

# 碱土金属离子共掺杂对铕离子在 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 中 发光性能的影响

陈彩花, 杨国辉, 蒙丽丽, 张丽霞, 梁利芳

广西师范学院化学与材料科学学院, 广西 南宁 530001

**摘要** 采用高温固相还原法合成  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系荧光粉, 分别采用 X 射线粉末衍射仪和荧光光谱仪测试其物相及荧光性能, 通过掺杂碱土金属离子可以调整  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  的组成和结构, 进而影响  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  的发光性能。研究结果表明: 在  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  中掺杂一定浓度的  $\text{Mg}^{2+}$  不利于  $\text{Eu}^{3+}$  的还原, 掺杂一定浓度的  $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  有利于  $\text{Eu}^{3+}$  的还原; 通过改变碱土金属离子的掺杂浓度调节  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度比, 可以调整蓝光发射和红光发射的强度比, 进而使发光颜色从蓝色变为淡紫色, 再变为蓝绿色。

**关键词** 光谱学; 碱土金属离子掺杂;  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$

**中图分类号** O482.31; O614.3 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201737.1030001

## Effect of Alkaline Earth Ion Co-Doping on Photoluminescence from Europium Ion in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$

Chen Caihua, Yang Guohui, Meng Lili, Zhang Lixia, Liang Lifang

College of Chemistry and Materials Science, Guangxi Teachers Education University,  
Nanning, Guangxi 530001, China

**Abstract** A series of phosphors  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) are synthesized by the high temperature solid-state reaction, and their phases and fluorescence properties are tested by using X-ray powder diffractometer and fluorescent spectroscopy. The composition and structure of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  can be adjusted by doping alkaline metal ions, and the luminescent properties of  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) are affected. The results show that doping  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  is not conducive to the reduction of  $\text{Eu}^{3+}$ , but doping  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$  is helpful for the reduction of  $\text{Eu}^{3+}$ . Adjusting the concentration ratio of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  by changing the doping concentration of alkaline earth metal ions, the intensity ratio of blue to red can be adjusted, and the color of the samples can be adjusted from blue to lavender, and to bluish green.

**Key words** spectroscopy; alkaline earth metal ion doping;  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$

**OCIS codes** 300.6280; 160.4760

## 1 引 言

稀土铕离子具有丰富的电子能级, 常被用作荧光粉的激活剂<sup>[1-2]</sup>。在铕离子的 2 种价态中,  $\text{Eu}^{3+}$  的  $f \rightarrow f$  禁阻跃迁呈尖峰发射<sup>[3-4]</sup>, 而  $\text{Eu}^{2+}$  的  $d \rightarrow f$  跃迁呈宽峰发射<sup>[5-6]</sup>。在单一荧光基质中, 若能使  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  共存, 或使  $\text{Eu}^{3+}$  较多地转化为  $\text{Eu}^{2+}$ , 就可调整  $\text{Eu}^{3+}$  的红光发射与  $\text{Eu}^{2+}$  的蓝光发射, 从而有可能得到蓝白光荧光粉, 甚至得到白光荧光粉。近年来, 不少文献报道了  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的共存体系, 如磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐和铝酸盐<sup>[1,2,7-13]</sup>, 但对氟铝酸盐体系的报道还很少<sup>[14-15]</sup>。氟铝酸盐  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  为立方晶体结构, 具有透光范围宽、折射率低和化学性能稳定等特点, 常被用作荧光粉的基质<sup>[14-17]</sup>。Huang 等<sup>[14]</sup> 采用高温固相法在

收稿日期: 2017-03-07; 收到修改稿日期: 2017-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(21161004)、广西自然科学基金(2011GXNSFA018048)

作者简介: 陈彩花(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事发光材料方面的研究。E-mail: 847716059@qq.com

导师简介: 梁利芳(1964—), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事发光材料方面的研究。

E-mail: 13607811964@163.com(通信联系人)

还原氛围下合成了  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  荧光粉,通过掺杂少量硅离子,使  $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$  部分取代  $\text{Al}^{3+}-\text{F}^-$ ,从而使  $\text{Eu}^{3+}$  还原为  $\text{Eu}^{2+}$ 。陈彩花等<sup>[15]</sup>采用燃烧法在空气氛围下合成  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  荧光粉,还原剂尿素和氟化铵将一部分  $\text{Eu}^{3+}$  还原为  $\text{Eu}^{2+}$ 。Peng 等<sup>[16]</sup>采用溶胶凝胶法在空气氛围下合成  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  时<sup>[16]</sup>,主要得到了  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的荧光粉,但发射光谱中出现了极微弱的  $\text{Eu}^{2+}$  发射峰,这应该是干胶在热处理过程中产生的还原气氛造成的。本文利用高温固相还原法在  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  体系中掺杂少量碱土金属离子(Mg, Sr, Ba),通过改变碱土金属离子的掺杂浓度改变激活离子存在的晶胞局部环境,进而调节  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度比,最终达到调节蓝光发射和红光发射的强度比。目前,已有文献报道了碱土金属离子的尺寸效应对  $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )<sup>[18]</sup>、 $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(\text{Eu}^{3+})/\text{Dy}^{3+}$  ( $M=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ )<sup>[19]</sup> 和  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ <sup>[20]</sup> 荧光性能的影响,但鲜有对  $\text{Ca}_{12-x}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 荧光性能影响的报道。

