

Ca₂GdZr₂Al₃O₁₂:Mn⁴⁺ 及 Bi³⁺ 共掺杂荧光粉的 发光性能研究

陈凯, 王小军, 杨国辉, 梁利芳*, 蒙丽丽, 张丽霞

广西师范学院化学与材料科学学院, 广西 南宁 530001

摘要 通过高温固相法合成 Ca₂GdZr₂Al₃O₁₂:Mn⁴⁺ 等一系列荧光粉, 利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、荧光分光光度计和紫外可见分光光度计对其物相结构和发光性能进行表征。基质结构表明, [ZrO₆] 八面体中的 Zr⁴⁺ 可以被 Mn⁴⁺ 取代, XRD 图谱和不同温度下合成的荧光粉的发光强度表明, 1500 °C 为适宜的合成温度。当 Mn⁴⁺ 掺杂浓度(物质的量分数)为 0.0050 时, 发光强度最大; 当检测波长为 703 nm 时, 激发波长随 Mn⁴⁺ 掺杂浓度的增加从 343 nm 移动到 374 nm。利用光谱数据计算晶体场参数 D_q 和 Racah 参数(B 和 C), 结果表明, Mn⁴⁺ 处于强场中。Bi³⁺、Mn⁴⁺ 共掺杂可以增强 Mn⁴⁺ 的发光, 荧光寿命测试结果表明, 共掺时荧光粉的荧光寿命均长于 Mn⁴⁺ 单掺杂荧光粉, 存在 Bi³⁺ → Mn⁴⁺ 的能量传递。

关键词 材料; Mn⁴⁺ 掺杂; Bi³⁺ 掺杂; 能量传递

中图分类号 O482; O614

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0216001

Luminescent Properties of Ca₂GdZr₂Al₃O₁₂:Mn⁴⁺ and Bi³⁺ Codoped Phosphors

Chen Kai, Wang Xiaojun, Yang Guohui, Liang Lifang*, Meng Lili, Zhang Lixia

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

Abstract A series of phosphors such as Ca₂GdZr₂Al₃O₁₂:Mn⁴⁺ are synthesized by high-temperature solid-state reaction, and their phase structures and luminescence properties are characterized with X-ray powder diffractometer (XRD), fluorescence spectrophotometer and UV-visible spectrophotometer. The matrix structure indicates that Zr⁴⁺ in the [ZrO₆] octahedron can be substituted by Mn⁴⁺. The XRD patterns and the luminescence intensity of phosphors synthesized at different temperatures indicate that 1500 °C is the suitable synthesis temperature. When the doping concentration (mole fraction) of Mn⁴⁺ is 0.0050, the luminescence intensity is the strongest. When the detection wavelength is 703 nm, the excitation wavelength shifts from 343 nm to 374 nm as the increase of the Mn⁴⁺ doping concentration. Using the spectral data to calculate the crystal field parameters D_q and Racah parameters (B and C), the results indicate that Mn⁴⁺ is in a strong field. At the same time, codoping Bi³⁺ and Mn⁴⁺ can enhance the luminescence of Mn⁴⁺. The fluorescence lifetime test shows that the fluorescence lifetimes of codoped phosphors is longer than that of single-doped Mn⁴⁺, and there is energy transfer of Bi³⁺ → Mn⁴⁺.

Key words materials; Mn⁴⁺ doping; Bi³⁺ doping; energy transfer

OCIS codes 160.2540; 160.4760; 300.6280

1 引 言

常用的白光 LED 是通过蓝光芯片 InGaN 激发 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉得到的, 这种白光因缺少红色部分, 导致显色指数较低, 相关色温较高, 不

适合作为室内照明所需的暖白光^[1-2]。为了得到理想的照明用白光, 红色荧光粉成为新的研究热点。商业用 Eu²⁺ 掺杂的红色荧光粉, 如 CaAlSiN₃:Eu²⁺^[3] 和 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺^[4], 需要在高温高压条件下合成, 且氮化物基质的化学性质不如氧化物稳

收稿日期: 2018-03-22; 修回日期: 2018-05-10; 录用日期: 2018-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(21161004, 51762008)

