

Ca₉NaZn(PO₄)₇:Ce³⁺, Mn²⁺荧光粉的 发光性质及能量传递

马 坤 叶佳意 蒋伟忠*

东华大学材料学院纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620

摘要 采用高温固相还原反应合成了新型单相荧光粉Ca₉NaZn(PO₄)₇:Ce³⁺, Mn²⁺,并对Ce、Mn单、双掺荧光粉的发光性能和能量传递进行分析。在303 nm紫外光激发下,Ce³⁺,Mn²⁺双掺体系发射光谱中位于374 nm和650 nm两处的宽带发射峰分别来自于Ce³⁺的5d→4f和Mn²⁺的⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S)能级跃迁。在该体系中,发现Ce³⁺和Mn²⁺之间存在有效能量传递,使得Mn²⁺的红光发射强度明显增强,能量传递的临界距离R_c=13.85 Å(1 Å=0.1 nm),并被证实属于偶极子-四极子共振能量传递。最终,从CIE色度坐标可以看出,通过对共掺离子浓度相对大小的调节可实现从蓝紫光到红光的颜色调控。

关键词 材料;光学材料;荧光粉;能量传递;颜色调控

中图分类号 O482.31 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.1116001

Luminescence Properties and Energy Transfer of Ca₉NaZn(PO₄)₇:Ce³⁺, Mn²⁺ Phosphor

Ma Kun Ye Jiayi Jiang Weizhong*

State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material science and Engineering, Dong Hua University, Shanghai 200051, China

Abstract A series of novel single-phase Ca₉NaZn(PO₄)₇:Ce³⁺, Mn²⁺ are synthesized by a high temperature solid-state reaction method, and the luminescence properties and energy transfer process are investigated systematically. When excited by 303 nm, the Ce³⁺ and Mn²⁺ co-doped phosphor exhibited two emission peaks centered at 374 nm and 650 nm, which are ascribed to 5d → 4f and ⁴T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S) transition of Ce³⁺ and Mn²⁺, respectively. The results show that the existence of efficient energy transfer between Ce³⁺ and Mn²⁺ can dramatically enhance the emission intensity of Mn²⁺, the critical distance is calculated to be 13.85 Å (1 Å=0.1 nm), and this process has been proved to be a resonant type via a dipole-quadrupole interaction. Ultimately, the corresponding CIE coordinates intuitively show the tunable colors from the violet-blue to red area by controlling the relative composition of Ce³⁺ and Mn²⁺ content.

Key words materials; optical materials; phosphors; energy transfer; tunable color

OCIS Codes 160.4670; 260.2510; 260.2160; 330.1690

1 引 言

与传统照明灯具相比,白光发光二极管(WLED)的节能效率高达80%以上,并且其亮度高、功耗低、寿命长,无污染,在节能环保方面具有巨大优势。随着WLED在新型固态照明领域重要地位的凸现,众多的研究者致力于寻找与现有紫外光LED芯片相匹配的、性能更优越的可见光发射荧光粉^[1-2]。镧系离子掺杂荧光粉是一类非常高效的发光材料,基于4f-5d能级跃迁可发射多种颜色的光,另外稀土离子之间的能量传递可实现单相荧光粉的颜色可控,这在理论和实际应用中都有很重要的意义^[3-4]。过渡金属离子Mn²⁺是近年来

收稿日期:2015-06-05;收到修改稿日期:2015-06-30

作者简介:马 坤(1990—),男,硕士研究生,主要从事荧光粉方面的研究。E-mail:macke1990@163.com

导师简介:蒋伟忠(1960—),男,博士,教授,主要从事功能性无机涂层、玻璃、陶瓷方面的研究。

E-mail:weizhjiang@gmail.com(通信联系人)

