

# KAlSiO<sub>4</sub> : Re<sup>3+</sup> (Re = Dy/Sm) 荧光粉的能量传递机理

热孜宛古丽·延塔克<sup>1,2</sup>, 孙兰兰<sup>1,2</sup>, 王庆玲<sup>1,2</sup>, 艾尔肯·斯地克<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>新疆师范大学物理与电子工程学院新疆矿物发光材料及其微结构实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054;

<sup>2</sup>新疆师范大学物理与电子工程学院新型光源与微纳光学实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054

**摘要** 采用高温固相法制备了一系列 Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 共掺杂的 KAlSiO<sub>4</sub> 荧光粉材料。实验结果表明, 少量 Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 的掺入没有改变 KAlSiO<sub>4</sub> 的晶体结构。当用 Dy<sup>3+</sup> 的特征激发波长激发 KAlSiO<sub>4</sub> : 1% Dy<sup>3+</sup>, *w*% Sm<sup>3+</sup> 时, 发射光谱显示, 样品中存在从 Dy<sup>3+</sup> 到 Sm<sup>3+</sup> 的共振非辐射能量传递, 同时色坐标移动很小, 并发生了 528 nm 处的红移和 713 nm 处的蓝移现象; 当用 Sm<sup>3+</sup> 的特征激发波长激发 KAlSiO<sub>4</sub> : 1.5% Sm<sup>3+</sup>, *v*% Dy<sup>3+</sup> 时, 发射光谱与 KAlSiO<sub>4</sub> : 1.5% Sm<sup>3+</sup> 发射光谱相似, 没有出现 Dy<sup>3+</sup> 的特征发射峰, 但 Sm<sup>3+</sup> 在 651 nm 处的发光强度提高了 6.5 倍。这说明没有发生从 Sm<sup>3+</sup> 到 Dy<sup>3+</sup> 的能量回传, Dy<sup>3+</sup> 的引入促进了晶格的匹配, 使得 Sm<sup>3+</sup> 的发光强度得到大幅增强。通过理论计算得出从 Dy<sup>3+</sup> 到 Sm<sup>3+</sup> 的能量传递效率最高可达 52%, 能量传递相互作用是电四级-电四级相互作用。荧光粉的色坐标均在 (0.41, 0.51) 附近, 位于黄绿色区域。386 nm 激发下的内量子产率从 25.8% 逐渐提高到 42.6%。

**关键词** 材料; KAlSiO<sub>4</sub> : Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 荧光粉; 高温固相法; 能量传递; 内量子产率

**中图分类号** O482.31; O614.33 **文献标志码** A

**doi**: 10.3788/LOP57.211601

## Energy Transfer Mechanism of KAlSiO<sub>4</sub> : Re<sup>3+</sup> (Re = Dy/Sm) Phosphors

Yantake·Reziwanguli<sup>1,2</sup>, Sun Lanlan<sup>1,2</sup>, Wang Qingling<sup>1,2</sup>, Sidike·Aierken<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China;

<sup>2</sup>Laboratory of Novel Light Source and Micro/Nano-Optics, School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi, Xinjiang 830054, China

**Abstract** A series of Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> co-doped KAlSiO<sub>4</sub> phosphor materials were prepared by the high temperature solid phase method. The experimental results show that the doping of a small amount of Dy<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> does not change the crystal structure of KAlSiO<sub>4</sub>. When KAlSiO<sub>4</sub> : 1% Dy<sup>3+</sup>, *w*% Sm<sup>3+</sup> is excited at the characteristic excitation wavelength of Dy<sup>3+</sup>, there occurs a resonant non-radiative energy transfer from Dy<sup>3+</sup> to Sm<sup>3+</sup> in samples. Meanwhile, the color coordinate shift is very small and there exists a red shift at 528 nm and a blue shift at 713 nm. In contrast, when KAlSiO<sub>4</sub> : 1.5% Sm<sup>3+</sup>, *v*% Dy<sup>3+</sup> is excited at the characteristic excitation wavelength of Sm<sup>3+</sup>, the emission spectrum is very similar to that of KAlSiO<sub>4</sub> : 1.5% Sm<sup>3+</sup> and there are no characteristic emission peaks of Dy<sup>3+</sup>. However, the luminous intensity of Sm<sup>3+</sup> at 651 nm is increased by 6.5 times, which indicates that there does not exist energy return from Sm<sup>3+</sup> to Dy<sup>3+</sup> and the doping of Dy<sup>3+</sup> promotes crystal lattice matching and greatly enhances the luminous intensity of Sm<sup>3+</sup>. Theoretical calculations show that the maximum energy transfer efficiency from Dy<sup>3+</sup> to Sm<sup>3+</sup> reaches up to 52% and the energy transfer interaction is electric quadrupole-quadrupole interaction. The color coordinates of phosphors are all around (0.41, 0.51) and located in the yellow-green area. The internal quantum yield under 386 nm excitation gradually increases from 25.8% to 42.6%.

**Key words** materials; KAlSiO<sub>4</sub> : Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> phosphors; high temperature solid phase method; energy transfer; internal quantum efficiency

**收稿日期**: 2020-07-27; **修回日期**: 2020-08-01; **录用日期**: 2020-08-12

**基金项目**: 新疆自治区高校科研计划项目(XJEDU2017I009)、新疆自治区研究生科研创新项目(XJ2020G233)、新疆师范大学校级科研平台招标课题(XJNUSYS2019B08)

\* **E-mail**: aierkenjiang@sina.com

## 1 引言

白光 LED 是新的固体光源,它是实现半导体照明的必要条件,具有发光效率高、耐振动、无污染和使用寿命较长等优点,因此在环保、安全和节能方面受到了广泛的关注<sup>[1-3]</sup>。研究报道显示,在研制白光 LED 照明中的荧光粉发光材料时,硅酸盐发光材料由于具有结构多样、耐热性高、发光均匀和激发光谱范围宽等特点,具有很好的发展前景<sup>[4]</sup>。