* E-mail: 13607811964@163.com

定^[5]。三价稀土离子 Eu^{3+} ^[6] 和 Sm^{3+} 掺杂的红色荧光粉也常被作为研究对象,但这两种稀土离子的发光属于宇称禁阻的 $f-f$ 跃迁,激发谱和发射谱均为窄带,导致荧光粉的发光效率偏低。过渡金属离子 Mn^{4+} 掺杂的红色荧光粉的激发谱为宽带吸收,能提高发光效率,而且相对于稀土离子, Mn^{4+} 价格较便宜,是一种比较好的激活离子^[7-8]。 Bi^{3+} 是第 V 主族元素,其最外层电子组态为 $6S^2$,具有激活剂和敏化剂的双重作用,能与其他离子进行有效的能量传递^[9]。

目前,用于 Mn^{4+} 掺杂的红色荧光粉基质主要有 A_2MF_6 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; M = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ge}, \text{Ti}$) 等氟化物^[10-15] 和 Mg_2TiO_4 ^[16]、 $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ ^[17]、 $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ ^[18]、 $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ ^[19]、 CaYAlO_4 ^[20]、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ^[21] 等氧化物。相对于氟化物基质荧光粉来说,氧化物基质具有对环境无污染、化学性质稳定、热稳定性高等特点。本文采用氧化物基质 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 单掺 Mn^{4+} 以及共掺 Bi^{3+} 、 Mn^{4+} 合成荧光粉,重点探讨单掺 Mn^{4+} 的合适条件、基质结构以及共掺 Bi^{3+} 离子对 Mn^{4+} 离子荧光性能的影响。目前,关于 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 基质荧光粉的研究很少,已经报道的荧光粉有 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Ce}^{3+}$ ^[22] 和 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ ^[23]。

2 实验部分

采用高温固相法合成 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_{12} : x\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : y\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_{12} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Bi}^{3+}$ (x, y 为物质的量分数) 系列荧光粉。按化学计量比准确称取 CaCO_3 (AR)、 Gd_2O_3 (纯度 99.99%)、 ZrO_2 (AR)、 Al_2O_3 (AR)、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR),并将它们放入玛瑙研钵中充分研磨 30 min,将研磨好的粉末倒入刚玉坩埚内,然后置于马弗炉中缓慢升温至一定温度,保温 5 h,待反应完全后,冷却至室温,备用。

采用 BRUKER D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试样品的物相结构,测试条件为铜靶 K_α 射线 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 25 mA,扫描角度 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 F-4600 荧光光谱仪测试样品的荧光光谱,激发光源为 150 W 的氙灯,波长扫描范围为 200 ~ 800 nm。采用 PerkinElmer PE LAMBDA 950 紫外可见分光光度计测试样品的漫反射光谱(以 BaSO_4 白色粉末作为对照),扫描

范围为 200 ~ 600 nm。采用 FLS920 型光谱仪测试样品的荧光寿命。

3 分析与讨论

$\text{Ca}_2\text{GdZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (CGZA) 为石榴石结构化合物,如图 1(a) 所示,其中 Ca^{2+} 和 Gd^{3+} 处在三角十二面体的点位,比率为 2:1, Zr^{4+} 处在八面体的点位, Al^{3+} 处在四面体的点位,4 种金属离子均被氧原子包围。CGZA 的结构属于空间群为 $\text{Ia}3d$ 的立方晶系化合物,其化学性质稳定,适合掺杂多种稀土离子、过渡金属离子以及主族金属离子^[24]。 Mn^{4+} (离子半径 $r = 0.053 \text{ nm}$,离子配位数 CN 为 6) 与 Zr^{4+} ($r = 0.072 \text{ nm}$,CN 为 6) 的半径相近, $[\text{ZrO}_6]$ 八面体结构中的 Zr^{4+} 可以被 Mn^{4+} 部分取代,处于八面体点位的 Mn^{4+} 能受到有效激发而发光。 Gd^{3+} ($r = 0.105 \text{ nm}$,CN 为 8) 与 Bi^{3+} ($r = 0.117 \text{ nm}$,CN 为 8) 的半径相近, $[\text{GdO}_8]$ 十二面体结构中的 Gd^{3+} 可以被 Bi^{3+} 取代。图 1(b) 表示不同温度下合成的 CGZA 基质和 CGZA:0.0050 Mn^{4+} 的 XRD 图谱,可见,1600 °C 下合成的样品的衍射峰与文献^[22] 的结果一致,说明在此温度下合成的样品为立方晶系纯