红光荧光粉研究的一个热点,其外层电子构型为 $3d^5$,激发时表现为典型的 d-d 跃迁,因晶体场环境而异其光致发光范围可在 500~700 nm 范围变化,但 Mn^{2+} 的 d-d 能级跃迁是选择定则禁戒的,直接激发的发光很弱,所以只能以间接地方式进行有效激发,通常利用敏化离子或基质本身进行能量传递^[5-6]。大量有关能量转移机制的研究,例如 $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ ^[7-8], $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ ^[9], $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ ^[10]等,已经表明 Ce^{3+} 是一种非常高效的敏化离子。 Ce^{3+} 的最外层电子构型为 $4f^1$,吸收能量后可以跃迁到能量更低的 5 d 能级,激发态的 5 d 电子不像 4 f 电子易受 $5s^2 5p^6$ 的屏蔽,晶体场环境对其影响较大,所以 Ce^{3+} 的 4f-5d 跃迁在 200~400 nm 光谱区域常常表现出强吸收,并表现出宽带发射光谱,是很有优势的紫外光激发敏化剂^[11-12]。

磷酸盐具有良好的物化稳定性和晶体结构多样性,是近紫外白光 LED 用荧光粉中性能比较优越的基质。其中, $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 是磷酸盐家族中一员,其空间群结构为 R3c,此结构中有 5 种阳离子格位,其中, 8 折叠配位的 Ca1、Ca2、Ca3 格位和畸变的八面体 Ca5 格位都被 Ca^{2+} 占据,被 9 个 O 原子包围的 Ca4 处于被 Ca^{2+} 占据一半的半满状态。一般的,在 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 结构中,较小的阳离子如 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} 等会在 Ca4, Ca5 上取代 Ca^{2+} ,而较大的阳离子如稀土离子等倾向于占据 Ca1, Ca2, Ca3 位置。因此,这种特殊的结构允许多种价态阳离子占据不同位置而形成具有相同结构的不同化合物^[13]。大量这种结构的基体,例如 $Ca_9Al(PO_4)_7$ ^[14]、 $Ca_9Y(PO_4)_7$ ^[15-16]、 $Ca_9NaMg(PO_4)_7$ ^[17]、 $Ca_9ZnLi(PO_4)_7$ ^[18]等,在荧光粉中已被广泛研究,并表现出各种优越的光学性质。但到目前为止,并没有任何关于 Ce^{3+} , Mn^{2+} 离子共掺 $Ca_9NaZn(PO_4)_7$ 荧光粉的制备与光学性能研究报道的出现, $Ca_9NaZn(PO_4)_7$ (CNZP) 属于典型 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 结构,根据不同配位环境中掺杂离子的有效离子半径和已公开的研究成果^[19-20],可以推测在 $Ca_9NaZn(PO_4)_7$ 基质中 Ce^{3+} (1.14 Å) 和 Mn^{2+} (0.96 Å, 1 Å=0.1 nm,下同)更倾向于占据 Ca^{2+} (1.12 Å) 位置,形成 $Ca_{9(1-x-y)}Ce_xMn_yNaZn(PO_4)_7$ 化合物。因此,本文采用高温固相法成功合成高亮红光荧光粉 $Ca_9NaZn(PO_4)_7:Ce^{3+}, Mn^{2+}$,并对光致发光性质和 $Ce^{3+}-Mn^{2+}$ 之间的能量传递过程进行研究。

2 实 验

采用高温固相还原反应制备试样,所用初始原料为 $CaCO_3$ (A.R.), Na_2CO_3 (99.99%, 质量分数), ZnO (A.R.), $NH_4H_2PO_4$ (G.R.), CeO_2 (99.99%), $MnCO_3$ (C.P.)。按所设计的化学计量比准确称取原料,所有原料均在玛瑙研钵中充分研磨,物料混合后置于刚玉坩埚中,首先以 800 °C 预烧 6 h,冷却后取出再次充分研磨,之后在碳粉制造的 CO 还原气氛下以 1200 °C 烧结 8 h,冷却后即获得目标荧光粉样品。

采用德国 Bruker 公司 D2 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶, $K\alpha$ 射线 $\lambda=1.54184$ Å, 管电压 30 kV, 管电流 10 mA) 对样品进行物相分析,荧光粉的发射光谱和激发光谱采用日本 JASCO FP-6600 荧光光谱仪测量,所用激发光源为 150 W 氙灯,所有实验测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 相分析