周芷萱等<sup>[5]</sup>报道了一种属于架状硅酸盐系列的  $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉,因为  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  之间的自还原现象,该荧光粉材料的发射颜色在蓝光和红光区域可调节。苏小娜等<sup>[6]</sup>利用离子之间的能量传递现象制备了  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  红色硅酸盐发光材料可成为白光 LED 中发红光的材料。迪拉热等<sup>[7]</sup>报道了属于铝硅酸盐系列的  $\text{NaAlSiO}_4:x\% \text{Tb}^{3+},y\% \text{Ce}^{3+}$ ,其是能量传递效率可达 86% 的绿色荧光粉材料。王庆玲等<sup>[8]</sup>通过多面体中的共替代来改变荧光粉的发光性能,合成了属于铝硅酸盐系列的  $\text{Sr}_{1.98}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:2\% \text{Eu}^{2+}$  荧光粉完全固溶体。具有铝硅酸盐结构的铝硅酸钾 ( $\text{KAlSiO}_4$ ) 或铝硅酸钠 ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) 都是可被蓝光和长波近紫外光激发出较强可见光的荧光基质<sup>[7,9-10]</sup>。2014 年,石文杰等<sup>[9]</sup>合成了  $\text{KAlSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  矿物发光材料,研究了 450~750 °C 温度对荧光粉形貌的影响,发现  $\text{KAlSiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  红色荧光粉在发光玻璃和光学器件中有潜在的应用价值。但关于人工合成  $\text{KAlSiO}_4$  中掺杂稀土的发光材料的研究鲜有报道。

在掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  的发光材料中,当添加一个或多个其他稀土离子比如  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  时,该荧光粉可以变成发光性能良好的稀土发光材料<sup>[11]</sup>。2018 年,Tan 等<sup>[12]</sup>通过溶剂热法制备了  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ,并通过  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$  之间的能量传递作用得到了红色荧光粉。2014 年,Pavitra 等<sup>[13]</sup>利用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  纳米晶荧光粉,研究了  $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  对  $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}$  发光特性的影响以及三个离子之间的能量传递,并得到了白色荧光粉。2014 年,Naresh 等<sup>[14]</sup>制备了  $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiF}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CdO}$  玻璃,通过两个离子之间的能量转移得到了多色发光的发光玻璃材料。

为了得到发光性能良好的铝硅酸盐发光材料,本文利用高温固相法合成了一系列  $\text{KAlSiO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  荧光粉。对样品的光致发光特性进行了研究,测量了寿命,计算并探讨了能量传递效率和内量子效率。研究结果表明, $\text{KAlSiO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  有望成为使白光 LED 发出黄绿光的新型荧光粉材料。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

利用高温固相法,选取  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  等原料制备了一系列  $\text{KAlSiO}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  荧光粉,这些原料均属于分析纯。按照  $\text{KAlSiO}_4$  的化学计量比准确称量基质原料,将 AL104 型电子天秤称好的原料放入玛瑙研钵中进行充分研磨,然后将研磨好的原料放置于刚玉坩埚中并放在 MF-1750C 型高温箱式马弗炉中煅烧。煅烧条件:首先在 60 min 内升温到 350 °C (停留 15 min),升温速率是 5 °C/min;其次用同样的升温速率在 200 min 内升温到 1350 °C (停留 210 min)。最后使样品自然冷却至室温再取出,在玛瑙研钵中研磨 35 min,得到荧光粉末样品,最后装袋备用。

### 2.2 测试方法

采用日本岛津 XRD-6100 型粉末衍射仪进行物相鉴定和结构分析。工作电流为 30 mA,工作电压为 40 kV,以  $5^\circ/\text{min}$  的扫描速率,在  $10^\circ\sim 80^\circ$  范围内进行连续扫描。利用 Diamond 软件、Crystallmaker 软件和 Findit 软件对基质的晶体结构进行分析。利用 FL920 全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪测量样品的发射光谱和激发光谱,其测量范围为 300~750 nm。在测量过程中,使用 450 W 的氙灯 (Ushio UXL-500D) 和氙灯光源作为激发光源。根据实验需求选取适当的滤光片放置在光栅入口处,以消除激发光源的杂散光。样品色坐标用 CIE1931 软件进行计算。内量子产率用日本滨松 (Hamamatsu C11347) 绝对量子效率测试仪进行测量。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 X 射线衍射分析

图 1(a) 是  $\text{KAlSiO}_4:v\% \text{Dy}^{3+},w\% \text{Sm}^{3+}$  的 X 射线衍射 (XRD) 图谱,其中  $v\%$  和  $w\%$  分别为

Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 的摩尔百分数。可以看出衍射峰的位置与 (JCPDS card no. 33-0989) 标准卡片基本一致,少量 Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 离子的掺杂对 KAlSiO<sub>4</sub> 的晶体结构没有太大的影响。样品在 120~210 min 的保温时间内都可以合成纯相。由于掺入 Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 离子后样品在 1350 °C, 210 min 条件下的发光强度最强烈,因此本文主要以 210 min 作为最佳保温时间。根据离子半径相接近原理,当配位数 C<sub>N</sub>=10 时 K<sup>+</sup> 的离子半径  $r=1.59 \times 10^{-10}$  m, C<sub>N</sub>=7 时 K<sup>+</sup> 的离子  $r=1.46 \times 10^{-10}$  m, 后者与 Dy<sup>3+</sup> ( $r=0.97 \times 10^{-10}$  m), Sm<sup>3+</sup> ( $r=1.02 \times 10^{-10}$  m) 的离子半径更接近,而 Si<sup>4+</sup> ( $r=0.26 \times 10^{-10}$  m) 和 Al<sup>3+</sup> ( $r=0.39 \times 10^{-10}$  m) 的半径太小, Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 不能占据 Si<sup>4+</sup> 和 Al<sup>3+</sup>, 因此 Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 占据 K<sup>+</sup> 的可能性最大<sup>[10]</sup>。图 1 (b) 是 KAlSiO<sub>4</sub> : 1.0% Dy<sup>3+</sup>,  $\omega\%$  Sm<sup>3+</sup> ( $\omega=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 的 X 射线衍射图谱。随着 Sm<sup>3+</sup> 浓度的增大, 28.8° 处 (202 晶面) 的最强衍射峰位逐渐往