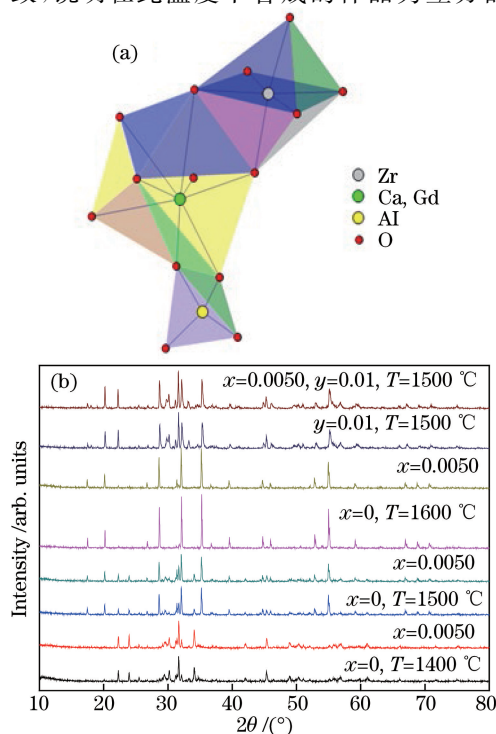


图 1 结构分析。(a) CGZA 的晶体结构;(b)不同温度下合成 $\text{CGZA}:x\text{Mn}^{4+}, y\text{Bi}^{3+}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 Structural analysis. (a) Crystal structure diagram of CGZA; (b) XRD patterns of $\text{CGZA}:x\text{Mn}^{4+}, y\text{Bi}^{3+}$ synthesized at different temperatures

相;1500 °C下合成的样品在 30°附近有细小的衍射杂峰,但整体仍为纯相;1400 °C下合成的样品的衍射峰有较多杂质峰;与 1600 °C相比,1500 °C下 Bi³⁺单掺以及 Bi³⁺、Mn⁴⁺共掺样品的 XRD 图谱,在 24°和 30°附近出现额外的衍射峰,这说明,掺杂不同的离子可能会对基质的晶格有不同的影响。

图 2(a)为 CGZA:0.0050Mn⁴⁺的激发和发射光谱。在检测波长为 703 nm 时,激发峰出现在 200~600 nm 范围,使用高斯函数拟合激发峰,得到 3 个分峰。在 220~480 nm 和 400~600 nm 波长范围出现两个激发宽峰,分峰最强峰位分别位于 354 nm 和 491 nm 处,分别归属于 Mn⁴⁺的宇称禁阻但自旋允许的⁴A_{2g}→⁴T_{1g}和⁴A_{2g}→⁴T_{2g}能级跃迁。此外,在 250~550 nm 范围有一个很弱的分峰,最强峰位于 399 nm 左右,归属于宇称禁阻和自旋禁阻的⁴A_{2g}→²T_{2g}能级跃迁。由于 Mn⁴⁺的 3d 电子裸露在外,受配位环境的影响很大,电子和声子的相互作用致使激发峰均为宽带。在 355 nm 光激发下,CGZA:0.0050Mn⁴⁺在 650~800 nm 范围出现了一个发射宽峰,最强峰位位于 703 nm,归属于 Mn⁴⁺的自旋禁阻和宇称禁阻的²E_g→⁴A_{2g}能级跃迁。