图 1 示出了 CNZP 纯相和 Ce、Mn 单、双掺的 XRD 图谱,可以看出所有的 XRD 谱图都比较相似且衍射峰

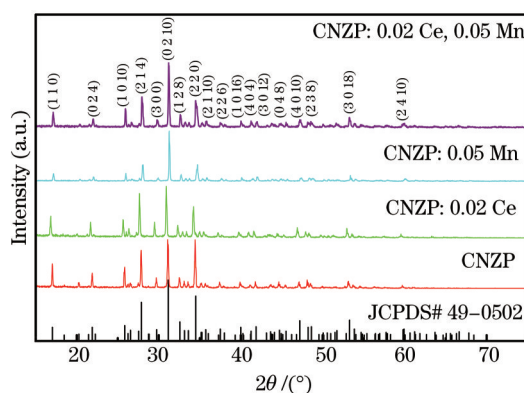


图 1 CNZP 纯相和 Ce、Mn 单、双掺的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CNZP and Ce/Mn single/dual doped samples

与标准卡片 (JCPDS: 49-0502) 吻合的很好, 这表明所得样品是单相的而 $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 离子的掺杂并没有改变 CNZP 晶体结构, 也即没有不纯的相出现。 $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7$ 属于三方晶系, 具有 $R3c$ (161) 空间群结构, 晶格常数 $a=b=10.367 \text{ \AA}$, $c=37.123 \text{ \AA}$, $Z=6$ 。 Ca^{2+} 在晶格中占据三种不同的位置, 配位多面体如图 2 所示, 其中 $\text{Ca}(1)$ 和 $\text{Ca}(2)$ 是 7 配位, $\text{Ca}(3)$ 是 8 配位。 通过不同配位环境中阳离子有效离子半径的比较, 可认为在 $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7$ 结构中 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 随机占据 Ca^{2+} 位置。

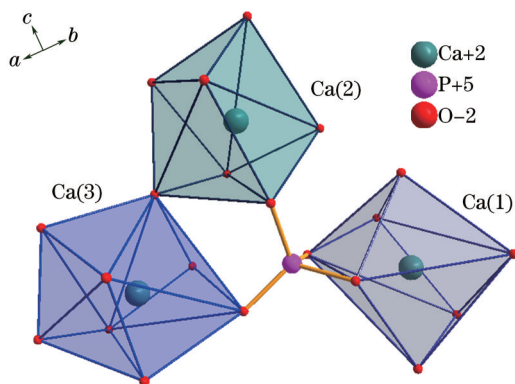


图 2 Ca^{2+} 三种不同的配位环境

Fig.2 Different coordinations (three kinds) of Ca^{2+} ions

3.2 Ce、Mn 单掺 CNZP 荧光粉的发光性质

图 3(a)~(c) 分别为 $\text{CNZP}:0.02\text{Ce}^{3+}$, $\text{CNZP}:0.05\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{CNZP}:0.02\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 的发射 (PL) 和激发 (PLE) 光谱, 测试条件和参数完全相同。 图 3(a) 中, 在 374 nm 监测波长下, 激发光谱为在 220~350 nm 范围内的宽带峰, 主要来自于 Ce^{3+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁, 在 303 nm 激发下, 其发射光谱为一位于 374 nm 处的宽带发射, 相应的, 这归因于 Ce^{3+} 的 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 跃迁^[21]。 图 3(b) 中, 在 643 nm 监测波长下, $\text{CNZP}:\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱由位于 267, 297, 314, 372 和 408 nm 的 5 个激发带构成, 分别对应从 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 基态到 $4\text{E}({}^4\text{D})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$, ${}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$, ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ 和 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 能级的跃迁, 在 303 nm 紫外光激发下, 由于 Mn^{2+} 离子 d-d [${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$] 能级跃迁是选择定则禁戒, 所以 $\text{CNZP}:\text{Mn}^{2+}$ 发射光谱表现为峰值在 643 nm 处的很弱的红光发射^[22]。 从图 3(a) 和 (b) 可清楚地观察到 Ce^{3+} 的发射光谱与 Mn^{2+} 的激发光谱之间存在明显的交叠, 这表明能量传递可以从 Ce^{3+} 到 Mn^{2+} 之间发生。 为证明能量传递的存在, 必须对 Ce-Mn 共掺体系进行分析, 如图 3(c) 为共掺 $\text{CNZP}:0.02\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 的发射和激发光谱, 在 303 nm 激发下, 共掺后的发射光谱由两部分组成: 第一部分是位于 374 nm 处的宽带发射峰, 来自于 Ce^{3+} 的 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 跃迁; 第二部分位于 643 nm 处, 归因于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 辐射跃迁, 与 Mn^{2+} 单独掺杂的 $\text{CNZP}:0.05\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉相比, 共掺后 Mn^{2+} 的发射峰位置没有改变, 但发射强度得到显著的提高, 另外此时监测 Mn^{2+} (643 nm) 的激发光谱, 可以看出谱形与图 3(a) 中 Ce^{3+} 的激发光谱基本一致, 而与图 3(b) 中 Mn^{2+} 单掺时不同, 说明 Mn^{2+} 的发射能量主要来自于 Ce^{3+} , 由此可以证明 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 间有能量传递的发生。

