

激光与光电子学进展

电荷补偿剂 Li⁺ 的掺入对 CaMgSiO₄:Sm³⁺ 红色
荧光粉发光性能的影响阿依努热木·吐尔逊^{1,2}, 王磊^{1,2}, 苏比伊努尔·吉力力^{1,2}, 艾尔肯·斯地克^{1,2*}¹新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054;²新疆发光矿物与光功能材料研究重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘要 为了提高 Sm³⁺ 在 CaMgSiO₄ 中的发光性能, 采用高温固相法制备了 Li⁺ 作为电荷补偿剂掺入 CaMgSiO₄:Sm³⁺ 的硅酸盐发光材料。实验结果表明, 所制备的 CaMgSiO₄:x Sm³⁺, y Li⁺ 样品均为纯相, Sm³⁺ 和 Li⁺ 的掺入并没有导致晶体结构的改变。在 400 nm 近紫外波长激发下, CaMgSiO₄:Sm³⁺ 的发射峰分别位于 562、576、601、650 nm 处, 这是由 Sm³⁺ 的 4f-4f 跃迁引起的。此外, 从共掺杂样品的光谱中可以看出 Li⁺ 的掺入明显提高了 Sm³⁺ 的发光强度和发射峰积分面积。荧光粉的色坐标在红色区域 (0.605, 0.394) 且色纯度高达 93.3%。当温度升到 150 °C 时, 发射峰的峰值强度保持在室温时的 73.5%, 这表明该荧光粉具有较好的热稳定性。以上结果表明, 该荧光粉在固体照明领域具有潜在的应用前景。

关键词 材料; CaMgSiO₄:Sm³⁺, Li⁺ 荧光粉; Li⁺ 电荷补偿剂; 色纯度; 发射峰积分面积; 热稳定性

中图分类号 O482.31; O614.33

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1316002

Effect of Charge-Compensator Li⁺ Doping on Luminescence Performance
of CaMgSiO₄:Sm³⁺ Red-Emitting PhosphorTuerxun·Ayinuremu^{1,2}, Wang Lei^{1,2}, Jilili·Subiyinuer^{1,2}, Sidike·Aierken^{1,2*}¹School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, Xinjiang, China;²Xinjiang Key Laboratory for Luminescence Minerals and Optical Functional Materials, Urumqi 830054, Xinjiang, China

Abstract We prepared Li⁺ as a charge compensator using the high-temperature solid-state method and doped it into the silicate matrix of CaMgSiO₄:Sm³⁺ to improve the luminescence properties of Sm³⁺ in CaMgSiO₄. The experimental results show that the CaMgSiO₄:x Sm³⁺, y Li⁺ samples are pure phases, and introducing Sm³⁺ and Li⁺ do not change the crystal structure. Under the excitation of the near-ultraviolet of 400 nm caused by the 4f-4f transition of Sm³⁺ ions, the emission peaks of CaMgSiO₄:Sm³⁺ are 562, 576, 601, and 650 nm respectively. Additionally, from the spectra of co-doped samples, incorporating Li⁺ significantly enhances the luminescence intensity and emission peak integral area of Sm³⁺. Moreover, the color coordinates of the samples are in the red region (0.605, 0.394) and the color purity is up to 93.3%. At 150 °C, the peak intensity remains at 73.5% of that at room temperature, indicating that the phosphor has good thermal stability. The phosphor has a potential application prospect in solid lighting.

Key words materials; CaMgSiO₄:Sm³⁺, Li⁺ phosphor; Li⁺ charge-compensator; color purity; integrated area of emission spectrum; thermal stability

1 引言

白光 LED 作为 21 世纪引人注目的一种新型光源, 被广泛应用于各种照明领域, 如日常照明、农业种植和液晶显示器等。随着全球电力消耗的不断增加,

市场对光源的需求也在提高, 因此出现了具有功率高、寿命长、节能、环保等优点的固态发光白光 LED^[1-3]。白光 LED 实现白光发射常见的一种方法是将单个或多个荧光粉集成在 LED 芯片上, 并使用紫外光或蓝光 LED 芯片激发荧光粉发出荧光, 形成白光发射^[4]。其

收稿日期: 2021-12-27; 修回日期: 2022-02-28; 录用日期: 2022-03-03

基金项目: 新疆自治区高校科研计划项目(XJEDU20171009)、新疆师范大学校级科研平台招标课题(KWFG2005)

通信作者: *aierkenjiang@sina.com

中,目前商用的由蓝光芯片和黄色荧光粉 YAG:Ce³⁺ 组成的白光 LED 缺少红光成分,导致制造的 LED 器件存在色温高、显色指数低等缺陷。因此,开发一类具有高性能的新型红色荧光粉材料对满足当前照明技术的需求至关重要^[5-6]。