图 2(b)为 CGZA 和 CGZA:0.0050Mn⁴⁺的漫反射光谱。CGZA 仅在 210~270 nm 范围存在一个漫反射峰,应该归属于基质吸收,即氧离子到基质金属离子的电荷迁移吸收。CGZA:0.0050Mn⁴⁺出现 3 个漫反射峰,其中 215~280 nm 范围的宽峰源自 O²⁻→Mn⁴⁺的电荷迁移吸收和基质吸收,与基质相比,该吸收峰范围稍有红移,原因在于半径较小的 Mn⁴⁺(r=0.053 nm,CN 为 6)取代半径较大的 Zr⁴⁺(r=0.072 nm,CN 为 6),Mn⁴⁺与 O²⁻的相互作用增强,O²⁻到 Mn⁴⁺的电荷吸收能减少。280~355 nm、399 nm 和 450~550 nm 范围的漫反射峰分别归属于 Mn⁴⁺的⁴A_{2g}→⁴T_{1g}、⁴A_{2g}→²T_{2g}和⁴A_{2g}→⁴T_{2g}跃迁吸收,与图 2(a)激发光谱的吸收峰相对应。

图 3 为合成温度对 CGZA:0.0050Mn⁴⁺发光性能的影响。由图 3(a)可见,当检测波长为 703 nm 时,350 nm(⁴A_{2g}→⁴T_{1g}跃迁)附近的激发峰位随合成温度的升高而明显红移,由 1400 °C 的 351 nm 红移到 1500 °C 的 360 nm,再红移到 1600 °C 的 367 nm,但对应⁴A_{2g}→⁴T_{2g}能级跃迁的激发峰位变化不大。与此同时,对应⁴A_{2g}→⁴T_{1g}跃迁吸收的激发峰强度随温度升高而降低,其中,1500 °C 样品的峰强约为 1400 °C 的 90%,而 1600 °C 样品的峰强仅为 1400 °C

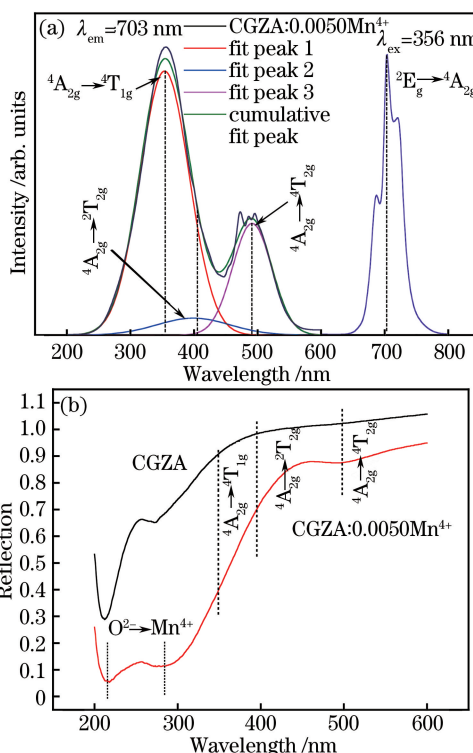


图 2 (a) CGZA:0.0050Mn⁴⁺的激发光谱和发射光谱、高斯拟合曲线和分裂峰; (b) CGZA 和 CGZA : 0.0050Mn⁴⁺的漫反射光谱

Fig. 2 (a) Excitation and emission spectra of CGZA : 0.0050Mn⁴⁺, Gaussian fitting curves and splitting peaks; (b) diffuse reflectance spectra of CGZA and CGZA:0.0050Mn⁴⁺

的 9%,说明合成温度太高对荧光猝灭影响很大。对应⁴A_{2g}→⁴T_{2g}能级跃迁的激发峰强随温度的变化有所不同,1500 °C 的激发峰强最高,1400 °C 的激发峰强次之,1600 °C 的激发峰强最小。图 3(b)是利用图 3(a)在不同温度的最强激发光激发而得到的发射光谱,与激发波长的强度相对应,在 650~750 nm 范围的发射峰强度随合成温度升高而降低,1600 °C 样品的荧光猝灭非常严重。图 3(c)所示为 473 nm 光激发下的发射光谱,1500 °C 合成的样品在 650~750 nm 范围的²E_g→⁴A_{2g}跃迁发射峰强最高,1400 °C 合成的次之,1600 °C 合成的最小。除了 650~750 nm 范围的发射峰外,在 500 nm 和 575 nm 附近也出现了很弱的发射峰,峰的归属有待进一步核实。与⁴A_{2g}→⁴T_{1g}跃迁吸收的激发峰位随温度红移的现象不同,650~750 nm 范围 Mn⁴⁺特征发射峰位并没有红移现象。考虑到温度升高会降低发光强度,但 1400 °C 合成样品的杂质还比较多,因此取 1500 °C 为最佳合成温度。