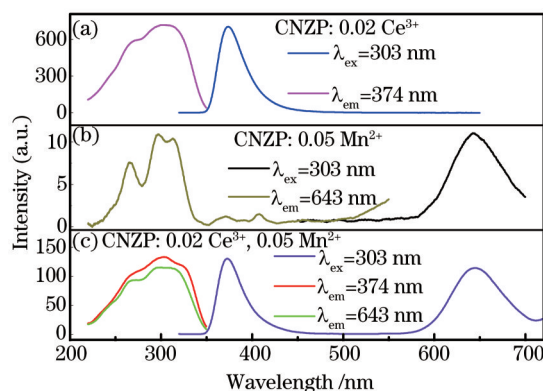


图 3 (a) $\text{CNZP}:0.02\text{Ce}^{3+}$ (b) $\text{CNZP}:0.05\text{Mn}^{2+}$ (c) $\text{CNZP}:0.02\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 的发射和激发光谱

Fig.3 PL and PLE spectra of (a) $\text{CNZP}:0.02\text{Ce}^{3+}$ (b) $\text{CNZP}:0.05\text{Mn}^{2+}$ (c) $\text{CNZP}:0.02\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$

为确定 Ce^{3+} 的最佳掺杂浓度, 一系列 Ce^{3+} 单掺 CNZP 荧光粉被成功合成。 图 4 示出了不同 Ce^{3+} 掺杂浓度

CNZP: $x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱。在 303 nm 波长紫外光激发下,发射峰为峰值在 374 nm 左右的宽带谱, Ce^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.02,当 $x < 0.02$ 时,荧光粉的发射强度随着 Ce^{3+} 浓度的增加而提高,并在浓度为 0.02 时达到最大,之后随着 Ce^{3+} 浓度的提高发射强度反而降低。这是由于当掺杂浓度较高时, $\text{Ce}^{3+}\cdots\text{Ce}^{3+}$ 间距减小, Ce^{3+} 离子之间的无辐射能量转移的几率增加,就会使吸收的光子能量转移到缺陷中心消耗掉,从而引起浓度淬灭。图 4 中的插图为 CNZP: $x\text{Ce}^{3+}$ 在 374 nm 处发射强度关于 Ce^{3+} 掺杂浓度的折线关系图。

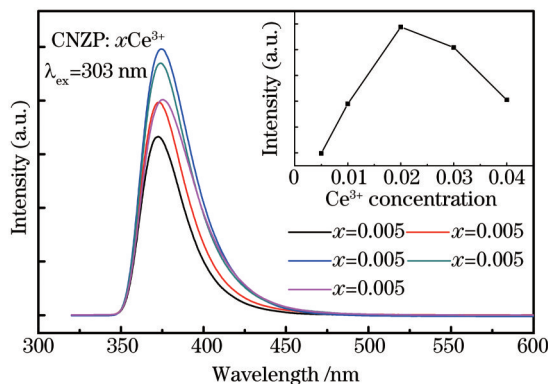


图 4 CNZP: $x\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的发射光谱

Fig.4 PL spectra of CNZP: $x\text{Ce}^{3+}$

3.3 CNZP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 荧光粉的发光性质及能量传递

为优化 Mn^{2+} 在紫外光辐射下的红光发射性能和研究 Ce^{3+} - Mn^{2+} 离子间的能量传递效应,成功合成了一系列 Ce^{3+} , Mn^{2+} 共掺荧光粉。图 5(a) 为固定 Ce^{3+} 最佳掺杂摩尔分数为 2%, 改变 Mn^{2+} 掺杂浓度 y , 得到的一组 CNZP:0.02 Ce^{3+} , $y\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱。可以看出,在 303 nm 紫外光激发下,共掺后的发射光谱由 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的发射带共同组成。明显地,随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加, Ce^{3+} 的相对发射强度持续降低,而 Mn^{2+} 的发射强度不断提高,并在 $y=0.05$ 时达到最大,之后由于浓度淬灭效应开始下降。