## 2 实验部分

根据  $\text{Ca}_{12-x}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的化学计量比,分别称取反应原料  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (原料均为分析纯),放置于玛瑙研钵中研磨 0.5 h,混合均匀后将混合物转移至刚玉坩埚中,在还原性气氛( $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  的体积比为 9:1)下煅烧 4 h,煅烧温度为 1523 K,自然冷却至室温后研磨,得到目标产物。

采用 XD-3 型 X 射线衍射仪(XRD)测试目标产物的物相,铜靶( $K_\alpha$  射线,  $\lambda=0.15406$  nm),管电压为 36 kV,管电流为 25 mA,扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ ,步宽为  $0.02^\circ$ 。采用日立 F-2500 型荧光光谱仪测试荧光性能,激发光源采用 150 W 的氙气灯,扫描范围为 220~730 nm,滤波片的波长为 400 nm。

## 3 结果与讨论

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  为立方晶系结构<sup>[14,17]</sup>,空间群为  $I43d(220)$ ,单胞内原子数  $Z=2$ ,晶格常数  $a=1.1963$  nm,晶胞体积  $V=1.7121$  nm<sup>3</sup>。在  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  晶胞结构中, $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 7,配位离子为 1 个  $\text{F}^-$  和 6 个  $\text{O}^{2-}$ 。由于  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的半径和  $\text{Ca}^{2+}$  的半径相差不大,进入基质的铕离子主要取代  $\text{Ca}^{2+}$  的位置。 $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Ca}^{2+}$  引起的电荷不平衡可通过调整  $\text{F}^-$  和  $\text{O}^{2-}$  的计量比使阳离子空缺和氧间隙形成而得到补偿。由于激活离子  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  要取代的是  $\text{Ca}^{2+}$ ,若  $\text{Ca}^{2+}$  被其他碱土金属离子部分取代,则势必会影响激活离子  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  所处的局部微观环境,进而影响其发光性能。表 1 为  $\text{Ca}^{2+}$  配位数为 7 时各金属离子的半径  $r$  及其相对半径  $r_r=[r(\text{M}^{2+})-r(\text{Ca}^{2+})]/r(\text{Ca}^{2+})$ 。由表 1 可知, $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的相对半径分别为  $-24.1\%$ 、 $14.1\%$ 、 $30.2\%$ 、 $13.2\%$  和  $-4.7\%$ 。 $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的半径相当,但电荷不匹配,其他金属离子与  $\text{Ca}^{2+}$  的电荷匹配,但半径相差较大,尤其是  $\text{Ba}^{2+}$ 。

表 1  $\text{Ca}^{2+}$  配位数为 7 时各金属离子的半径及相对半径

Table 1 Radius and relative radius of metal ions when the coordination number of  $\text{Ca}^{2+}$  is 7

Ion	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Eu}^{2+}$	$\text{Eu}^{3+}$
$r/\text{nm}$	0.106	0.081	0.121	0.138	0.120	0.101
$r_r/\%$		-24.1	14.1	30.2	13.2	-4.7

图 1 为  $\text{Ca}_{12-x}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  ( $M=\text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}; x=0.00, 0.12, 0.36, 0.60, 0.84, 1.20; y=0.10, 0.48$ ) 的 XRD 谱。由图 1 可以看出:当  $M=\text{Mg}, \text{Sr}$  时,XRD 谱与标准图谱(JCPDS No.53-1232)一致,说明合成样品均为纯的立方相;当  $M=\text{Ba}$ ,且  $x<0.60$  时,样品为纯的立方相,当  $x\geq 0.60$  时,在  $2\theta=28.28^\circ$  处出现了明显的杂峰。由于  $\text{Mg}^{2+}$  的半径较  $\text{Ca}^{2+}$  的半径小,根据布拉格方程, $\text{Mg}^{2+}$  部分取代  $\text{Ca}^{2+}$  后会导致衍射峰向大角度方向移动,但由图 1(b)可知这种移动不明显。 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的半径大于  $\text{Ca}^{2+}$  的半径, $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  部分取代  $\text{Ca}^{2+}$  后会导致衍射峰向小角度方向移动。当  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂浓度由  $x=0.00$  变化到 1.20 时,在  $2\theta$  为  $27^\circ\sim 29^\circ$  的范围内,图 1(d)中的衍射峰由  $27.87^\circ$  移动到  $27.80^\circ$ ,图 1(f)的衍射峰由  $28.06^\circ$  移动到  $27.89^\circ$ 。当  $\text{Ba}^{2+}$  的掺杂浓度由  $x=0.00$  变化到 1.20 时,图 1(h)的衍射峰由  $27.89^\circ$  移动到  $27.81^\circ$ 。