图 4 为 1500 °C 合成的 CGZA : x Mn⁴⁺ (x =

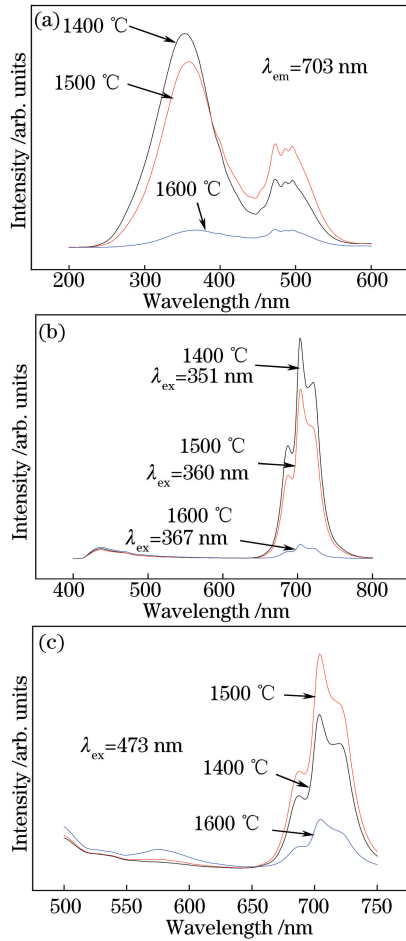


图 3 不同温度合成的 CGZA:0.0050Mn⁴⁺ 样品的光谱曲线图。(a) 激发光谱(λ_{em} = 703 nm); (b) 发射光谱(λ_{ex} = 351~367 nm, 对应⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} 跃迁); (c) 发射光谱(λ_{ex} = 473 nm, 对应⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} 跃迁)

Fig. 3 Spectral graphs of CGZA:0.0050Mn⁴⁺ samples synthesized at different temperatures. (a) Excitation spectrum (λ_{em} = 703 nm); (b) emission spectrum (λ_{ex} = 351-367 nm, corresponding to ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} transition); (c) emission spectrum (λ_{ex} = 473 nm, corresponding to ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} transition)

0.0005, 0.0010, 0.0025, 0.0050, 0.0100, 0.0200) 的荧光性能图谱。由图 4(a) 可知, 当检测波长为 703 nm 时, 归属于⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} 跃迁的激发峰位随 Mn⁴⁺ 掺杂浓度的增大而不断红移, 当掺杂离子的物质的量分数 x 分别为 0.0005、0.0010、0.0025、0.0050、0.0100 和 0.0200 时, 对应的最强吸收峰位依次为 343, 347, 352, 355, 359, 367 nm, 即从 343 nm 移动到 367 nm, 同时, 激发峰强度先增强后减弱, 在 $x = 0.0050$ 时达到最强。而归属于⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} 跃迁的最强激发峰位(486 nm) 只有强度的变化, 没有发生红移, 峰强随掺杂浓度的变化趋势与⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} 跃迁

吸收相同。⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} 跃迁激发峰位红移的原因在于 Mn⁴⁺ 的半径小于所取代的 Zr⁴⁺, 随着掺杂浓度升高, 晶体场分裂能变小, 跃迁吸收峰红移。由图 4(b)、(c) 可知, 当利用不同掺杂浓度对应的最强⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} 跃迁吸收光进行激发时, 在 703 nm 附近的²E_g → ⁴A_{2g} 跃迁发射强度随 Mn⁴⁺ 掺杂浓度的增加而先增强后减弱, 在 $x = 0.0050$ 时发光强度最大。当 x 高达 0.0200 时, 发射峰的形状略微改变, 发射带由 3 个分裂峰减为两个, 最高峰在 713 nm 处。图 4(d) 表示 CGZA: 0.0050Mn⁴⁺ 的国际照明委员会(CIE) 色度坐标, 色度坐标为 (0.7249, 0.2751)。图 4(e) 表示荧光粉在日光下均为灰白色, 在荧光灯(约 365 nm) 照射下呈现红色, 颜色随 Mn⁴⁺ 浓度增加而先变亮后变暗。