Sm³⁺ 在新型稀土发光材料中是个比较重要的激活剂之一。由于其特有的⁴G_{5/2}-⁶H_J (J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2) 跃迁而发出橙红色的光,因此,可以弥补传统白光 LED 缺少红光的缺陷,有利于提高显色指数。此外,它在紫外-可见光区具有强烈的吸收^[7]。所以,基于 Sm³⁺ 掺杂的新型荧光粉的研究引起了广泛的关注。Singh 等^[8] 采用溶胶-凝胶法制备了具有氧磷灰石结构的 Sr₂La₈(SiO₄)₆O₂:Sm³⁺ 橙红色荧光粉,发现 Sm³⁺ 的摩尔分数为 0.07 时,该荧光粉的发光强度最强,在固体照明领域具有应用前景。Shi 等^[9] 对 NaY(MoO₄)₂:Sm³⁺ 荧光粉的光致发光特性和热稳定性进行了分析,发现该荧光粉在温度传感器方面具有潜在的应用价值。Ma 等^[10] 通过高温固相法制备了被近紫外光能够激发的 Ba₃Sc(PO₄)₃:Sm³⁺ 橙红色荧光粉,研究发现该荧光粉具有良好的量子效率,其量子效率高达 53.5%。此外,通过共掺杂 Li⁺, K⁺, Na⁺ 等电荷补偿剂离子来提高 Sm³⁺ 掺杂的红色荧光粉的发光性能的研究越来越多^[11-13]。在稀土离子掺杂的荧光粉中,选择合适的基质材料是实现荧光粉有效发光的重要因素。与其他的基质材料相比,硅酸盐材料由于其成本低、物理化学热稳定性好,并且可调发光性能高等特点成为了广大研究者的首选研究对象。本文选用的 CaMgSiO₄ 硅酸盐属于 Pbnm 空间群的橄榄型晶体结构。在晶体中,每个 Ca 都由具有 C_s 点对称的 O 原子形成八配位的多面体。每个 Mg 也是通过 C_i 点对称的 O 原子形成八配位的多面体。由于 Sm³⁺ 具有低对称性特征,钙的位点非常适合它的发光^[14]。据本课题组所知,其他课题组对 Ce³⁺ 和 Eu²⁺ 掺杂的 CaMgSiO₄ 发光材料的发光特性已有研究并报道过^[15-16]。然而,掺杂 Sm³⁺ 的 CaMgSiO₄ 荧光粉的发光性能研究还较少。

本文通过高温固相法合成了 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ (y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) 红色荧光粉。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 分析了相的形成和形貌的变化。共掺杂样品在近紫外波长为 400 nm 激发下,具有较强的红色⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} (601 nm) 发射,并且电荷补偿剂 Li⁺ 使晶格内部达到平衡,使荧光粉的发射强度和发射峰积分面积有所提高。荧光粉的色坐标均在红色区域,具有较高的色纯度,而且热稳定性也比较好。此研究为该荧光粉在固体照明上的应用提供了实验依据。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法在 1350 °C, 360 min 条件下在

MF-1750C 型贝意克高温箱式炉内制备了 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ (y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) 新型红色荧光粉。用到的主要原料如表 1 所示。

表 1 CaMgSiO₄:Sm³⁺, Li⁺ 荧光粉主要原料

Table 1 Main raw materials of CaMgSiO₄:Sm³⁺, Li⁺ phosphor

Chemical formula of raw material	Purity	Production company
CaCO ₃	99.99%	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.
MgO	99.99%	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.
SiO ₂	99.99%	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.
Sm ₂ O ₃	99.90%	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.
Li ₂ CO ₃	99.99%	Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co., Ltd.

所有原料均用物质的量的比例来计算(摩尔分数)。称量好的药品分别放在玛瑙研钵中充分研磨,一直到混合均匀为止(一般需要 30 min)。将均匀混合的样品分别放入刚玉坩埚里,在高温箱式炉里煅烧,升温速率为 5 °C/min。当样品冷却到室温时,取出再二次研磨进行表征。

2.2 测试方法

使用的仪器参数和实验方法如表 2 所示。本研究有关测量均在室温下进行。

表 2 测试方法和仪器参数

Table 2 Test method and instrument parameters

Experimental method	Test instrument name (or software name)
Phase analysis	Shimadzu XRD-6100 powder diffractometer
Scanning electron microscope	JSM-7610F plus emission scanning electron microscope
Energy dispersion spectrum	X-MaxN energy spectrometer
Photoluminescence spectrum (lifetime)	FLS920 steady/transient fluorescence spectrometer, Edinburgh, UK
Thermal stability	FLS980 high temperature fluorescent
Color coordinates	CIE 1931 color space

3 实验结果与讨论

3.1 X 射线衍射分析

图 1(a) 是 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ (y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2) 样品的 XRD 图。通过 XRD 来检测制备样品的相纯度。XRD 结果表明:所制备样品的衍射峰都与标准的 PDF#11-0353 卡片一致,少量的 Sm³⁺、Li⁺ 的掺入对主晶格的晶体结构没有太大的影响,说明

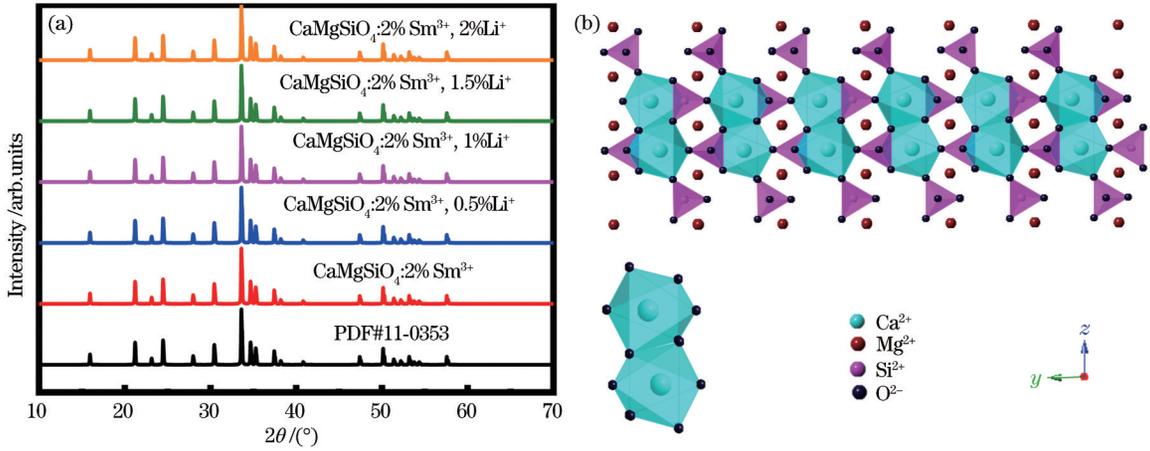


图 1 样品的物相分析。(a) $\text{CaMgSiO}_4:2\% \text{Sm}^{3+}, y\% \text{Li}^+$ ($y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 的 XRD 图; (b) CaMgSiO_4 的晶体结构
Fig. 1 Phase analysis of sample. (a) XRD patterns of $\text{CaMgSiO}_4:2\% \text{Sm}^{3+}, y\% \text{Li}^+$ ($y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$); (b) crystal structure of CaMgSiO_4