高角度方向偏移,这是因为 C<sub>N</sub>=7 时 K<sup>+</sup> 半径均大于 Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 半径。确定出 35°~40° 之间的衍射峰并不是杂质峰。不同化合价的稀土离子替代碱金属离子格位的情况与文献<sup>[15]</sup> 描述的情况相似。令

$$R' = \left| \frac{r_1 - r_2}{r_1} \right|, \quad (1)$$

式中:  $r_1$  是晶格中被替代的离子半径;  $r_2$  是进行替代的离子半径<sup>[15]</sup>。一般 R' 值为 10%~15% 时,晶格中会形成完全类质同像替代;当 R' 值为 20%~40% 时,晶格会在高温下形成完全类质同像替代;当 R' 值大于 40% 时,即使是在高温下也只能形成不完全类质同像。当 C<sub>N</sub>=7 时,在 KAlSiO<sub>4</sub> : Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 荧光粉中, K<sup>+</sup> 是被替代的碱金属离子,而 Dy<sup>3+</sup> 离子和 Sm<sup>3+</sup> 离子是替代进去的离子,对应的 R' 值分别是 33.6% 和 30.1%, 均小于 40%。因此 Sm<sup>3+</sup> 离子和 Dy<sup>3+</sup> 容易替代 K<sup>+</sup> 离子,但前提是基质要在高温下合成。

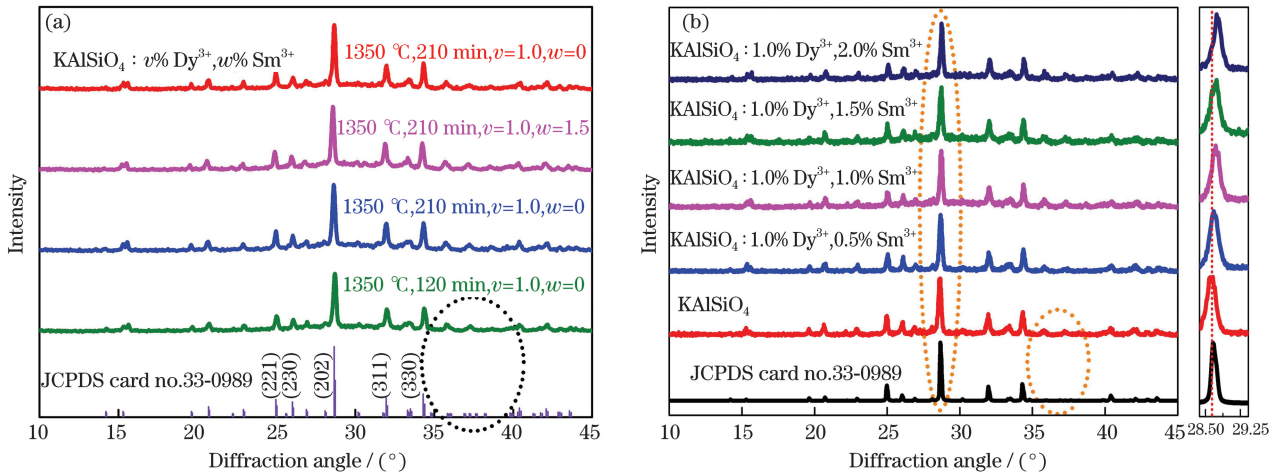


图 1 KAlSiO<sub>4</sub> : Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 的 XRD 图谱。(a) KAlSiO<sub>4</sub> :  $v\%$  Dy<sup>3+</sup>,  $w\%$  Sm<sup>3+</sup>; (b) KAlSiO<sub>4</sub> : 1.0% Dy<sup>3+</sup>,  $\omega\%$  Sm<sup>3+</sup>  
 Fig. 1 XRD patterns of KAlSiO<sub>4</sub> : Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>. (a) KAlSiO<sub>4</sub> :  $v\%$  Dy<sup>3+</sup>,  $w\%$  Sm<sup>3+</sup>; (b) KAlSiO<sub>4</sub> : 1.0% Dy<sup>3+</sup>,  $\omega\%$  Sm<sup>3+</sup>

图 2(a)、(b) 是 KAlSiO<sub>4</sub> 在不同方向的晶体结构。图 2(c) 是不同多面体放大图。晶格常数  $a = 9.057 \times 10^{-10}$  m,  $b = 15.642 \times 10^{-10}$  m,  $c = 8.582 \times 10^{-10}$  m, 晶胞体积  $V = 1215.8 \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴之间的夹角均为 90°, 空间群 P212121 (19), 属于正交晶系结构。由图 2 可知, 晶体由 [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> 和 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 四面体组成, 四面体通过角共享和边共享相连接构成骨架, 通过层叠构成了对称性较高的  $ab$  平面和  $bc$  平面。K<sup>+</sup> 填充在这些四面体之间, 且 K<sup>+</sup> 在 KAlSiO<sub>4</sub> 晶体中的配位数 C<sub>N</sub> 分别是 7 和 10。

### 3.2 KAlSiO<sub>4</sub> : Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 荧光粉的发光特性

图 3(a) 是 KAlSiO<sub>4</sub> : 1.0% Dy<sup>3+</sup> 的激发和发射光谱, 其中  $\lambda_{em}$  为监测波长,  $\lambda_{ex}$  为激发波长。可以看到发射光谱由四个发射带组成, 黄光发射强度大于绿光和蓝光发射强度。插图是 Dy<sup>3+</sup> 摩尔分数与发射强度的关系图, 可以看出, Dy<sup>3+</sup> 的最佳摩尔分数是 1.0%。样品在激发波长为 386 nm 的近紫外光激发下呈黄色, 且在 350, 386, 451 nm 处出现最高激发峰, 说明 Dy<sup>3+</sup> 单掺杂铝硅酸钾发光材料可成为能被近紫外光和蓝光激发的黄色荧光

粉。图 3(b)是  $\text{KAlSiO}_4 : 1.5\% \text{Sm}^{3+}$  的激发和发射光谱,可以看到,发射光谱由四个发射带组成,红光发射强度大于黄光发射强度。插图是  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数与发射强度的关系图,可以看出,  $\text{Sm}^{3+}$  的

最佳摩尔分数是 1.5%。样品在 403 nm 主激发波长下呈橙红色,说明  $\text{Sm}^{3+}$  单掺杂铝硅酸钾发光材料也是能被近紫外光有效激发的橙红色荧光粉。