Mn⁴⁺ 在 CGZA 基质中会受到八面体场的作用, CGZA 基质中晶体场参数 D_q 以及 Racah 参数 (B 和 C) 计算公式为^[25-26]

$$D_q = E(^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}) / 10, \quad (1)$$

$$\frac{D_q}{B} = \frac{15(x - 8)}{(x^2 - 10x)}, \quad (2)$$

$$x = \frac{E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}) - E(^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g})}{D_q}, \quad (3)$$

$$E(^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}) / B = 3.05C / B + 7.9 - 1.8B / D_q, \quad (4)$$

式中: E 为能量状态。

利用图 2 中 CGZA:0.0050Mn⁴⁺ 的高斯函数拟合的分峰以及发射峰, 可以计算⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} (354 nm)、⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} (491 nm) 和²E_g → ⁴A_{2g} (703 nm) 能级跃迁数值分别为 28248, 20366, 14224 cm⁻¹; 利用 (1) 式直接计算出的 D_q 为 2037 cm⁻¹, 将 D_q 代入 (3) 式得出 x 的值, 再将 D_q 和 x 的值代入 (2) 式计算出 B 值为 780 cm⁻¹, 最后将 D_q 和 B 的值代入 (4) 式计算出 C 值为 2819 cm⁻¹。

图 5 为 Mn⁴⁺ 在 CGZA 基质中八面体场作用下的 Tanabe-Sugano 能级图, 利用 CGZA:0.0050Mn⁴⁺ 八面体场中的 D_q 、 B 和 C 值, 计算得到 $D_q/B = 2.61$, 说明 Mn⁴⁺ 处于较强的晶体场中, Mn⁴⁺ 倾向于占据八面体的格位。

图 6(a) 为 Ca₂Gd_{1-y}Zr₂Al₃O₁₂: yBi³⁺ ($y = 0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040$) 的激发光谱, 可知: 当检测波长为 430 nm 时, Bi³⁺ 在 225~370 nm 范围有激发宽峰, 最强峰位位于 316 nm 左右, 归属于 Bi³⁺ 的¹S₀ → ¹P₁ 能级跃迁; 随着掺杂浓度增加, Bi³⁺