合成的样品均为纯相。图 1(b) 是 CaMgSiO_4 的晶体结构。 CaMgSiO_4 对应的空间群为 Pbnm , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 是正交晶系结构, 晶胞参数 $a = 4.763 \times 10^{-10} \text{ m}$, $b = 10.849 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 6.294 \times 10^{-10} \text{ m}$, $v = 325.23 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ 。晶体中可能被取代的阳离子格位分别为: Ca^{2+} ($r = 1.12 \times 10^{-10} \text{ m}$, CN 为 8, CN 表示配位数)、 Mg^{2+} ($r = 0.89 \times 10^{-10} \text{ m}$, CN 为 8)。掺杂的稀土离子半径为: Sm^{3+} ($r = 1.079 \times 10^{-10} \text{ m}$, CN 为 8)。根据离子半径相近原理, 掺杂的稀土离子应将占据与它离子半径相近的阳离子格位, 因此在样品中 Sm^{3+} 更倾向于占据 Ca^{2+} 格位^[17]。

图 2(a)~2(d) 是 $\text{CaMgSiO}_4:2\% \text{Sm}^{3+}, y\% \text{Li}^+$ ($y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 的晶胞参数变化图。随着 Li^+ 掺入摩尔分数的增加样品的晶胞参数变化有所不同, 用正交晶系晶面间距 $d(hkl)$ 与晶面组 (hkl) 的关系式为

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

式中: a, b, c 为细胞棱长; $v = abc$ 为晶胞体积。从图可知, 随着 Li^+ 摩尔分数增大, 晶胞参数 a, b, c, v 值均在不同程度上减小, 原因在于大半径的 Ca^{2+} 格位被小半径的 $\text{Sm}^{3+}, \text{Li}^+$ 取代后, 晶胞体积收缩, 导致晶胞参数逐渐呈下降趋势。

通过 SEM 对样品的形貌进行了表征。从图 3(a)~3(b) 可以看出, 它由凝聚球形和多边形颗粒组成, 样品表面较为粗糙, 是较为紧密的球状结构。由于样品在高温下烧结, 存在晶粒高度团聚现象, 这也是高温固相法固有的特点。图 3(c) 是该荧光粉的能量色散光谱图 (EDS) 和原子比。从图可知, 样品颗粒中含有 O、Mg、Si、Ca、Sm 等 5 种元素, 没有多余的杂质, 其证明制备出来的荧光粉是纯相。各元素原子的摩尔分数分

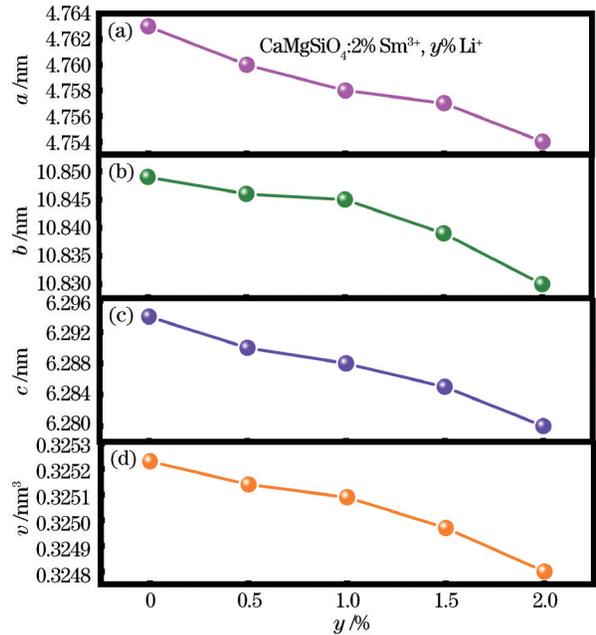


图 2 $\text{CaMgSiO}_4:2\% \text{Sm}^{3+}, y\% \text{Li}^+$ ($y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 的晶胞参数随 Li^+ 掺入摩尔分数的变化图。(a) 参数 a 的变化; (b) 参数 b 的变化; (c) 参数 c 的变化; (d) 参数 v 的变化

Fig. 2 Variation of unit cell parameters of $\text{CaMgSiO}_4:2\% \text{Sm}^{3+}, y\% \text{Li}^+$ ($y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) with doping concentration of Li^+ . (a) Variation of a ; (b) variation of b ; (c) variation of c ; (d) variation of v

别为 52.53%、11.41%、12.78%、22.09%、1.19%。其中 Sm 元素的含量明显低于其他几种元素^[19]。

3.2 $\text{CaMgSiO}_4:x\% \text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的发光特性

图 4(a) 是 $\text{CaMgSiO}_4:x\% \text{Sm}^{3+}$ ($x = 1, 1.5, 2, 2.5$) 荧光粉在 601 nm 监测下的激发光谱。光谱中在 300~500 nm 范围内出现一系列与 Sm^{3+} 的 f-f 跃迁相关