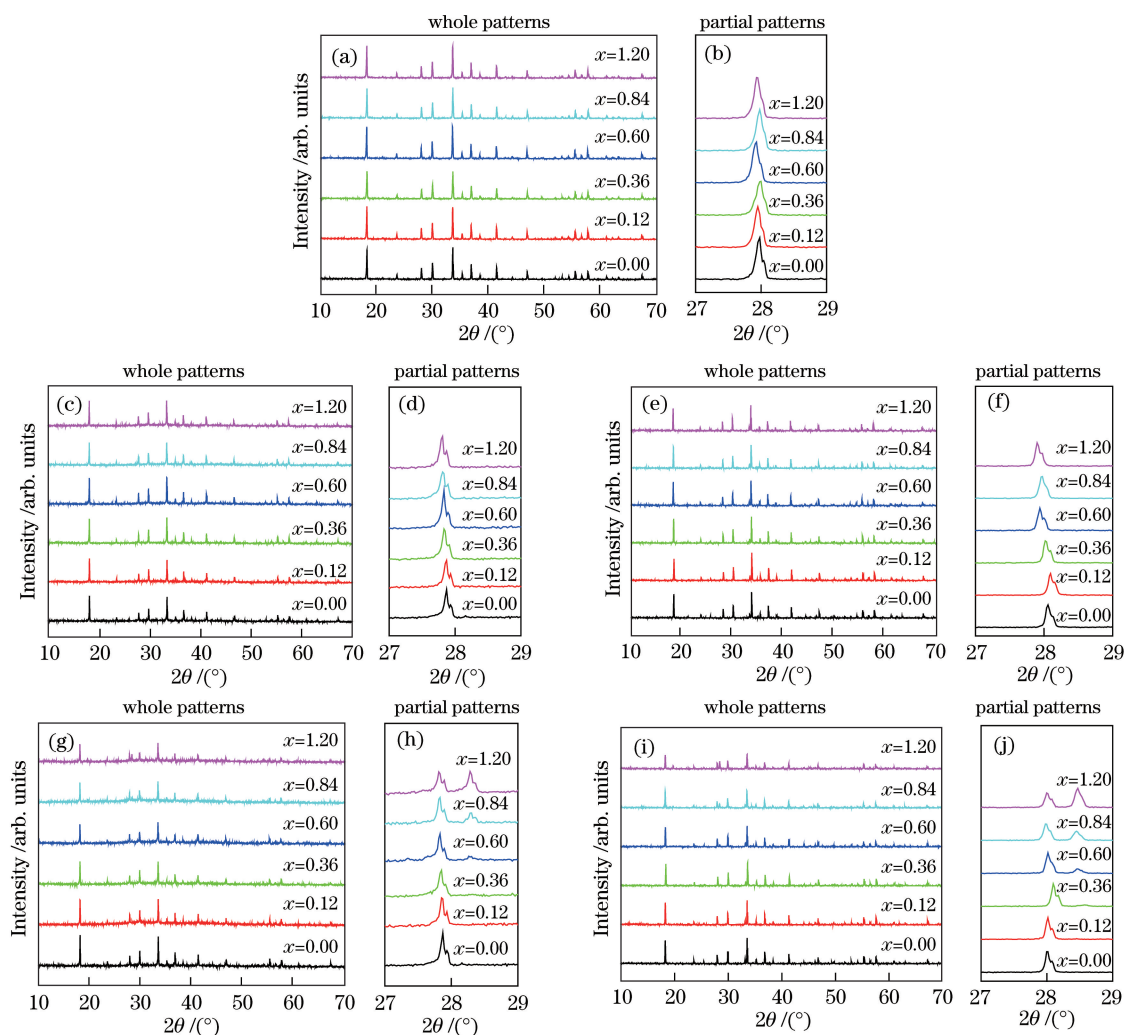


图 1  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  的 XRD 图谱。(a)(b)  $M=\text{Mg}$ ,  $y=0.10$ ; (c)(d)  $M=\text{Sr}$ ,  $y=0.10$ ;

(e)(f)  $M=\text{Sr}$ ,  $y=0.48$ ; (g)(h)  $M=\text{Ba}$ ,  $y=0.10$ ; (i)(j)  $M=\text{Ba}$ ,  $y=0.48$

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$ . (a)(b)  $M=\text{Mg}$ ,  $y=0.10$ ; (c)(d)  $M=\text{Sr}$ ,  $y=0.10$ ;

(e)(f)  $M=\text{Sr}$ ,  $y=0.48$ ; (g)(h)  $M=\text{Ba}$ ,  $y=0.10$ ; (i)(j)  $M=\text{Ba}$ ,  $y=0.48$