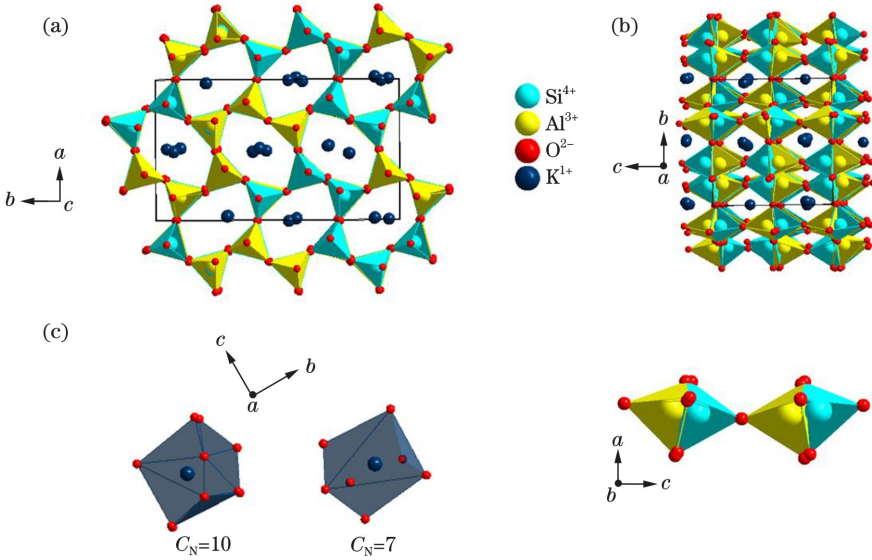


图 2  $\text{KAlSiO}_4$  的晶体结构。(a)(b)不同方向的晶体结构;(c)不同多面体的放大图  
Fig. 2 Crystal structure of  $\text{KAlSiO}_4$ . (a)(b) Crystal structures in different directions;  
(c) enlarged views of different polyhedra

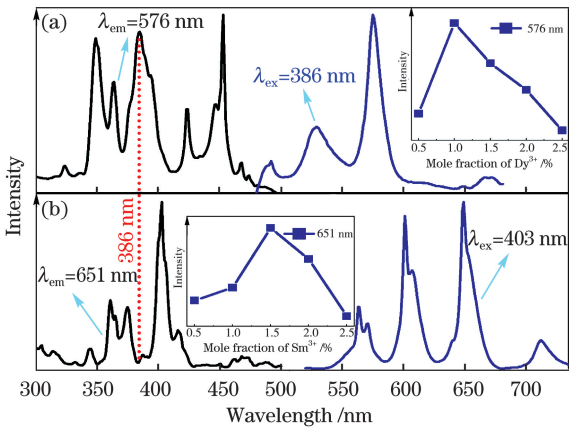


图 3 样品的激发和发射光谱。(a)  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}$  (插图 为  $\text{Dy}^{3+}$  摩尔分数与发射强度的关系);  
(b)  $\text{KAlSiO}_4 : 1.5\% \text{Sm}^{3+}$  (插图 为  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数与发射强度的关系)

Fig. 3 Excitation and emission spectra of samples. (a)  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}$  (illustration indicates relationship between emission intensity and mole fraction of  $\text{Dy}^{3+}$ ); (b)  $\text{KAlSiO}_4 : 1.5\% \text{Sm}^{3+}$  (illustration indicates relationship between emission intensity and mole fraction of  $\text{Sm}^{3+}$ )

图 4 是  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  ( $\omega = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 荧光粉在  $\lambda_{em} = 651 \text{ nm}$  监

测下的激发光谱,可以看出,利用  $\text{Sm}^{3+}$  的特征发射波长 651 nm 来监测一系列共掺杂样品,均可以监测出  $\text{Dy}^{3+}$  的特征激发峰。  $\text{Sm}^{3+}$  的激发峰峰形在 1.0%  $\text{Dy}^{3+}$  的影响下发生了轻微的变化。样品的发射光谱和色坐标如图 5 所示。图 5 (a) 是  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  ( $\omega = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 荧光粉在 386 nm 激发下的发射光谱,利用  $\text{Dy}^{3+}$  的特征激发波长 386 nm 来激发一系列共掺杂样品,均可以有效地激发出  $\text{Sm}^{3+}$  的特征发射峰。

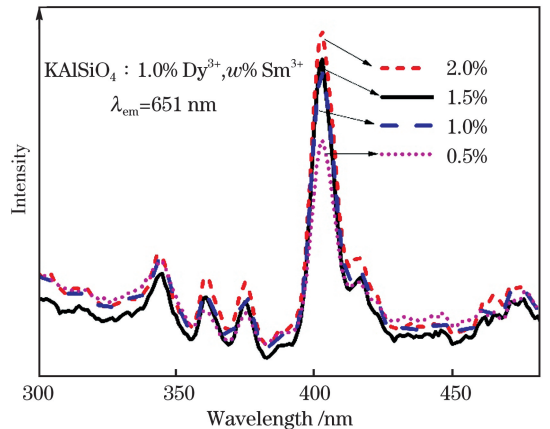


图 4  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  荧光粉的激发光谱  
Fig. 4 Excitation spectra of  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  phosphors

这说明  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  样品中存在从  $\text{Dy}^{3+}$  到  $\text{Sm}^{3+}$  的有效能量传递。从图 5(a) 中可以看到,随着  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数的增加, $\text{Dy}^{3+}$  的特征发射峰强度从 1.0% 处开始逐渐下降,与单掺杂 1.0%  $\text{Dy}^{3+}$  样品的主发射峰(576 nm)强度相比较,发光强度降低到 1/3.5。随着  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数的增加, $\text{Sm}^{3+}$  在 601 nm 和 651 nm 处的发射峰强度均先增大后减小。这是因为  $\text{Sm}^{3+}$  的自猝灭作用,

$\text{Sm}^{3+}$  的主发射峰强度达到饱和状态,所以在 601 nm 和 651 nm 处的发光强度均先增大后减小,非辐射能量从  $\text{Dy}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  跃迁能量转移到  $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  跃迁能量(总角量子数  $J = 7/2, 9/2$ ),即发生了能量传递现象。随着  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数的增加,内量子产率逐渐从 25.8% 提高到了 42.6%。表明该荧光粉将吸收的能量转变成荧光能量的能力较好,有利于制备优质铝硅酸盐发光材料。