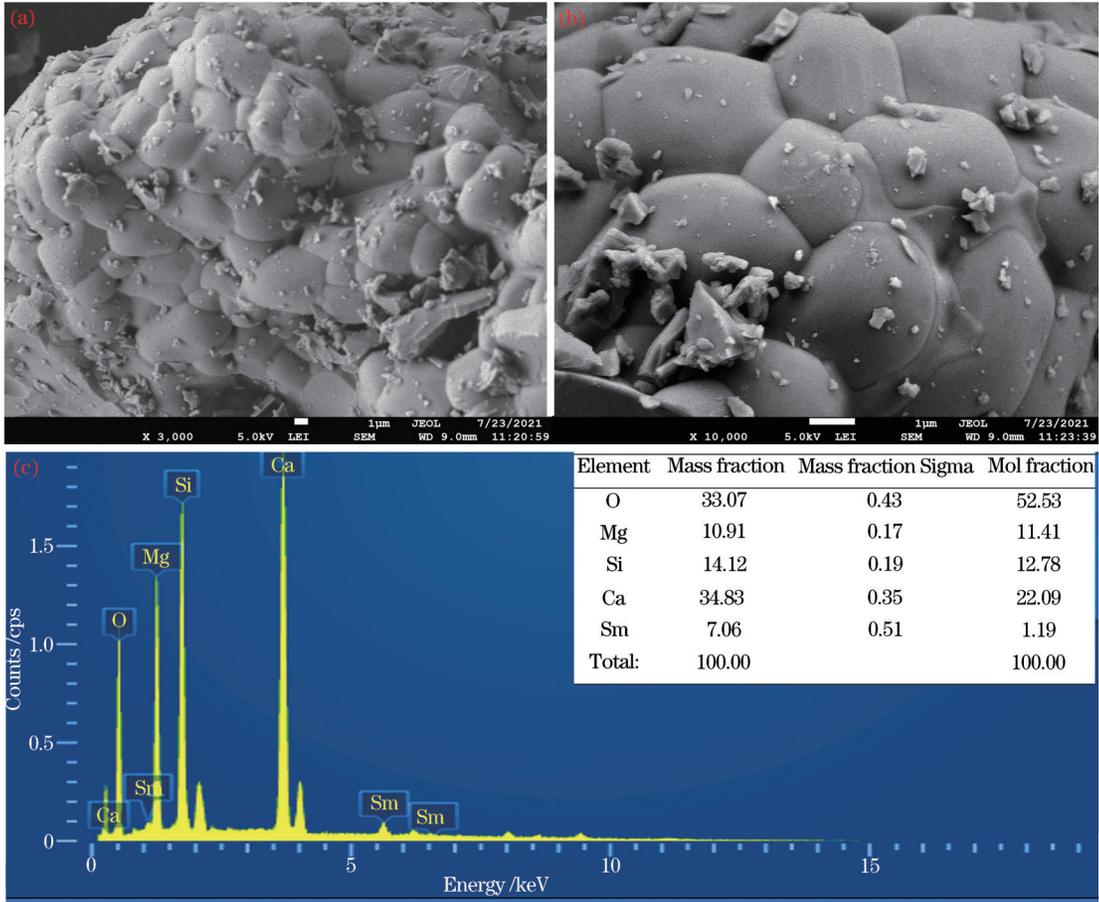


图 3 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺ 荧光粉形貌分析。(a)~(b) SEM 图像;(c) EDS 和各元素原子的摩尔分数

Fig. 3 Morphology analysis of CaMgSiO₄:2% Sm³⁺ phosphor. (a)~(b) SEM image; (c) EDS and mol fraction of atoms of each element

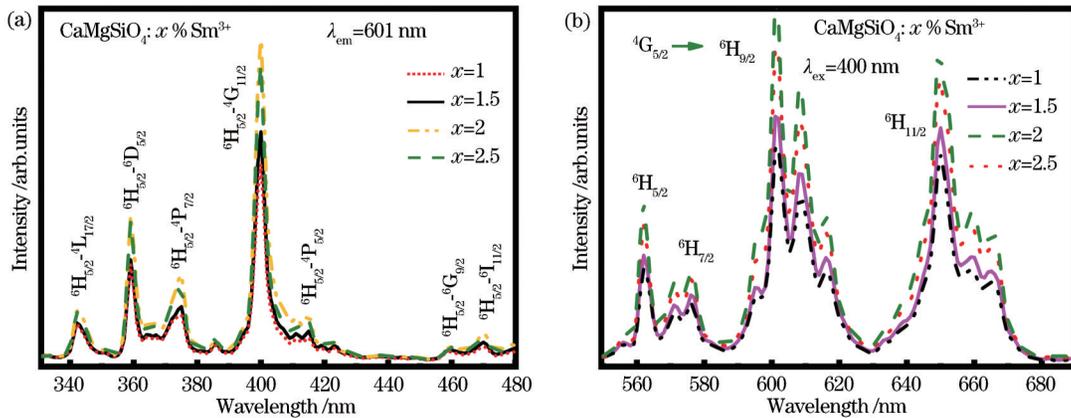


图 4 CaMgSiO₄:x% Sm³⁺ (x = 1, 1.5, 2, 2.5) 荧光粉样品的荧光光谱。(a) 激发光谱;(b) 发射光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of CaMgSiO₄:x% Sm³⁺ (x = 1, 1.5, 2, 2.5) phosphor samples. (a) Excitation spectra; (b) emission spectra

的特征激发峰,并且随着 Sm³⁺ 摩尔分数的增加激发强度也在增强,其中摩尔分数为 2% 时发光强度最强,即最强激发峰在 400 nm 处出现,这是由 Sm³⁺ 的 ⁶H_{5/2} → ⁶G_{11/2} 跃迁引起的。激发结果表明,所制备的荧光粉可以被近紫外 LED 芯片有效地激发^[20]。图 4(b) 是 CaMgSiO₄:x% Sm³⁺ (x = 1, 1.5, 2, 2.5) 荧光粉在 400 nm 激发下的发射光谱。光谱显示出 4 个主要的特

征发射峰,分别是 562、576、601、650 nm,其中由 ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} 跃迁引起的最强发射峰(601 nm)具有强烈的红色发射。光谱中随着 Sm³⁺ 的掺杂摩尔分数的增加,光谱的位置没有变化,但发射强度有明显提高。其中 Sm³⁺ 的掺杂摩尔分数为 2% 时发光强度最强,之后随着摩尔分数的增加发光强度逐渐减弱,这是由摩尔分数猝灭引起的^[21]。引起摩尔分数猝灭的原因可能是随着