钨离子及碱金属离子少量掺杂取代  $\text{Ca}^{2+}$  对衍射峰角度的影响同样反映在晶胞参数上,  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  的晶胞参数随掺杂浓度的变化如表 2 所示。从表 2 可以看出: 掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  后, 晶胞体积变小, 但晶胞体积随掺杂浓度的变化不明显; 掺杂  $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  后, 晶胞体积增大, 且随掺杂浓度增大而显著增大。

表 2  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$  的晶胞参数

Table 2 Cell parameters of  $\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$

Parameter	$\text{Ca}_{12-x-y}\text{M}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:y\text{Eu}$	$x=0.00$	$x=0.12$	$x=0.36$	$x=0.60$	$x=0.84$	$x=1.20$
$a$ /nm	$M=\text{Mg}, y=0.10$	1.1967	1.1946	1.1963	1.1954	1.1963	1.1957
	$M=\text{Sr}, y=0.10$	1.1967	1.1971	1.1978	1.1982	1.1989	1.1996
	$M=\text{Sr}, y=0.48$	1.1977	1.1974	1.1986	1.2002	1.2003	1.2016
	$M=\text{Ba}, y=0.10$	1.1967	1.1971	1.1979	1.1987	1.1987	1.1988
	$M=\text{Ba}, y=0.48$	1.1981	1.1983	1.1982	1.1990	1.1997	1.1994
	$V$ / $\text{nm}^3$	$M=\text{Mg}, y=0.10$	1.7139	1.7049	1.7119	1.7080	1.7122
$M=\text{Sr}, y=0.10$		1.7139	1.7153	1.7183	1.7201	1.7232	1.7262
$M=\text{Sr}, y=0.48$		1.7180	1.7168	1.7220	1.7287	1.7291	1.7350
$M=\text{Ba}, y=0.10$		1.7138	1.7154	1.7189	1.7224	1.7222	1.7230
$M=\text{Ba}, y=0.48$		1.7198	1.7205	1.7201	1.7239	1.7266	1.7254

图 2 为  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  ( $x=1.20$ ) 的激发光谱和发射光谱。当激发波长为 444 nm 时,激发峰由 225~280 nm 和 280~400 nm 宽带组成,前者归属于  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移吸收,后者归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f \rightarrow 5d$  的能级跃迁吸收。此外,在波长小于 225 nm 范围有一个不完整的强吸收带(测试条件所限),可能是基质的吸收峰。激发波长为 614 nm 时,激发峰为位于 220~280 nm 的强带(激发主峰位于 240 nm 附近),归属于  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移吸收。在 237 nm 或 261 nm 光激发下,样品发射蓝光(400~500 nm)和红光(580~620 nm),宽峰蓝光发射归属于  $\text{Eu}^{2+}$  的  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  跃迁,锐峰红光发射归属于  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (588 nm)、 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (597 nm) 和  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (614 nm) 跃迁。说明合成过程中部分  $\text{Eu}^{3+}$  被还原成  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  共存于合成样品中。在 237 nm 光激发下,体系吸收主要是  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移,导致  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强于  $\text{Eu}^{2+}$  的发光。在 312 nm 光激发下,荧光粉主要发射 400~500 nm 范围的蓝光。

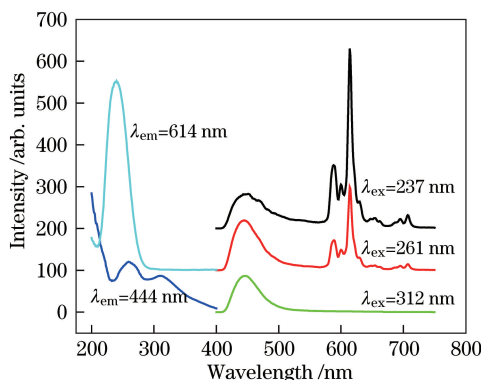


图 2  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  ( $x=1.20$ ) 的激发光谱和发射光谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  ( $x=1.20$ )

图 3 为  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  的发射光谱和相应的国际照明委员会(CIE)制定的色度坐标图。由图 3(a)、(b)可以看出,在 237 nm 或 261 nm 光激发下,未掺杂  $\text{Mg}^{2+}$  时可以观察到 444 nm 处的蓝光发射与 614 nm 处的红光发射,说明还原条件可使  $\text{Ca}_{11.90}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  中的  $\text{Eu}^{3+}$  还原。随着  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂浓度

