.16
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	78.25	12100.68	1.36032	0.33
J-O parameters: $\Omega_2=8.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ $\Omega_4=2.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ $\Omega_6=1.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$				

$\Omega_2=8.45 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\Omega_4=2.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$  和  $\Omega_6=1.81 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ 。

### 3 结论

采用高温固相法成功合成了不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  荧光粉样品。XRD 结果表明所获得的荧光粉为纯相, 并且  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂没有导致晶体结构的变化。利用 Van Uitert 模型对样品的浓度猝灭行为进行了分析, 发现  $\text{Eu}^{3+}$  间的能量传递行为的物理本质是交换相互作用。对不同浓度样品  $^5\text{D}_0$  发光的温度猝灭行为进行研究, 证明了温度猝灭过程很好地符合横向穿越模型, 采用 Arrhenius 方程对温度猝灭曲线进行了非线性拟合, 获得了激活能约为 0.26 eV。从  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  荧光粉的发射光谱和荧光衰减出发, 计算了  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  跃迁的辐射跃迁速率、荧光分支比及 J-O 参数。

### 参考文献:

- [1] SHANG M M, LI C X, LIN J, How to produce white light in a single-phase host? *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**(5): 1372–1386.
- [2] LI G G, GENG D L, SHANG M M, *et al.* Tunable luminescence of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -coactivated  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  through energy transfer and modulation of excitation: potential single-phase white/yellow-emitting phosphors. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(35): 13334.
- [3] GAI S L, LI C X, YANG P P, *et al.* Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(4): 2343–2389.
- [4] YAN S X, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.* Enhanced red emission in  $\text{CaMoO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ . *J. Phys. Chem., C*, 2007, **111**(35): 13256–13260.
- [5] SUN X Y, ZHANG J H, ZHANG X, *et al.* A white light phosphor

suitable for near ultraviolet excitation. *J. Lumin.*, 2006, **122**: 955–957.

- [6] EKAMBARAM S, MAAZA M. Combustion synthesis and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated cheap red phosphors. *J. Alloys Compd.*, 2005, **395**(1/2): 132–134.
- [7] TIAN Y, CHEN B J, HUA R N, *et al.* Synthesis and characterization of novel red emitting nanocrystal  $\text{Gd}_6\text{WO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *Physica B: Condens. Matter.* 2009, **404**(20): 3598–3601.
- [8] JEONG J H, YANG H K, SHIM K S, *et al.* Li doping effect on the luminescent characteristics of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(19): 8273–8277.
- [9] LIN X, FENG A, ZHANG Z J, *et al.* VUV spectroscopic properties of rare-earth (RE=Eu, Tb and Dy)-doped  $\text{A}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  (A=Li, Na and K) phosphates. *J. Rare Earths*, 2014, **32**(10): 946–951.
- [10] ZHONG J M, ZHAO W R, LAN L C, *et al.* Hydrothermal synthesis and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  codoped  $\text{BiPO}_4$ . *J. Rare Earths*, 2014, **32**(1): 5–11.
- [11] DI Q M, XU Q G, HAN L, *et al.* Synthesis and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  phosphors for light-emitting diodes. *Opt. Eng.*, 2015, **54**(3): 035104–1–5.
- [12] SAHU N K, SINGH N S, NINGTHOUJAM R S, *et al.*  $\text{Ce}^{3+}$ -sensitized  $\text{GdPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  nanorods: an investigation on energy transfer, luminescence switching, and quantum yield. *ACS Photonics*, 2014, **1**(4): 337–346.
- [13] LUDOVIC M, GERALDINE D, VINCENT J, *et al.* Dual light-emitting nanoparticles: second harmonic generation combined with rare-earth photoluminescence. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(36): 7681–7686.
- [14] ZHANG L, FU L L, YANG X X, *et al.* Controlled synthesis and tunable luminescence of uniform  $\text{YPO}_4$  center dot  $0.8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{YPO}_4$  center dot  $0.8\text{H}_2\text{O}:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals by a facile approach. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(43): 9149–9158.
- [15] TIAN Y, CHEN B J, HUA R N, *et al.* Optical transition, electron-phonon coupling and fluorescent quenching of  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphor. *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**(5): 053511–1–6.
- [16] VAN UITERT L G. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**(10): 1048–1053.
- [17] LI X P, CHEN B J, SHEN R S, *et al.* Fluorescence quenching of  $^5\text{D}_J$  ( $J = 1, 2$  and 3) levels and Judd–Ofelt analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{NaGdTiO}_4$  phosphors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, **44**(33): 335403–335409.
- [18] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**: 836–850.
- [19] BLASSE G. Energy transfer in oxionic phosphors. *Phys. Lett.*, 1968, **28A**(6): 444–445.

- [20] ABHILASH R G, HATA S, IKEDA K I, *et al.* Luminescence dynamics and concentration quenching in  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$  nanophosphor. *Ceram. Int.*, 2015, **41(4)**: 6037–6050.
- [21] TIAN Y, CHEN B J, HUA R N, *et al.* Self-assembled 3D flower-shaped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  microarchitectures: micro-wave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties. *CrystEngComm*, 2012, **14(5)**: 1760–1769.
- [22] TIAN B N, CHEN B J, TIAN Y, *et al.* Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable  $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1(12)**: 2338–2344.
- [23] FONGER W H, STRUCK C W.  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}$  resonance quenching to the charge transfer states in  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ , and  $\text{LaOCl}$ . *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**: 6364–6372.
- [24] CHAMBERS M D, ROUSSEVE P A, CLARKE D R. Decay pathway and high-temperature luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . *J. Lumin.*, 2009, **129(3)**: 263–269.
- [25] BERRY M T, MAY P S, XU H. Temperature dependence of the  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0$  lifetime in europium tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5- heptanedionato). *J. Chem. Phys.*, 1996, **100(22)**: 9216–9222.
- [26] LIANG C H, CHANG Y C, CHANG Y S. Synthesis and photoluminescence characteristics of color-tunable  $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93(21)**: 211902–1–4.
- [27] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, 1962, **127**: 750–761.
- [28] OFELT G S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**: 511–520.
- [29] WANG B, CHENG L H, ZHONG H Y, *et al.* Excited state absorption cross sections of  $^4\text{I}_{13/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$  in ZBLAN. *Opt. Mater.*, 2009, **31(11)**: 1658–1662.
- [30] HUANG L B, CHENG L H, YU H Q, *et al.* Optical transition properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Eu}(\text{DBM})_3$ phen mono-dispersed microspheres for microcavity laser application. *Physica B: Condens. Matter.*, 2011, **406(14)**: 2745–2749.