Sm³⁺含量的增加,Sm³⁺-Sm³⁺离子之间的临界距离变短,导致相邻激活剂离子之间的相互作用增加,从而产生非辐射弛豫,导致了辐射的重新吸收,并降低了发射强度。一般来说,计算临界距离R_c来确定相互作用类型。由式(2)^[22]计算得

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

式中:R_c是摩尔分数猝灭临界距离;X_e是Sm³⁺临界摩尔分数;v是晶胞体积;N是晶胞中单位单元格数。该系列样品中v=325.23×10⁻³⁰ m³,X_e=0.02,N=4。得出R_c=21.79×10⁻¹⁰ m,大于5×10⁻¹⁰ m。说明此摩尔分数猝灭机理属于多极相互作用。

单一激活剂掺入基质中时,样品的发光强度I与激活剂摩尔分数x的关系^[23]为

$$\lg(I/x) = c - (\theta/3) \lg x, \quad (3)$$

式中:θ是多极相互作用函数;c为常数。当θ=6,8,10时分别属于电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用^[24]。图5是样品在400 nm近紫外光激发下,x=0.01,0.015,0.02,0.025时在601 nm处lg(I/x)与lg(x)的关系,发现拟合斜率为-θ/3≈-1.984,即θ≈6时,对应于电偶极-电偶极相互作用。

3.3 电荷补偿剂对CaMgSiO₄:x% Sm³⁺荧光粉发光特性的影响

在CaMgSiO₄:Sm³⁺荧光粉中,Sm³⁺取代基质中的Ca²⁺阳离子,并占据其格位进入基质中,由于Sm³⁺离子带有3个正电荷,而Ca²⁺离子只带有2个正电荷,因此Sm³⁺处在一个正电荷过剩的状态,所以在基质中出现电荷不平衡。这导致Sm³⁺发光中心周围的晶格扭曲和晶体缺陷,其对发光材料的发光性能造成一定的影响,因此,掺入Li⁺作为电荷补偿剂来减少阳离子被

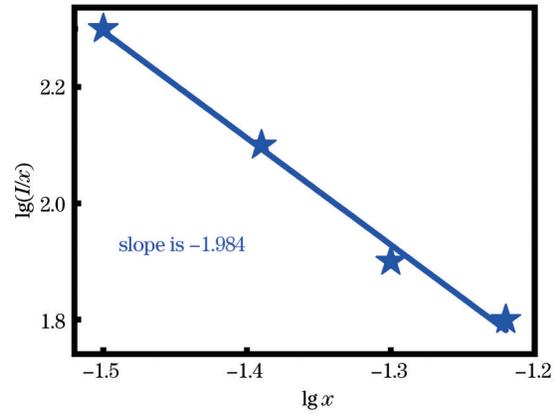


图5 CaMgSiO₄:x% Sm³⁺(x=1,1.5,2,2.5)的摩尔分数猝灭机理图
Fig. 5 Concentration quenching mechanism diagram of CaMgSiO₄:x% Sm³⁺(x=1,1.5,2,2.5)

取代时形成的电荷差异。图6(a)是CaMgSiO₄:2% Sm³⁺和CaMgSiO₄:2% Sm³⁺,1.5% Li⁺代表样品的发射光谱。由图可知,Li⁺的掺入对CaMgSiO₄:Sm³⁺荧光粉发射光谱的峰位和峰形几乎没有影响。但是对CaMgSiO₄:Sm³⁺荧光粉的发射强度有明显影响,其中Li⁺的掺杂摩尔分数为1.5%时样品的发光强度为最强,并且比没有掺杂Li⁺时的提高了2.3倍。说明Li⁺的掺入有利于提高CaMgSiO₄:2% Sm³⁺红色荧光粉的发光性能。图6(b)是CaMgSiO₄:2% Sm³⁺,1.5% Li⁺发射光谱中610 nm处的发射峰积分面积与Li⁺摩尔分数的变化关系图。从图可知,发射峰积分面积随着Li⁺掺杂摩尔分数的增加分别提高了25%、42%、63%、85%、71%。由于掺入了电荷补偿剂Li⁺,减少了基质中的电荷不平衡,为荧光粉提供了更好的化学稳定性,使晶格应力减小,晶格更加完整,有效减少无辐射跃迁,提高了荧光材料的发光强度以及发射峰积分面积^[25]。

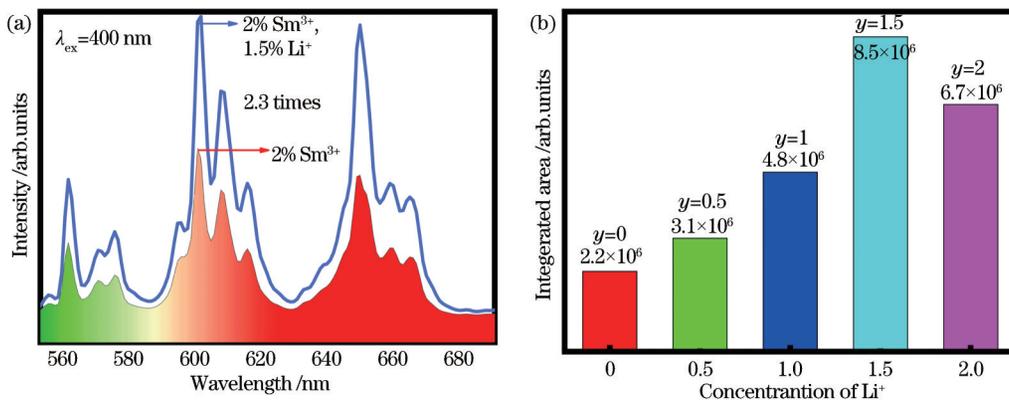
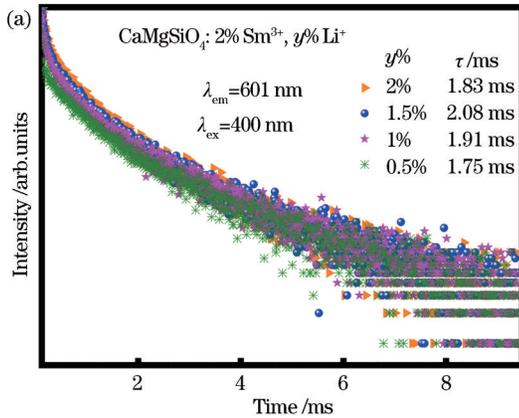