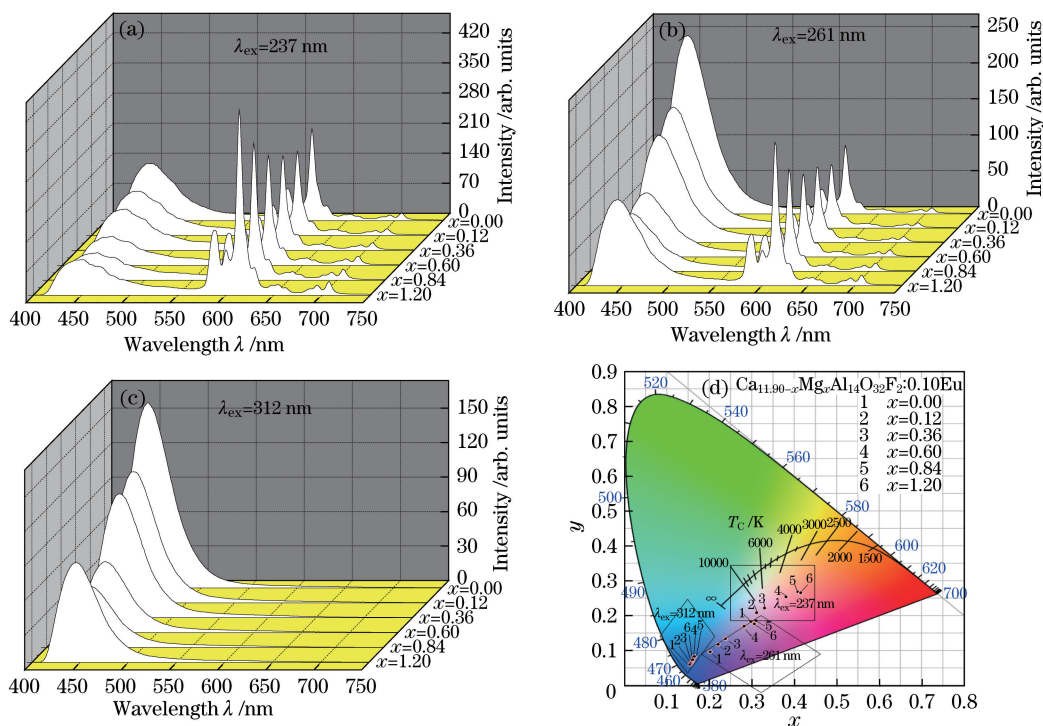


图 3  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  的(a)~(c)发射光谱及对应的(d)CIE 色度坐标图

Fig. 3 (a)-(c) Emission spectra of  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  and (d) CIE chromaticity diagram



增大,蓝光发射强度降低,红光发射强度增强。图 3(d)所示的 CIE 色度坐标图显示,发光颜色向暖白光区域移动。在 312 nm 光激发下,随着  $Mg^{2+}$  掺杂浓度增大,蓝光发射强度降低,发光颜色均落在蓝光区。图 3 说明,在  $Ca_{11.90}Al_{14}O_{32}F_2:0.10Eu$  中掺杂  $Mg^{2+}$  不利于  $Eu^{3+}$  的还原。这是因为半径更小的  $Mg^{2+}$  部分取代  $Ca^{2+}$  后,会造成晶格的局域收缩(表 2),不利于半径更大的  $Eu^{2+}$  的生成。由此可知,通过掺杂一定浓度的  $Mg^{2+}$  可以调整  $Ca_{11.90-x}Mg_xAl_{14}O_{32}F_2:0.10Eu$  中  $Eu^{2+}$  和  $Eu^{3+}$  的比例,进而调整蓝光发射和红光发射的强度比,得到暖白色的发光。

图 4 为  $Sr^{2+}$  掺杂浓度对铕离子发光性能的影响。由图 4(a)、(b)可以看出,在 237 nm 或 261 nm 光激发下,随着  $Sr^{2+}$  掺杂浓度增大,蓝光发射强度呈增强的趋势,而红光发射强度呈逐渐减弱的趋势。对应的 CIE 色度坐标的变化趋势与  $Mg^{2+}$  掺杂的相反,发光颜色由暖白光区域向冷光区域移动。在 318 nm 光激发下,随着  $Sr^{2+}$  掺杂浓度增大,蓝光发射明显增强,如图 4(c)所示。图 4 的现象说明在  $Ca_{12-x-y}Al_{14}O_{32}F_2:yEu$  中掺杂一定浓度的  $Sr^{2+}$  有利于  $Eu^{3+}$  的还原。这是因为,当半径更大的  $Sr^{2+}$  部分取代  $Ca^{2+}$  后,会造成晶格局域膨胀(表 2),有利于离子半径与  $Sr^{2+}$  相当的  $Eu^{2+}$  的生成。通过掺杂一定浓度的  $Sr^{2+}$  可以调整  $Ca_{12-x-y}Sr_xAl_{14}O_{32}F_2:yEu$  中  $Eu^{2+}$  和  $Eu^{3+}$  的比例,进而调整蓝光发射和红光发射的强度比,改变发光的色调。