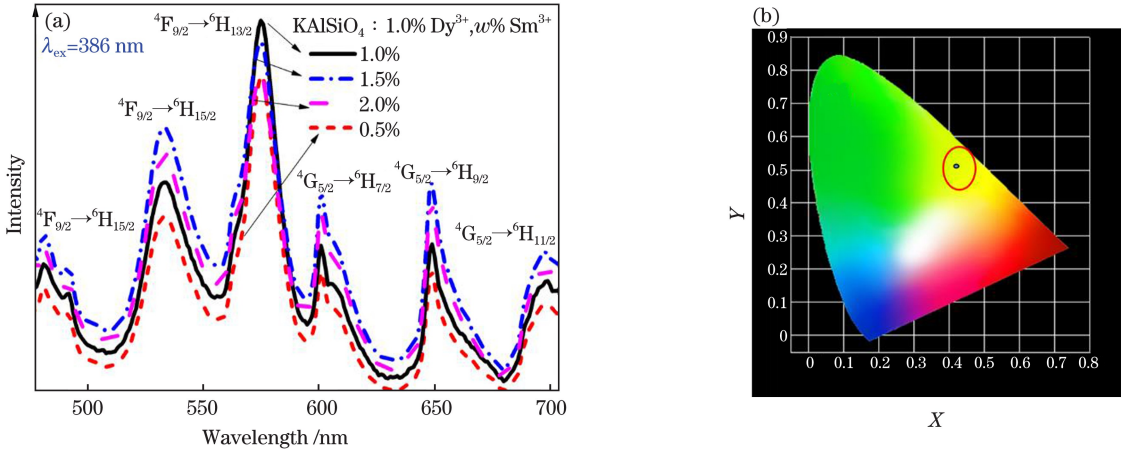


图 5 样品的发射光谱和色坐标。(a)  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  荧光粉在 386 nm 激发下的发射光谱; (b)  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  荧光粉的色坐标

Fig. 5 Emission spectra and color coordinates of samples. (a) Emission spectra of  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  phosphors under 386 nm excitation; (b) color coordinates of  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  phosphors

从图 5(a) 还可以发现,随着  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数的增加,528 nm 处的发射峰(属于  $\text{Dy}^{3+}$ )发生了轻微的红移现象。这是因为掺杂  $\text{Sm}^{3+}$  离子后,对应的晶胞体积变大,晶体场发生轻微的劈裂,发射带发生 528 nm 到 533 nm 的红移。而 713 nm 处的发射峰(属于  $\text{Sm}^{3+}$ )发生从 713 nm 到 698 nm 的蓝移现象。这是由于随着  $\text{Sm}^{3+}$  摩尔分数的增加, $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Sm}^{3+}$  之间的交叉驰豫现象引起晶格中晶体场的减弱。图 5(b) 是  $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  荧光粉的色坐标,其中 X、Y 分别为横、纵向色度坐标,红圈部分是本文研究区域。可以发现,在 475~710 nm 范围内, $\text{KAlSiO}_4 : 1.0\% \text{Dy}^{3+}, \omega\% \text{Sm}^{3+}$  样品( $\omega = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ )的色坐标位置非常相近,分别是(0.4132, 0.5162), (0.4147, 0.5161), (0.415, 0.5159)和(0.4134, 0.5153),没有发生明显的色坐标移动。这说明该样品在近紫外波长 386 nm 激发下是单色性良好和色度比较稳定的黄绿色荧光粉。

为了进一步分析  $\text{Dy}^{3+}$  到  $\text{Sm}^{3+}$  的能量传递,固定  $\text{Sm}^{3+}$  的摩尔分数为 1.5%,逐渐提高了  $\text{Dy}^{3+}$  的摩

尔分数。图 6(a) 是  $\text{KAlSiO}_4 : 1.5\% \text{Sm}^{3+}, \nu\% \text{Dy}^{3+}$  ( $\nu = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 荧光粉在 403 nm 激发下的发射光谱。可以发现,没有出现  $\text{Dy}^{3+}$  的特征发射峰,但有趣的是,随着  $\text{Dy}^{3+}$  的引入, $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J = 7/2, 9/2$ ) 特征发射峰强度与单掺杂 1.5%  $\text{Sm}^{3+}$  的样品相比出现了明显的增强。通过理论计算,发现  $\text{Sm}^{3+}$  发射强度提高了 6.5 倍。在 403 nm 激发下, $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  没有发生浓度猝灭现象,它们之间也没有发生能量传递,这个结果与文献[14]研究结果恰恰相反。交叉驰豫过程占主导地位,促进了  $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Sm}^{3+}$  离子之间的能量迁移,导致  $\text{Sm}^{3+}$  离子特征发射峰强度逐渐增强。说明该样品中没有出现从  $\text{Sm}^{3+}$  到  $\text{Dy}^{3+}$  的能量回传, $\text{Dy}^{3+}$  的掺入可以很好地敏化  $\text{Sm}^{3+}$  的发光强度。根据  $\text{KAlSiO}_4 : \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  荧光粉的发光特性以及  $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  离子的能级跃迁情况,推测了  $\text{KAlSiO}_4 : \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  的能量转移过程。图 6(b) 是  $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  之间的能量传递机理图,其中  $\eta$  为能量传递效率。可以看到, $\text{Dy}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2}$  能级略高于

Sm<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> 能级,因此可以进一步证明 Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 离子之间的能量传递是通过非辐射能量传递方式来实现的。在 386 nm 激发下,Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 离子的特征发射峰都可以被有效激发,激发的电子通过非辐射跃迁(Non-radiative relaxation,简称 NR)分别达到 Dy<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级和 Sm<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> 能级。Sm<sup>3+</sup> 离子能级上的电子通过非辐射跃迁从<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> 能

级弛豫到<sup>6</sup>H<sub>J/2</sub>(J=5,7,9,11)上并释放能量。对于 Dy<sup>3+</sup>,部分电子从<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级释放到较低的能级<sup>6</sup>H<sub>J/2</sub>(J=15,13,11)上并释放能量,在这个过程中,<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级的部分能量转移到 Sm<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>,即能量逐渐从 Dy<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> →<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> 转移到 Sm<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> →<sup>6</sup>H<sub>J/2</sub>(J=7,9,11),实现了非辐射能量传递(Energy transfer,简称 ET)。