图6 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺的荧光性能。(a)CaMgSiO₄:2% Sm³⁺和CaMgSiO₄:2% Sm³⁺,1.5% Li⁺荧光粉的发射光谱;
(b)CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺样品中Li⁺的摩尔分数与601 nm处发射峰积分面积的关系
Fig. 6 Fluorescence performance of CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺. (a) Emission spectra of CaMgSiO₄:2% Sm³⁺ and CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, 1.5% Li⁺ phosphors; (b) relationship between integrated area at 601 nm in emission spectrum of CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ and concentration of Li⁺

图 7(a)是 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ 系列样品在 601 nm 处的寿命衰减曲线。可以看出,随着 Li⁺ 摩尔分数的增大,Sm³⁺ 寿命逐渐增大。当 y = 1.5% 时,寿命值达到最大,为 2.08 ms。寿命衰减曲线规律与图 4(b)所示的发射光谱规律完全一致,说明对于 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺ 基质而言, Li⁺ 最佳掺杂摩尔分数为 1.5%, 此时的发光效率最高,寿命最长,适合用于白光 LED 照明中。荧光粉的寿命值由下式^[26]计算:

$$\tau^* = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \quad (4)$$



式中: τ^* 表示平均寿命; τ_1 是短寿命; τ_2 是长寿命; A_1, A_2 是拟合参数。对荧光曲线拟合得到 A_1, τ_1, A_2, τ_2 的拟合系数均在 1.0~1.3 之间。

图 7(b)是 CaMgSiO₄: Sm³⁺ 荧光粉的发射机理。在 400 nm 激发下, Sm³⁺ 在 ⁶H_{5/2} 基态的电子通过吸收辐射能量跃迁到 ⁶G_{11/2} 激发态。这些被激发的电子通过非辐射跃迁(NR)弛豫到 ⁴G_{5/2} 能级。此外,电子由 ⁴G_{5/2} 能级跃迁到能量较低的 ⁶H_J (J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2) 能级时释放能量,并分别在 562、576、601、650 nm 处出现 Sm³⁺ 的特征橙色和红色发射^[27]。

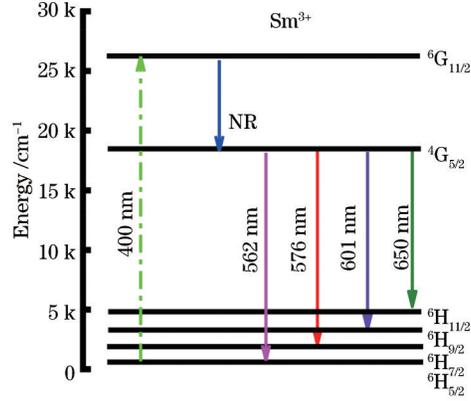


图 7 荧光衰减曲线和发射机理。(a) CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ 系列样品在 601 nm 处的寿命衰减曲线;(b) CaMgSiO₄:Sm³⁺ 荧光粉的发射机理

Fig. 7 Life decay curves and emission mechanism. (a) Life decay curves of CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ samples at 601 nm; (b) emission mechanism of CaMgSiO₄:Sm³⁺ phosphors

CIE 色坐标是评估样品发光性能的基本参数之一。图 8 是 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, 1.5% Li⁺ 代表样品的色坐标和其在日光灯及近紫外灯 365 nm 激发下的照片。图中显示,制备出的荧光粉在日光灯下呈现为白色粉末,而在近紫外灯下发出明亮的红色光。从 CIE 坐标来看样品的色坐标在红光区域及色坐标为 (0.6063, 0.3931)。同样,色纯度也是研究荧光粉发光性能的重要参数。样品的色纯度由下式^[28]计算:

$$C_p = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%, \quad (5)$$

式中: C_p 为色纯度; $(x_d, y_d) = (0.6306, 0.3693)$ 为主波长 600 nm 对应的国际标准色坐标; $(x_i, y_i) = (0.333, 0.333)$ 为标准白光的色坐标; (x_s, y_s) 为代表样品的色坐标,则计算得出的色纯度为 93.3%。由于电荷补偿剂 Li⁺ 的掺入增强了电偶极跃迁引起的特征红色发射的增强,因此色纯度也有所提高。

众所周知,热稳定性是测量荧光粉发光性能的关键指标之一。图 9 是 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, 1.5% Li⁺ 荧光粉在不同温度(25 °C~250 °C)下对应的变温光谱峰值强度变化图。从图可知,当温度升到 150 °C 时,发射峰的峰值强度保持在室温的 73.5%, 这表明该荧光粉具有较好的热稳定性,其在固体照明领域具有潜在