通过 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 之间的能量传递效率(η_r)的计算能更有效地对能量传递过程进行研究。计算公式如下:

$$\eta_r = 1 - \frac{I_s}{I_{s0}} \quad (1)$$

式中 I_s 和 I_{s0} 分别是未掺杂和掺杂 Mn^{2+} 时 Ce^{3+} 的发射强度。由(1)式计算得出的 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递效率 η_r 关于 Mn^{2+} 掺杂浓度的关系并示于图 5(b) 中。可知, η_r 的值随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加而缓慢升高,并在 $y=0.1$ 时达到 90% 并趋于饱和,这表明在 CNZP 体系中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 间存在高效的能量传递过程。

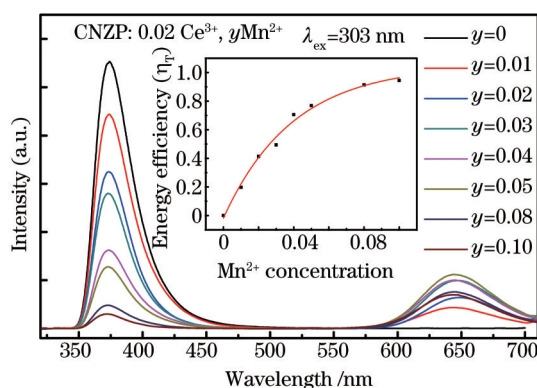


图 5 (a) CNZP:0.02 Ce^{3+} , $y\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱 (b) Ce^{3+} 到 Mn^{2+} 间能量传递效率

Fig.5 (a) PL spectra of CNZP:0.02 Ce^{3+} , $y\text{Mn}^{2+}$ (b) Energy transfer efficiency from Ce^{3+} to Mn^{2+}

一般的,共振能量传递过程主要有两种类型:交换相互作用和多极矩相互作用。而以交换相互作用为主时,敏化中心和激活中心的临界距离应小于 3~4 Å。从 Ce^{3+} 到 Mn^{2+} 能量传递的距离 $R_{\text{Ce-Mn}}$ 可由 Blasse 给出的(2)式进行估算^[23]:

$$R_{\text{Ce-Mn}} = 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3}, \quad (2)$$

式中 V 是单位晶胞的体积, x_c 是临界浓度 (即 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的总浓度), N 为单位晶胞中激活离子可占据的晶格位置的数量。对于 $\text{Ca}_9\text{NaZn}(\text{PO}_4)_7$ 晶体来说, $V=3455.32 \text{ \AA}^3$, $N=6$, $x=9(0.02+y)$, 因此, 当 $y=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.08, 0.10$, 相应的 $R_{\text{Ce-Mn}} = 15.97, 14.51, 13.47, 12.68, 12.04, 10.69, 10.06 \text{ \AA}$ 。临界浓度的位置处于 Ce^{3+} 的发光强度为 Mn^{2+} 未加入的一半时 Ce-Mn 共掺浓度, 也即 $\eta_r=0.5$ 时的浓度, 为 $y=0.026$, $x_c=0.414$, 计算得出能量传递的临界距离 $R_c=13.85 \text{ \AA}$ 。这个值远远大于 $3\sim 4 \text{ \AA}$, 说明能量传递以多极矩相互作用为主。

为进一步确定 $\text{Ce}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ 离子间的能量传递类型, 根据 Dexter 电多极相互作用的能量传递公式和 Reissfeld 近似^[24], 可得出下面关系:

$$\eta_0/\eta \propto C^{n/3}, \quad (3)$$

式中 η_0 和 η 分别为受主离子 Mn^{2+} 不存在和存在时施主离子 Ce^{3+} 的发光量子效率, C 是 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度之和, 并且 η_0/η 的值可用相对发射强度比 I_{s_0}/I_s 来近似替代, 则(3)式可变为:

$$I_{s_0}/I_s \propto C^{n/3}, \quad (4)$$

式中 $n=6, 8, 10$ 时, 分别对应偶极子-偶极子, 偶极子-四极子, 四极子-四极子三种不同的多极矩相互作用。反映(3)、(4)式的关系作于图 6, 可知, 当 $n=8$ 时, 两者线性关系最明显, 表明在 $\text{CNZP:Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 中 $\text{Ce}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ 间的能量传递属于偶极子-四极子相互作用产生的共振能量传递