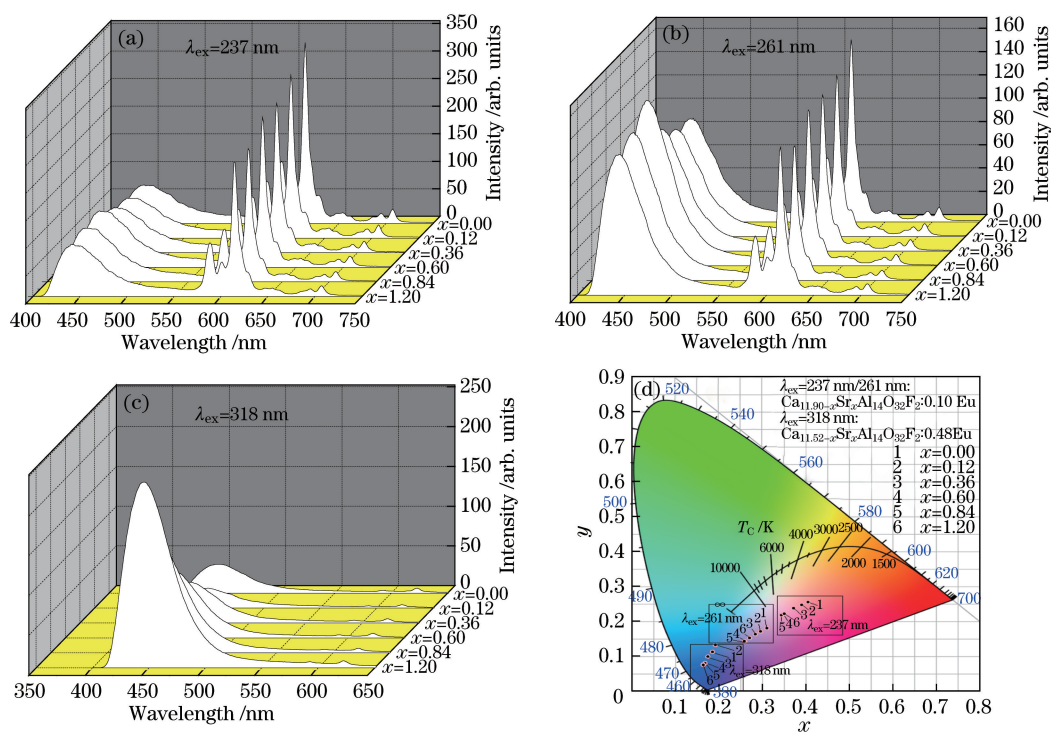


图 4 (a)(b)  $Ca_{11.90-x}Sr_xAl_{14}O_{32}F_2:0.10Eu$  的发射光谱;(c)  $Ca_{11.52-x}Sr_xAl_{14}O_{32}F_2:0.48Eu$  的发射光谱;  
(d)  $Ca_{12-x-y}Sr_xAl_{14}O_{32}F_2:yEu$  ( $y=0.10, 0.48$ ) 发射光谱对应的 CIE 色度坐标图  
Fig. 4 (a)(b) Emission spectra of  $Ca_{11.90-x}Sr_xAl_{14}O_{32}F_2:0.10Eu$ ;  
(c) emission spectra of  $Ca_{11.52-x}Sr_xAl_{14}O_{32}F_2:0.48Eu$  emission spectra;  
(d) CIE chromaticity diagrams of  $Ca_{12-x-y}Sr_xAl_{14}O_{32}F_2:yEu$  ( $y=0.10, 0.48$ )

图 5 为  $Ba^{2+}$  掺杂浓度对铕离子发光性能的影响。由图 5(a)、(b)可以看出:在 237 nm 或 261 nm 光激发下,随着  $x$  由 0.00 增大至 0.60,蓝光先增强后明显猝灭,红光发射强度减弱;当  $x=0.84$  和  $x=1.20$  时,蓝光和红光发射强度又有所回升,这可能与 XRD 图谱中出现的杂相有关;此外,蓝光发射峰位置明显红移;对应的 CIE 色度坐标变化趋势与掺杂  $Mg^{2+}$  的变化趋势相似,发光颜色向暖白光区域移动。在 312 nm 光激发下,随着  $Ba^{2+}$  掺杂浓度增大,蓝光发射也是先增强后明显减弱再增强,如图 5(c)所示,当  $x$  由 0.00 增大到 1.20 时,蓝光发射峰由 444 nm 红移至 495 nm,其对应的 CIE 图颜色由蓝色向蓝绿色转变。图 5 的现象同样说明在  $Ca_{12-x-y}Ba_xAl_{14}O_{32}F_2:yEu$  中掺杂少量  $Ba^{2+}$  有利于  $Eu^{3+}$  的还原,若掺杂浓度过高则不利于  $Eu^{3+}$  的

还原。这可能是因为  $\text{Ba}^{2+}$  的半径很大, 过量掺杂会造成局部晶格发生较大的畸变, 一方面使阳离子和阴离子的作用增强, 晶体场分裂能变大, 造成  $\text{Eu}^{2+}$  的蓝光发射红移, 另一方面容易造成晶格坍塌, 生成杂相, XRD 图谱中出现的杂峰证实了这一点。对于  $\text{Ca}_{11.52-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.48\text{Eu}$ , 随着  $\text{Ba}^{2+}$  掺杂浓度增大, 在 325 nm 光激发下, 蓝光发射增强, 如图 5(e) 所示, 这种变化趋势与  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  的刚好相反, 可能是因为随着  $\text{Ba}^{2+}$  掺杂浓度增加, 更多的  $\text{Eu}^{3+}$  被还原为  $\text{Eu}^{2+}$ 。