的应用前景^[29]。

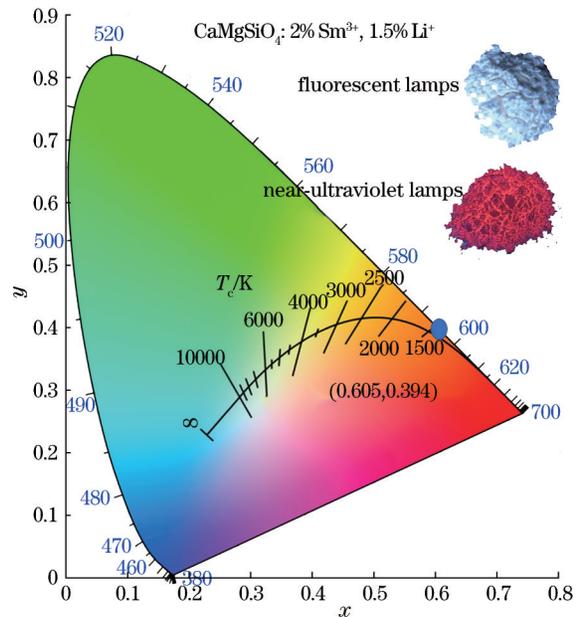


图 8 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, 1.5% Li⁺ 样品的色坐标,插图为其在日光灯及近紫外灯 365 nm 激发下的照片

Fig. 8 Color coordinates of CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, 1.5% Li⁺ sample, illustrated as photos of 365 nm excitation of fluorescent lamps and near-ultraviolet lamps

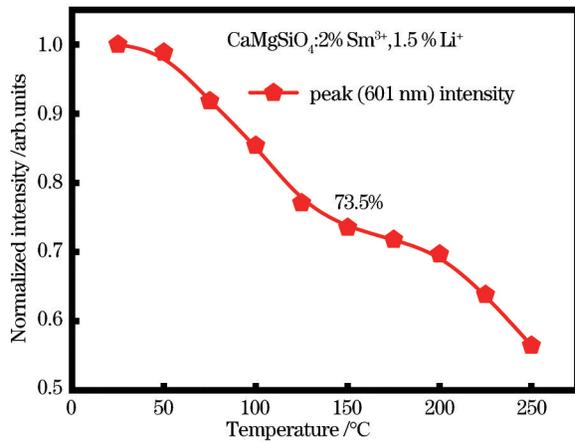


图 9 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, 1.5% Li⁺样品在不同温度下对应的归一化光谱峰值强度变化图

Fig. 9 Normalized peak intensities of CaMgSiO₄: 2% Sm³⁺, 1.5% Li⁺ sample as a function of temperature

4 结 论

通过高温固相法制备了 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ (y = 1, 1.5, 2, 2.5) 红色荧光粉。XRD 结果表明, 所制备的样品均为纯相, Sm³⁺、Li⁺ 的掺入对荧光粉的晶体结构几乎没有影响。SEM、EDS 分析表明, 掺杂的离子已进入主晶格中, 没有多余的杂质。从 CaMgSiO₄:x% Sm³⁺ 荧光粉的光谱中可以看出, 随着 Sm³⁺ 摩尔分数的增加, 样品的发光强度先增大后减小, 掺杂摩尔分数为 2% 时发光强度最强。计算得出 Sm³⁺ 离子之间的相互作用属于电偶极-电偶极相互作用。在提高发光强度方面, 电荷补偿剂 Li⁺ 的掺入改变了 Sm³⁺ 周围晶体场环境的对称性, 使得 CaMgSiO₄:2% Sm³⁺, y% Li⁺ 荧光粉的发光强度相对 CaMgSiO₄:x% Sm³⁺ 荧光粉的发光强度而言提高了 2.3 倍并且发射峰积分面积也提高了 85%。荧光粉的色坐标在红色区域(0.605, 0.394)的色纯度高达 93.3%。当温度升到 150 °C 时, 发射峰的峰值强度保持在室温时的 73.5%, 这表明该荧光粉具有较好的热稳定性。因此所制备的荧光粉以其优异的性能有望应用于固体照明白光 LED 器件领域。

参 考 文 献

[1] Khan S U, Khan W U, Khan W U, et al. Eu³⁺, Sm³⁺ deep-red phosphors as novel materials for white light-emitting diodes and simultaneous performance enhancement of organic-inorganic perovskite solar cells[J]. *Small*, 2020, 16(25): 2001551.

[2] 王小军, 梁利芳, 陈凯, 等. Sr₅MgL_{a_{2-x-y}}(BO₃)₆:xBi³⁺, yM(M=Eu³⁺, Y³⁺) 荧光粉的合成及发光性能[J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1116001.

Wang X J, Liang L F, Chen K, et al. Synthesis and luminescence properties of Sr₅MgL_{a_{2-x-y}}(BO₃)₆:xBi³⁺, yM (M=Eu³⁺, Y³⁺) phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019,

39(11): 1116001.

[3] 陈彩花, 王小军, 蒙丽丽, 等. 稀土离子掺杂 LaAlO₃: RE³⁺ (RE=Eu, Tb, Sm, Tm) 荧光粉的发光性能[J]. *发光学报*, 2018, 39(7): 923-929.

Chen C H, Wang X J, Meng L L, et al. Luminescent properties of rare earth ions doped LaAlO₃: RE³⁺ (RE = Eu, Tb, Sm, Tm) phosphors[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2018, 39(7): 923-929.

[4] Feng H W, Xu H, Feng H T, et al. Tuning photoluminescence in the Ce³⁺/Tb³⁺ doped Ca₂MgSi₂O₇ phosphors[J]. *Optik*, 2019, 193: 162967.

[5] 糜万鑫, 曹丽丽, 楚司祺, 等. 绿色荧光粉 Sr₃P₄O₁₃: Ce³⁺, Tb³⁺ 的发光特性及 Ce³⁺→Tb³⁺ 能量传递机理[J]. *光学学报*, 2019, 39(8): 0816002.

Mi W X, Cao L L, Chu S Q, et al. Luminescence properties and energy transfer mechanism of Sr₃P₄O₁₃: Ce³⁺, Tb³⁺ green phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(8): 0816002.

[6] Zhong J M, Zhao W R, Lan L C, et al. Strong luminescence enhancement of Li₂CaSiO₄:Eu²⁺ phosphors by codoping with La³⁺ [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25(2): 736-741.