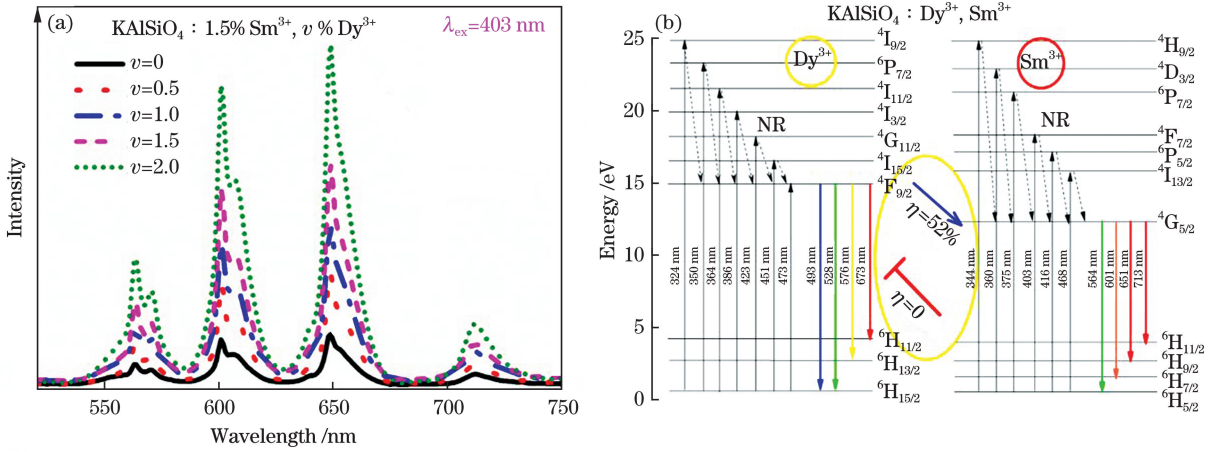


图 6 样品的发射光谱和能量传递机理图。(a) KAlSiO<sub>4</sub>:1.5% Sm<sup>3+</sup>, v% Dy<sup>3+</sup> 荧光粉在 403 nm 激发下的发射光谱; (b) Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 之间的能量传递机理图

Fig. 6 Emission spectra of samples and mechanism for energy transfer. (a) Emission spectra of KAlSiO<sub>4</sub>:1.5% Sm<sup>3+</sup>, v% Dy<sup>3+</sup> phosphors under 403 nm excitation; (b) mechanism for energy transfer between Dy<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>

### 3.3 KAlSiO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>,Sm<sup>3+</sup> 荧光粉的荧光寿命分析

为了进一步证明两个离子之间的能量传递,测出了寿命衰减曲线。图 7 (a)、(b) 分别是 KAlSiO<sub>4</sub>:1.0% Dy<sup>3+</sup>, w% Sm<sup>3+</sup> (w=0.5,1.0,1.5,2.0) 荧光粉中 Dy<sup>3+</sup> 的寿命衰减曲线和 Sm<sup>3+</sup> 的

寿命衰减曲线。随着 Sm<sup>3+</sup> 摩尔分数的增加,576 nm 处的 Dy<sup>3+</sup> 的寿命逐渐减小(单掺杂样品 KAlSiO<sub>4</sub>:1.0% Dy<sup>3+</sup> 的寿命为 1.8 ms),651 nm 处的 Sm<sup>3+</sup> 的寿命先增大后减小,与发射光谱特性一致(样品 KAlSiO<sub>4</sub>:1.5% Sm<sup>3+</sup> 的寿命为

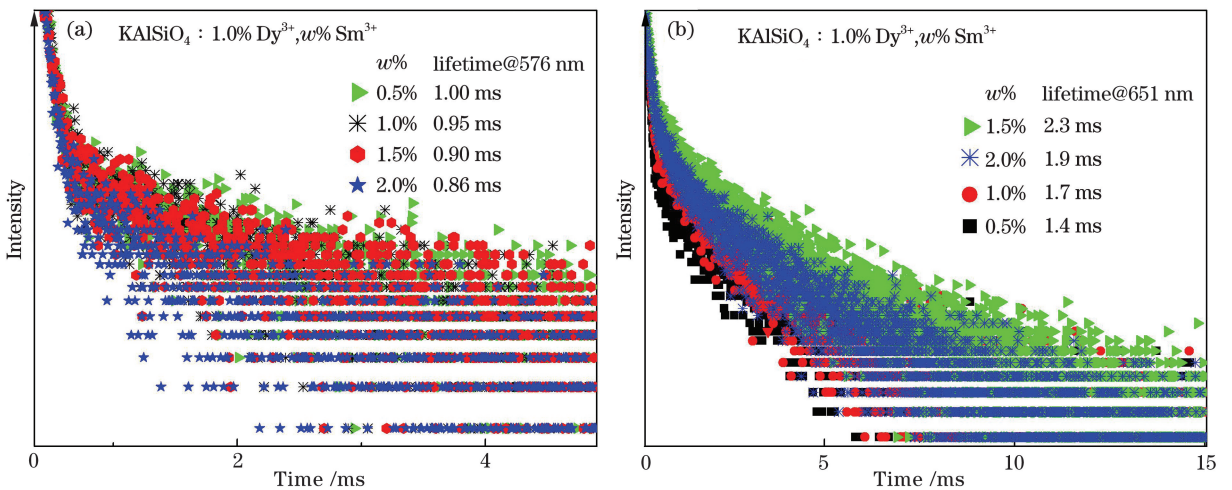


图 7 样品的寿命衰减曲线。(a) KAlSiO<sub>4</sub>:1.0% Dy<sup>3+</sup>, w% Sm<sup>3+</sup> 荧光粉中 Dy<sup>3+</sup>; (b) KAlSiO<sub>4</sub>:1.0% Dy<sup>3+</sup>, w% Sm<sup>3+</sup> 荧光粉中 Sm<sup>3+</sup>

Fig. 7 Lifetime decay curves of samples. (a) Dy<sup>3+</sup> in KAlSiO<sub>4</sub>:1.0% Dy<sup>3+</sup>, w% Sm<sup>3+</sup> phosphors; (b) Sm<sup>3+</sup> in KAlSiO<sub>4</sub>:1.0% Dy<sup>3+</sup>, w% Sm<sup>3+</sup> phosphors