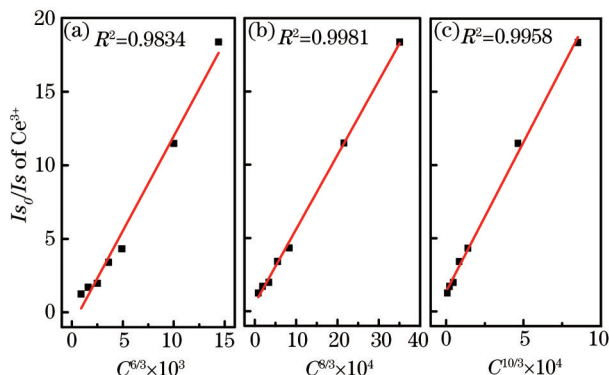


图 6 Ce^{3+} 的 I_{s_0}/I_s 与 (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$ 的关系图

Fig.6 Dependence of I_{s_0}/I_s of Ce^{3+} on (a) $C^{6/3}$ (b) $C^{8/3}$ (c) $C^{10/3}$

3.4 $\text{CNZP:Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的 CIE 色度坐标

表 1 $\text{CNZP:0.02Ce}^{3+}, y\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉在 303 nm 紫外激发下的 CIE 色度坐标

Table 1 CIE chromaticity coordinates for $\text{CNZP:0.02Ce}^{3+}, y\text{Mn}^{2+}$ samples under 303 nm excitation.

Sample	CIE (x, y)	Sample	CIE (x, y)
CNZP:0.02Ce^{3+}	(0.169,0.038)	$\text{CNZP:0.02Ce}^{3+},0.04\text{Mn}^{2+}$	(0.590,0.262)
$\text{CNZP:0.02Ce}^{3+},0.01\text{Mn}^{2+}$	(0.363,0.135)	$\text{CNZP:0.02Ce}^{3+},0.05\text{Mn}^{2+}$	(0.615,0.278)
$\text{CNZP:0.02Ce}^{3+},0.02\text{Mn}^{2+}$	(0.498,0.200)	$\text{CNZP:0.02Ce}^{3+},0.08\text{Mn}^{2+}$	(0.626,0.263)
$\text{CNZP:0.02Ce}^{3+},0.03\text{Mn}^{2+}$	(0.558,0.236)	$\text{CNZP:0.02Ce}^{3+},0.1\text{Mn}^{2+}$	(0.654,0.293)

基于 $\text{CNZP:Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱, 利用 CIE1931 色度坐标计算软件得出相应的 CIE 色度坐标列于表 1, 并绘制成色度坐标图于图 7。如图 7 所示, 利用 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递效应, $\text{CNZP:0.02Ce}^{3+}, y\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的色调可顺着 Mn^{2+} 浓度的增加方向从蓝紫区一路渐变到红光区, 相应的 CIE 色度坐标从 (0.169,0.038) 变化到 (0.654,0.293)。图 7 中的插图 (a)、(b) 和 (c)、(d) 分别为 CNZP:0.02Ce^{3+} 和 $\text{CNZP:0.02Ce}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 在 254 nm 和 365 nm 紫外光照射下的发光照片。

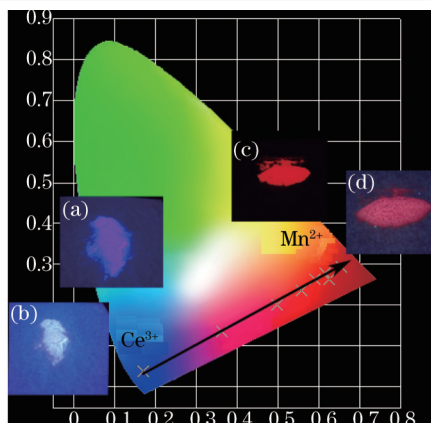


图7 CNZP:0.02Ce³⁺, yMn²⁺荧光粉在303 nm紫外激发下的CIE色度坐标图. 插图(a)、(b)和(c)、(d)分别为CNZP:0.02Ce³⁺和CNZP:0.02Ce³⁺, 0.05Mn²⁺在254 nm和365 nm紫外光照射下的外观图像