[7] Pekgözü İ. Synthesis and photoluminescence properties of MSr₃(BO₃)₃:Sm³⁺ (M = Li, Na)[J]. *Optik*, 2016, 127(8): 4114-4117.

[8] Singh V, Lakshminarayana G, Prabhu N S, et al. Reddish-orange emission from sol-gel derived Sm³⁺-doped Sr₂La₃(SiO₄)₆O₂ phosphors[J]. *Optik*, 2021, 227: 165935.

[9] Shi Z X, Wang J, Shi J, et al. Temperature characteristics of NaY(MoO₄)₂: Sm³⁺ and effect of Li⁺ doping on luminescent properties of phosphors[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(21): 26086-26096.

[10] Ma X X, Mei L F, Liu H K, et al. Structure and fluorescent properties of Ba₃Sc(PO₄)₃: Sm³⁺ red-orange phosphor for n-UV w-LEDs[J]. *Chemical Physics Letters*, 2016, 653: 212-215.

[11] Fhoula M, Dammak M. Optical spectroscopy of thermal stable Na₂ZnP₂O₇: Sm³⁺/(Li⁺, K⁺) phosphors[J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 210: 1-6.

[12] Zhang X, Xu X H, Qiu J B, et al. Effects of Li⁺ on photoluminescence of Sr₅SiO₅: Sm³⁺ red phosphor[J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(9): 097801.

[13] 梁莹, 彭跃红, 杨尔均, 等. 蓝光激发 CaBiNb₂O₉: Li⁺/Sm³⁺ 橙红色荧光粉的制备及发光性能研究[J]. *大学物理实验*, 2020, 33(2): 25-28.

Liang Y, Peng Y H, Yang E J, et al. Synthesis and luminescence properties of orange-red phosphor CaBiNb₂O₉: Sm³⁺/Li⁺ under blue light excitation[J]. *Physical Experiment of College*, 2020, 33(2): 25-28.

[14] Ma J, Huang B X, Zhao X C, et al. *In vitro* degradability and apatite-formation ability of monticellite (CaMgSiO₄) bioceramic[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3754-3759.

[15] Kim D, Lim D, Ryu H, et al. Highly luminous and thermally stable Mg-substituted Ca_{2-x}Mg_xSiO₄:Ce (0 ≤

- $x \leq 1$) phosphor for NUV-LEDs[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(20): 12116-12128.
- [16] Li Y Q, Wang Y H, Xu X H, et al. Photoluminescence properties and valence stability of Eu in CaMgSiO_4 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(2): J39.
- [17] 胡芳芳, 龚海林, 王杰, 等. $\text{NaY}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 透明微晶玻璃的结构和光谱性能研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516020.
Hu F F, Gong H L, Wang J, et al. Structure and spectral properties of $\text{NaY}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ transparent glass-ceramics[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516020.
- [18] Yantake R, Sidike A, Yusufu T. Effect of Eu^{3+} doping on luminescence properties of a $\text{KAlSiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(3): 390-397.
- [19] Verma T, Agrawal S. Investigation of TL characteristics of UV and gamma induced Eu^{3+} and Sm^{3+} activated Y_2O_3 phosphors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 743: 137158.
- [20] Zhou T S, Mei L F, Zhang Y Y, et al. Color-tunable luminescence properties and energy transfer of $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ phosphors[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 111: 191-195.
- [21] 海热古·吐逊, 吐沙姑·阿不都吾甫, 美合日古丽·麦麦提, 等. Sm^{3+} 掺杂天然钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 荧光粉的发光性质研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(9): 1697-1702, 1708.
Tuerxun H, Abudouwufu T, Maimaiti M, et al. Luminescent properties of Sm^{3+} doped natural soda feldspar($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) phosphors[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 46(9): 1697-1702, 1708.
- [22] Yang L X, Mi X Y, Su J G, et al. Tunable luminescence and energy transfer properties in $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Eu}$) phosphors prepared by microwave sintering method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(10): 7941-7951.
- [23] Chen C T, Lin T J, Molokeev M S, et al. Synthesis, luminescent properties and theoretical calculations of novel orange-red-emitting $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Sm}^{3+}$ phosphors for white light-emitting diodes[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 150: 121-129.
- [24] Jia Y T, Xu D H, Wei C, et al. Synthesis and luminescence properties of orange-red phosphor $\text{Ba}_2\text{ScNbO}_6:\text{Sm}^{3+}$ [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(8): 1-8.
- [25] 张哈, 樊国栋, 阮方毅, 等. 电荷补偿剂 Mg^{2+} 对 $\text{CaAl}_{12}(\text{PO}_4)_{0.1}\text{O}_{18.85}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉发光性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(9): 1985-1993.
Zhang H, Fan G D, Ruan F Y, et al. Effect of charge compensator Mg^{2+} on luminescent properties of $\text{CaAl}_{12}(\text{PO}_4)_{0.1}\text{O}_{18.85}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(9): 1985-1993.
- [26] Wang T S, Zhang W T, Wang X M, et al. $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}:\text{Dy}^{3+}, \text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) white-emitting phosphors: charge compensation effect of M^+ on the photoluminescence enhancement[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(10): 14260-14269.
- [27] Ju H D, Liu Y B, Huang X L, et al. Synthesis, photoluminescence and Li^+ concentration effect on new reddish phosphor $\text{Li}_2\text{Sr}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$ for white LEDs[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 120: 108152.
- [28] Zheng J L, Wu X L, Ren Q, et al. Investigation of luminescence properties and energy transfer in Sm^{3+} and Eu^{3+} co-doped $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ red phosphors[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 122: 105857.
- [29] Cao R P, Wang X T, Ouyang X, et al. Thermally stable orange-red emitting $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphor: synthesis and luminescence properties[J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 224: 117292.