0.99 ms)。这些现象进一步证明能量从 Dy<sup>3+</sup> 转移到 Sm<sup>3+</sup>。所有的寿命测量都是在室温 (Room temperature, 简称 RT) 下进行的。图 8 是 Sm<sup>3+</sup> 摩尔分数与 Dy<sup>3+</sup> 的寿命和能量传递效率的关系图。可以看到, 能量传递效率可达 52%。

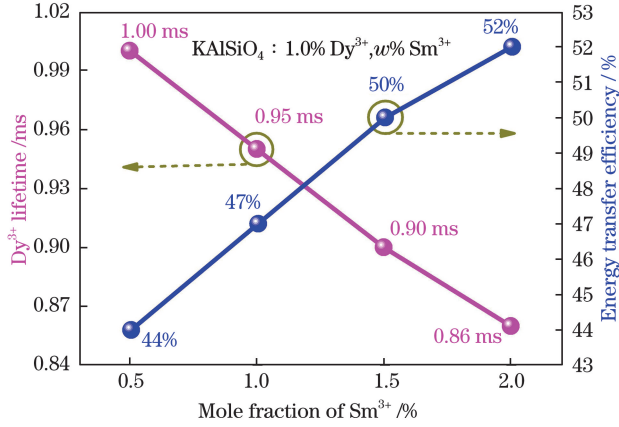


图 8 Sm<sup>3+</sup> 浓度与 Dy<sup>3+</sup> 的寿命和能量传递效率的关系

Fig. 8 Relationship of Dy<sup>3+</sup> lifetime and energy transfer efficiency with Sm<sup>3+</sup> concentration

图 7(a)、(b) 显示的寿命可用平均寿命公式计算<sup>[16]</sup>:

$$\tau^* = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (2)$$

式中:  $\tau^*$  为样品的平均寿命;  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别是短寿命和长寿命;  $A_1$  为短寿命对应的常数因子;  $A_2$  为长寿命对应的常数因子。

Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 之间的能量传递效率<sup>[4, 17]</sup> 为

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (3)$$

式中:  $\tau_0$  和  $\tau$  分别为 KAlSiO<sub>4</sub>: 1.0% Dy<sup>3+</sup> 和 KAlSiO<sub>4</sub>: 1.0% Dy<sup>3+</sup>,  $\omega\%$  Sm<sup>3+</sup> 中 Dy<sup>3+</sup> 的寿命。当  $\omega=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$  时, Dy<sup>3+</sup> 到 Sm<sup>3+</sup> 能量传递效率分别为 44%, 47%, 50% 和 52%。Dy<sup>3+</sup> 失去了能量, 它是供体(D); Sm<sup>3+</sup> 获得了能量, 它是受体(A)。D-A 之间的能量传递作用属于电多级相互作用, 离子之间能量转移的临界距离( $R_c$ ) 大约等于一个离子平均拥有的球体半径的两倍<sup>[11, 18]</sup>:

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

式中:  $R_c$  是 Dy<sup>3+</sup> 到 Sm<sup>3+</sup> 的能量传递临界距离;  $X_c$  是临界浓度;  $N$  是晶胞中每个单元格的单位数。前面已提到 KAlSiO<sub>4</sub> 的空间群是 P212121 (19),  $V=1215.8 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $X_c=0.015$ ,  $N=12$ , 因此计算出的  $R_c=23.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 大于  $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 属

于电多级相互作用。共振能量传递作用分为交换作用和电多级相互作用。电多级相互作用区判别公式<sup>[18-17]</sup> 为

$$\frac{I_{SO}}{I_S} \propto C^{\frac{n}{3}}, \quad (5)$$

式中:  $I_{SO}$  是 Dy<sup>3+</sup> 在单掺样品里的发射强度;  $I_S$  是 Dy<sup>3+</sup> 在共掺样品里的发射强度;  $C$  是 KAlSiO<sub>4</sub>: 1.0% Dy<sup>3+</sup>,  $\omega\%$  Sm<sup>3+</sup> ( $\omega=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 荧光粉中 Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 的浓度之和;  $n$  是浓度指数。  $n=6, 8, 10$  分别对应电偶级-电偶级、电偶级-电四级和电四级-电四级相互作用。图 9 为  $I_{SO}/I_S$  与  $C^{n/3}$  的关系图, 其中  $R^2$  为拟合线的斜率。由图 9 可知, 当  $n=10$  时存在最佳的线性关系, 这说明 Dy<sup>3+</sup> 到 Sm<sup>3+</sup> 的能量传递作用是电多级相互作用里的电四级-电四级(EQQ)相互作用。

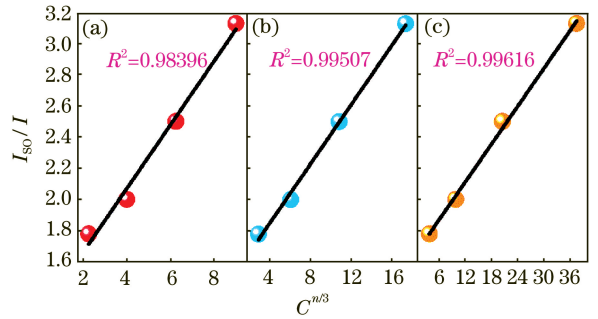


图 9  $I_{SO}/I_S$  与  $C^{n/3}$  的关系。

(a)  $n=6$ ; (b)  $n=8$ ; (c)  $n=10$

Fig. 9 Relationship between  $I_{SO}/I_S$  and  $C^{n/3}$ .