Fig.7 CIE chromaticity diagram for CNZP:0.02Ce³⁺, yMn²⁺ samples under 303 nm excitation. The inset shows the appearance of (a) (b) CNZP:0.02Ce³⁺ and (c) (d) CNZP:0.02Ce³⁺, 0.05Mn²⁺ under 254 nm and 365 nm excitation, respectively

4 结 论

采用高温固相法制备了Ca₉NaZn(PO₄)₇:Ce³⁺, Mn²⁺荧光粉,研究了Ce³⁺和Mn²⁺单掺和共掺后紫外光光致发光性质,在303 nm紫外光激发下,CNZP:Ce³⁺, Mn²⁺在374 nm和650 nm处表现出两个宽带发射峰,分别来自于Ce³⁺的5d→4f和Mn²⁺的⁴T₁(⁴G)₁→⁶A₁(⁶S)能级跃迁,Ce³⁺→Mn²⁺间能量传递的临界距离R_c=13.85 Å,表明为多极矩相互作用,并证实作用机理属于偶极子-四极子相互作用产生的共振能量传递。通过对Mn²⁺浓度的调节,荧光粉的颜色可从蓝紫光(0.169,0.038)渐变到红光(0.654,0.293)。因此,在CNZP:Ce³⁺,Mn²⁺体系中,基于能量传递,可以实现颜色调节,并最终获得新型紫外激发红光荧光粉。

参 考 文 献

- 1 Tamulaitis G. LEDs in developing world[J]. Int J High Speed Electron Syst, 2011, 20(2): 343-358.
- 2 Ye S, Xiao F, Pan Y X, *et al.*. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties[J]. Mater Sci Eng R, 2010, 71(1): 1-34.
- 3 Zhang Weijie, Feng Wenlin, Cheng Xueling, *et al.*. Preparation and photoluminescent properties of a novel yellow-green BaMoO₄:Pr³⁺ phosphor[J]. Acta Optical Sinica, 2014, 34(9): 0916001.
张伟杰, 冯文林, 程雪玲, 等. 新型黄绿色荧光粉BaMoO₄:Pr³⁺的制备与光致发光性质研究[J]. 光学学报, 2014, 34(9): 0916001.
- 4 Feidmenn C, Justle T, Ronda C R, *et al.*. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application[J]. Adv Funct Mater, 2013, 13(7): 511-516.
- 5 Song Jun, Lu Qifei, Sun Liang, *et al.*. Thermal stability of a dual emitting - (Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor for simultaneous red and blue emission LEDs[J]. Acta Optical Sinica, 2013, 33(10): 1016002.
宋俊, 陆启飞, 孙亮, 等. 用于红蓝光LED的(Ba, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺, Mn²⁺荧光材料的热光衰性能[J]. 光学学报, 2013, 33(10): 1016002.
- 6 Liu Qingzhe, Zhang Jiahua, Zhang Dekai, *et al.*. Luminescence properties and energy transfer in Ba₉Sc₂(SiO₄)₆:Ce³⁺,Mn²⁺[J]. Chin J Lumin, 2013, 34(3): 297-302.
刘箬哲, 张家骅, 张德恺, 等. Ba₉Sc₂(SiO₄)₆:Ce³⁺,Mn²⁺荧光粉的发光特性及能量传递[J]. 发光学报, 2013, 34(3): 297-302.
- 7 Xie M B, Pan R K. Photoluminescence and Ce³⁺→Tb³⁺ energy transfer in fluoro-apatite host Ca₆La₂Na₂(PO₄)₆F₂[J]. Opt Mater, 2013, 35(6): 1162-1166.
- 8 Wen Y, Wang Y H, Zhang F, *et al.*. Near-ultraviolet excitable Ca₄Y₆(SiO₄)₆O:Ce³⁺,Tb³⁺ white phosphors for light-emitting diodes[J]. Mater Chem Phys,2011, 129(3): 1171-1175.
- 9 Zhang L, Fu Z L, Wu Z J, *et al.*. Investigation of structural and luminescent properties of Ce³⁺/Mn²⁺ ions-doped Ca₅(PO₄)₃F[J]. Mater Res Bull, 2014, 56: 65-70.
- 10 Zhou L, Liang H B, Tanner P A, *et al.*. Luminescence, cathode luminescence and Ce³⁺→Eu²⁺ energy transfer and emission enhancement