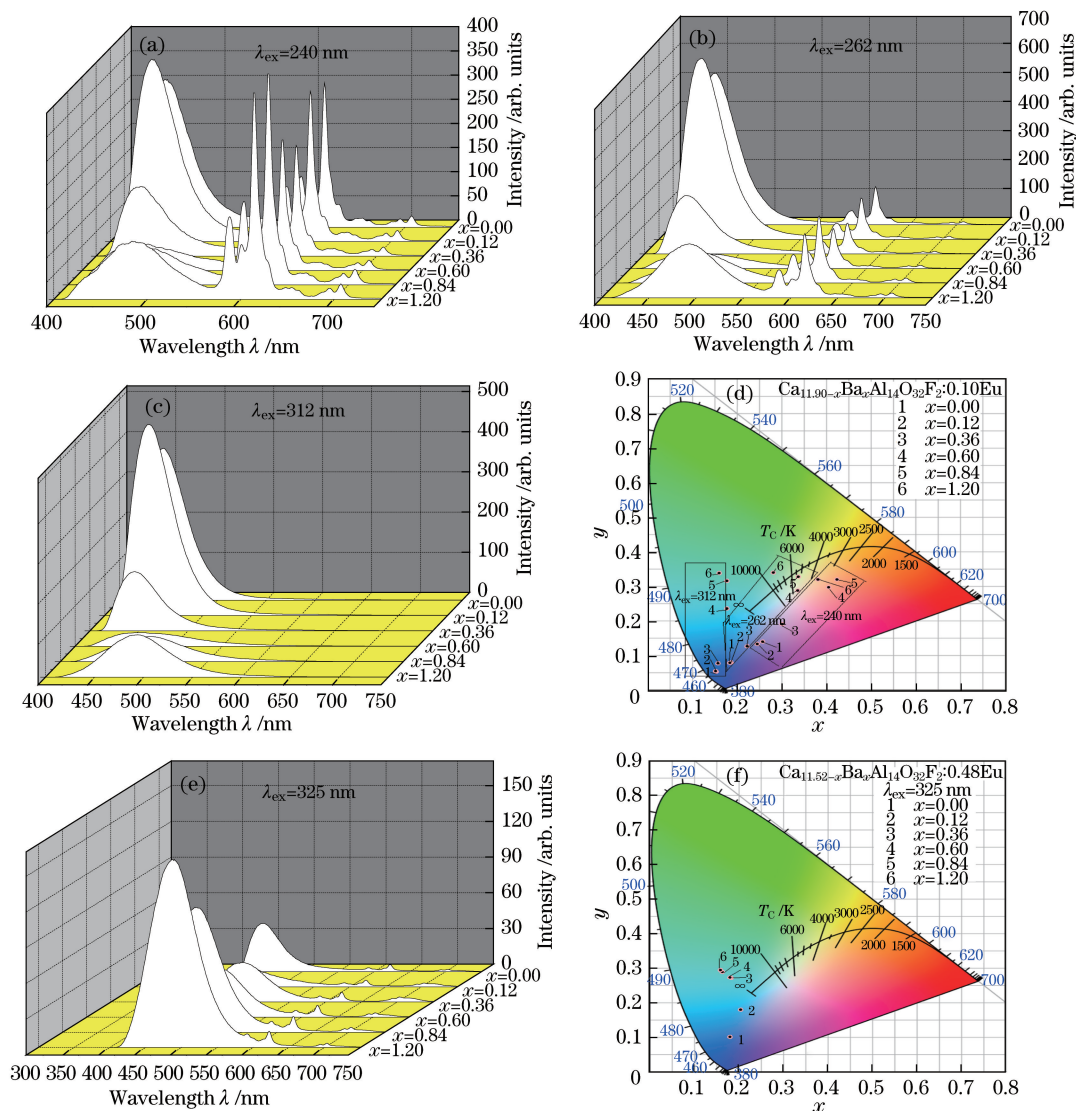


图 5 (a)~(c)  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  的发射光谱; (d)  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$  的 CIE 色度坐标图;

(e)  $\text{Ca}_{11.52-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.48\text{Eu}$  的发射光谱; (f)  $\text{Ca}_{11.52-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.48\text{Eu}$  的 CIE 色度坐标图

Fig. 5 (a)-(c) Emission spectra of  $\text{Ca}_{11.90-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$ ; (d) CIE chromaticity diagrams of

$\text{Ca}_{11.90-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.10\text{Eu}$ ; (e) Emission spectra of  $\text{Ca}_{11.52-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.48\text{Eu}$ ;

(f) CIE chromaticity diagrams of  $\text{Ca}_{11.52-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:0.48\text{Eu}$