(a)  $n=6$ ; (b)  $n=8$ ; (c)  $n=10$

## 4 结 论

通过高温固相法制备了 KAlSiO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 系列荧光粉材料, 并研究了 Dy<sup>3+</sup> 和 Sm<sup>3+</sup> 的掺入对荧光粉发光性能的影响。当固定 Dy<sup>3+</sup> 浓度时, 随着 Sm<sup>3+</sup> 浓度的增加, 发生从 Dy<sup>3+</sup> 到 Sm<sup>3+</sup> 的能量传递, KAlSiO<sub>4</sub>: 1.0% Dy<sup>3+</sup>,  $\omega\%$  Sm<sup>3+</sup> 在 576 nm 处的发光强度降低到 1/3.5。当固定 Sm<sup>3+</sup> 的浓度时, 随着 Dy<sup>3+</sup> 浓度的增加, KAlSiO<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 在 651 nm 处的发光强度提高了 6.5 倍, 没有发生从 Sm<sup>3+</sup> 到 Dy<sup>3+</sup> 的能量回传现象。这是因为敏化剂 Dy<sup>3+</sup> 的引入促进了晶格的匹配, Sm<sup>3+</sup> 更好地进入了基质晶格里面, 快速形成了稳定的发光中心, Sm<sup>3+</sup> 的发光强度得到大幅度增强。其中的能量传递效率高达 52%, 能量传递作用属于电多级相互作用。量子产率高达

42.6%, 荧光粉将吸收的能量转变成荧光能量的能力较好, 有利于制备优质铝硅酸盐发光材料。研究表明, 所合成的黄绿色  $\text{KAlSiO}_4 : \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  新型荧光粉材料具有良好的色度稳定性, 这为稀土掺杂硅酸盐荧光粉在 LED 照明中的应用提供了参考。

## 参 考 文 献

- [1] Song E H, Jiang X X, Zhou Y Y, et al. Heavy  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  phosphor for high-efficient near-infrared light-emitting diode and the night-vision application[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(24): 1901105.
- [2] Jiang H J, Jia Y L, Qu T L, et al. Yellow persistent phosphor  $\text{Ba}_{13.35}\text{Al}_{30.7}\text{Si}_{5.3}\text{O}_{70} : \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  from the energy regulation of rare-earth ions [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(4): 6923-6930.
- [3] Wang L, Xie R J, Suehiro T, et al. Down-conversion nitride materials for solid state lighting: recent advances and perspectives [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(4): 1951-2009.
- [4] Shen Y L, Wan Y, Ye Y, et al. Luminescent properties and energy transfer of  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  phosphors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(2): 0216003.  
沈玉玲, 万英, 叶颖, 等.  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  荧光粉的发光性质和能量传递[J]. *光子学报*, 2019, 48(2): 0216003.
- [5] Zhou Z X, Abuduwufu T, Ma Y Y, et al. Luminescence behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_2\text{O}_8$  [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2017, 35(2): 189-196.  
周芷萱, 吐沙姑·阿不都吾甫, 马媛媛, 等.  $\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{2+x}\text{Si}_2\text{O}_8$  中  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的发光行为研究 [J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(2): 189-196.
- [6] Su X N, Wan Y, Zhou Z X, et al. Luminescence properties and energy transfer of  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4 : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphor [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(23): 230701.  
苏小娜, 万英, 周芷萱, 等.  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4 : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发光特性和能量传递[J]. *物理学报*, 2017, 66(23): 230701.
- [7] Dilare·Halimulati, Shen Y L, Wang Q L, et al. Luminous properties and energy transfer of green phosphors  $\text{NaAlSiO}_4 : \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  [J]. *Shandong Industrial Technology*, 2019(7): 243-245.  
迪拉热·哈力木拉提, 沈玉玲, 王庆玲, 等. 绿色荧
- 光粉  $\text{NaAlSiO}_4 : \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  的发光特性及能量传递 [J]. *山东工业技术*, 2019 (7): 243-245.
- [8] Wang Q L, Dilare·Halimulati, Shen Y L, et al. Effect of polyhedral co-substitution on the crystal structure and luminescence color of  $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$  [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(10): 100701.  
王庆玲, 迪拉热·哈力木拉提, 沈玉玲, 等. 多面体共替代对  $\text{Sr}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$  晶体结构和发光颜色的影响 [J]. *物理学报*, 2019, 68(10): 100701.
- [9] Shi W J, Chen S L, Chang J Z, et al. Synthesis and luminescent properties of  $\text{KAlSiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2014, 32(2): 164-169.  
石文杰, 陈松岭, 常加忠, 等.  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂铝硅酸钾发光材料的合成及性能研究 [J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(2): 164-169.
- [10] Wan Y, Abuduwufu T, Yusufu T, et al. Photoluminescence properties and energy transfer of a single-phased white-emitting  $\text{NaAlSiO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  phosphor [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(9): 850-856.
- [11] Zhou W J, Gu M, Ou Y Y, et al. Concentration-driven selectivity of energy transfer channels and color tunability in  $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  for warm white LEDs [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(13): 7433-7442.
- [12] Tan X, Wang Y R, Zhang M Y. Solvothermal synthesis, luminescence and energy transfer of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  nanocubes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 353: 65-70.
- [13] Pavitra E, Seeta Rama Raju G, Yu J S. Tunable emissions from  $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  ions co-activated  $\text{SrY}_2\text{O}_4 : \text{Er}^{3+}$  nanocrystalline phosphors for LED and FED applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 592: 157-163.
- [14] Naresh V, Buddhudu S. Analysis of energy transfer based emission spectra of  $(\text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}) : \text{Li}_2\text{O-LiF-B}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  glasses [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 147: 63-71.
- [15] Qiu K H, Xu L, Li J F, et al. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Ca}_2\text{Li}_2\text{BiV}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$  phosphor [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(2): 161-165.  
邱克辉, 徐磊, 李峻峰, 等.  $\text{Ca}_2\text{Li}_2\text{BiV}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$  荧光粉的制备和发光性能 [J]. *发光学报*, 2012,



- 33(2): 161-165.
- [16] Chen K, Wang X J, Yang G H, et al. Luminescent properties of  $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Bi}^{3+}$  codoped phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(2): 0216001.  
陈凯, 王小军, 杨国辉, 等.  $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$  及  $\text{Bi}^{3+}$  共掺杂荧光粉的发光性能研究 [J]. *光学学报*, 2019, 39(2): 0216001.
- [17] Wang X J, Liang L F, Chen K, et al. Synthesis and luminescence properties of  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{M}(\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+})$  phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(11): 1116001.  
王小军, 梁利芳, 陈凯, 等.  $\text{Sr}_5\text{MgLa}_{2-x-y}(\text{BO}_3)_6 : x\text{Bi}^{3+}, y\text{M}(\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+})$  荧光粉的合成及发光性能 [J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1116001.
- [18] Mi W X, Cao L L, Chu S Q, et al. Luminescence properties and energy transfer mechanism of  $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  green phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(8): 0816002.  
糜万鑫, 曹丽丽, 楚司祺, 等. 绿色荧光粉  $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  的发光特性及  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  能量传递机理 [J]. *光学学报*, 2019, 39(8): 0816002.