- in the $\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+},\text{Eu}^{2+}$ phosphor[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(43): 7155–7165.
- 11 Li P L, Wang Z J, Yang Z P, *et al.*. $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Ce}^{3+}$: A novel blue emitting phosphor for white LEDs[J]. *Mater Res Bull*, 2014, 60: 679–681.
- 12 Ding D Z, Liu B, Wu Y T, *et al.*. Effect of yttrium on electron – phonon coupling strength of 5d state of Ce^{3+} ion in $\text{LYSO}:\text{Ce}$ crystals[J]. *J Lumin*, 2014, 154: 260–266.
- 13 Xia Z G, Liu H K, Li X, *et al.*. Identification of the crystallographic sites of Eu^{2+} in $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$: Structure and luminescence properties study[J]. *Dalton Trans*, 2013, 42(47): 16588–16595.
- 14 Hou J S, Jiang W Z, Fang Y Z, *et al.*. Red-emitting $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor with energy transfer prepared by solid state reaction [J]. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2012, 1(2): R57–R61.
- 15 Huang C H, Kuo T W, Chen T M. Novel red-emitting phosphor $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ with energy transfer for fluorescent lamp application [J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2010, 2(5): 1395–1399.
- 16 Wang B L, Lin Y T, Ju H D. Luminescence properties of red-emitting $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for NUV white-LEDs[J]. *J Alloys Comp*, 2014, 584: 167–170.
- 17 Hou J S, Yin X, Fang Y Z, *et al.*. Emission-tunable phosphors $\text{Ca}_9\text{MgM}'(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ($\text{M}'=\text{Li},\text{Na},\text{K}$) for white light-emitting diodes [J]. *J Lumin*, 2012, 132(5): 1307–1310.
- 18 Wei D L, Huang Y L, Shi L, *et al.*. Preparation and luminescence of Eu^{3+} -activated $\text{Ca}_9\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7$ phosphor by a solid reaction-sintering [J]. *ECS J Electrochem Soc*, 2009, 156(12): H885–H889.
- 19 Guo C F, Yang Z, Yu J Y, *et al.*. Photoluminescence and efficient energy transfer from Ce^{3+} to Tb^{3+} or Mn^{2+} in $\text{Ca}_9\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7$ host[J]. *Appl Phys A*, 2012, 108(3): 69–576.
- 20 Pazik R, Zawisza K, Watras A, *et al.*. Thermal quenching mechanisms of the Eu^{3+} luminescence in $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ obtained by citric route [J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48(2): 337–342.
- 21 Su Xingyu, Hua Youjie, Deng Degang, *et al.*. Luminescence properties of the single white emitting phosphor $\text{CaSi}_2\text{NO}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ [J]. *Acta Optical Sinica*, 2010, 30(S1): S100106.
苏醒宇, 华有杰 邓德刚, 等. Ce,Tb 共掺杂单一基质 CaSi_2NO_2 白光发射荧光粉光学性能研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(S1): S100106.
- 22 Zhang M F, Liang Y J, Huang W Z, *et al.*. A novel single-composition tunable color emission $\text{KSrY}(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor based on energy transfer[J]. *Mater Res Bull*, 2014, 57: 231–237.
- 23 Lü W Z, Jia Y C, Zhao Q, *et al.*. A novel tunable $\text{Na}_2\text{Ba}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)_2:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor with excellent thermal stability for white light emitting diodes[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(27): 14074–14080.
- 24 Lü W Z, Lu W, Guo N, *et al.*. Crystal structure and luminescent properties of a novel high efficiency blue–orange emitting $\text{NaCa}_2\text{LuSi}_2\text{O}_7\text{F}_2:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ phosphor for ultraviolet light-emitting diodes[J]. *Dalton Trans*, 2013, 42(36): 13071–13077.

栏目编辑: 张浩佳