## 4 结 论

利用高温固相还原法合成了  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  共存的  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  发光材料, 通过碱土金属离子掺杂改变基质组成, 调控铕离子晶胞的局部环境, 进而调节  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$  的浓度比, 最终达到调整蓝光发射和红光发射强度比的目的。结果表明, 在  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}$  样品中掺杂一定浓度的  $\text{Mg}^{2+}$  不利于  $\text{Eu}^{3+}$  的还原, 掺杂一定浓度的  $\text{Sr}^{2+}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  有利于  $\text{Eu}^{3+}$  的还原。改变碱土金属离子的掺杂浓度可以调整  $\text{Eu}^{2+}$  的蓝光发射和  $\text{Eu}^{3+}$  的红光发射的强度比, 进而使样品的发光颜色从蓝色变为淡紫色, 再变为蓝绿色。

## 参 考 文 献

- [1] Yu R J, Wang J, Zhao Z, *et al.* Structure and tunable blue-white-red luminescence of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Na}_5\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$  single-phase phosphor[J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 294-297.
- [2] Zhang J C, Long Y Z, Zhang H D, *et al.*  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -emission-ratio-tunable  $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$  phosphors synthesized in air atmosphere for potential white light-emitting deep UV LEDs[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(2): 312-318.
- [3] Zhang Y, Kang X J, Geng D L, *et al.* Highly uniform and monodisperse  $\text{GdOF}:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Sm}$ ) microspheres: hydrothermal synthesis and tunable-luminescence properties[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(39): 14140-14148.
- [4] Wang Linxiang. Effect of synthesis conditions on luminescence properties of  $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$  nanocrystals by precipitation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0316001.  
王林香. 合成条件对  $(\text{Eu}_{0.045}\text{Li}_{3x}\text{Lu}_y)_2\text{O}_3$  纳米晶发光性能的影响[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0316001.
- [5] You Panli, Hu Yuebo. Synthesis and properties of  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  phosphor with color tunable white lighting[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(5): 0516001.  
游潘丽, 胡曰博.  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  可调白光发光材料的制备和性能研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(5): 0516001.
- [6] Ji H P, Huang Z H, Xia Z G, *et al.* New yellow-emitting whitlockite-type structure  $\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_{1.25}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor for near-UV pumped white light-emitting devices[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(10): 5129-5135.
- [7] Hou J S, Jiang W Z, Fang Y Z, *et al.* Red, green and blue emissions coexistence in white-light-emitting  $\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4(\text{BO}_3)_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphor[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013(37): 5892-5898.
- [8] Xu S C, Li P L, Wang Z J, *et al.* Luminescence and energy transfer of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{LiBaBO}_3$  phosphors with tunable-color emission[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(35): 9112-9121.
- [9] Sokolnicki J, Zych E. Synthesis and spectroscopic investigations of  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphor for white LEDs[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 158: 65-69.
- [10] Dai W B. Mechanism of the reduction and energy transfer between  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Eu}$ -doped  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  materials prepared in air[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(20): 3951-3959.
- [11] Dobrowolska A, Zych E. Spectroscopic characterization of  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  powders in VUV-UV-vis region[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(48): 25493-25503.
- [12] Zhang Y, Li X J, Li K, *et al.* Crystal-site engineering control for the reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{CaYAlO}_4$  structure refinement and tunable emission properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2715-2725.
- [13] Chen W P.  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  co-activated  $\text{LaAlO}_3$  phosphor: synthesis and tuned luminescence[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(40): 17730-17735.
- [14] Huang K W, Chen W T, Chu C I, *et al.* Controlling the activator site to tune europium valence in oxyfluoride phosphors[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(11): 2220-2227.
- [15] Chen Caihua, Peng Hailong, Liang Lifang, *et al.* Tunable luminescence of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphors prepared by combustion method[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(8): 932-939.  
陈彩花, 彭海龙, 梁利芳, 等. 燃烧法可控制备  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{2+}$  共存  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$  荧光粉及其荧光性能的研究[J]. *发光学报*, 2016, 37(8): 932-939.
- [16] Peng H L, Gao Q S, Meng L L, *et al.* Sol-gel method and optical properties of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(9): 927-932.
- [17] Guo C P, Shang S L, Du Z M, *et al.* Thermodynamic modeling of the  $\text{CaO}$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  system aided by first-principles calculations[J]. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2015, 48: 113-122.
- [18] Zhang C M, Yang J, Lin C K, *et al.* Reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) in air condition[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(7): 1673-1678.
- [19] Chen X Y, Li Z, Bao S P, *et al.* Porous  $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ) phosphors prepared by Pechini-type sol-gel method: the effect of solvents[J]. *Optical Materials*, 2011, 34(1): 48-55.
- [20] Tsai Y T, Chiang C Y, Zhou W, *et al.* Structural ordering and charge variation induced by cation substitution in  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$  phosphor[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2015, 137(28): 8936-8939.