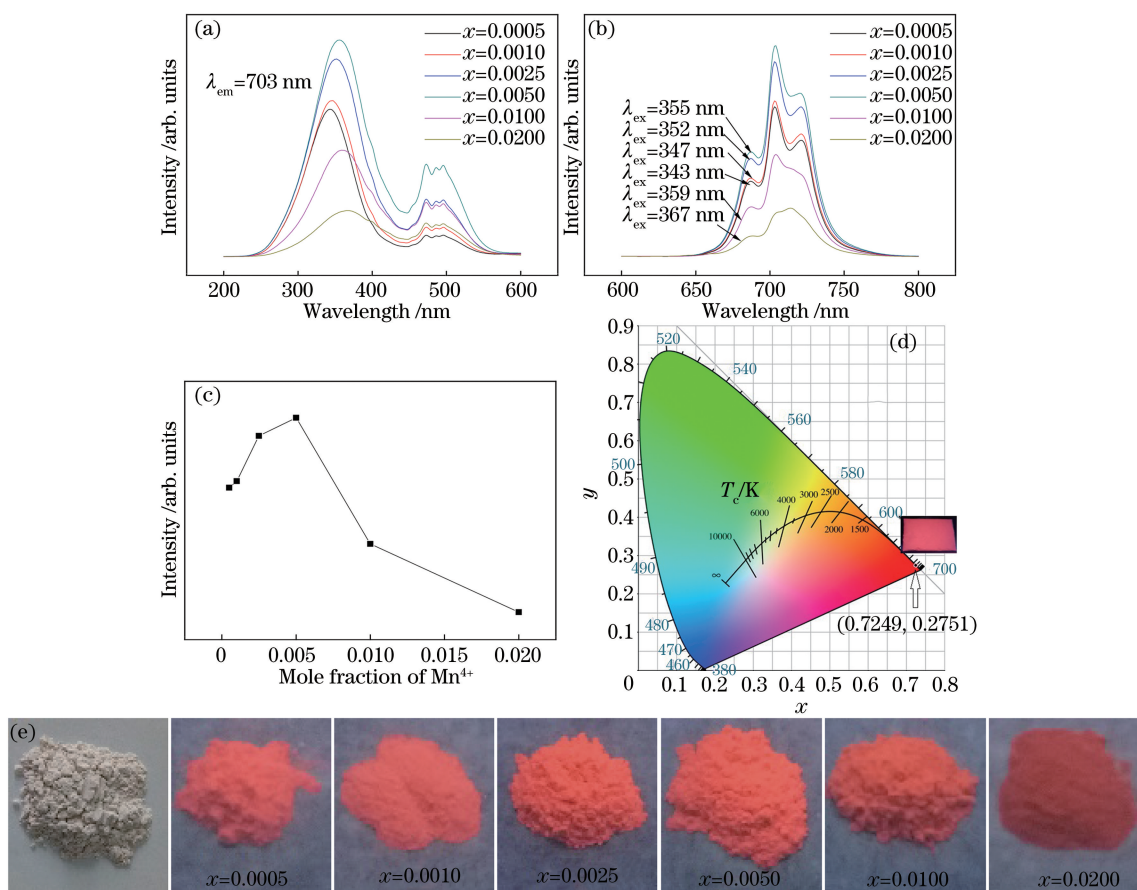


图 4 1500 °C 合成的 CGZA: $x\text{Mn}^{4+}$ 样品的荧光性能。(a) 激发光谱($\lambda_{em} = 703 \text{ nm}$)；(b) 发射光谱($\lambda_{ex} = 343 \sim 373 \text{ nm}$, 对应 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ 跃迁)；(c) ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ 跃迁发射强度与 Mn^{4+} 掺杂浓度的关系；(d) CGZA: 0.0050Mn^{4+} 的 CIE 色度坐标图；(e) 不同掺杂浓度 Mn^{4+} 掺杂荧光粉在荧光灯下的颜色变化

Fig. 4 Fluorescence properties of CGZA: $x\text{Mn}^{4+}$ sample synthesized at 1500 °C. (a) Excitation spectra ($\lambda_{em} = 703 \text{ nm}$); (b) emission spectra ($\lambda_{ex} = 343\text{-}373 \text{ nm}$, corresponding to ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ transition); (c) relationship between emission intensity of ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ transition and Mn^{4+} doping concentration; (d) CIE chromaticity diagram of CGZA: 0.0050Mn^{4+} ; (e) color changes of Mn^{4+} doped phosphors with different concentrations under fluorescent lamp

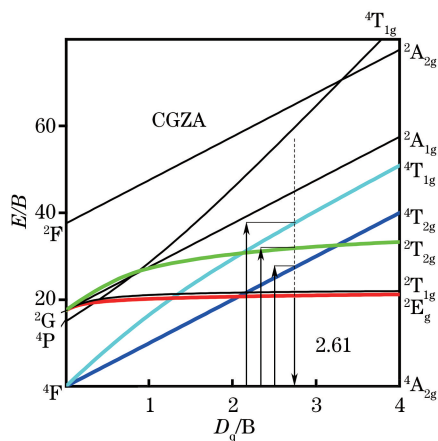


图 5 Mn^{4+} 在 CGZA 基质中八面体场点位的 Tanabe-Sugano 能级图

Fig. 5 Tanabe-Sugano energy level diagram of the octahedral site of Mn^{4+} in CGZA matrix

的激发峰先增强而后减弱,在 $y = 0.030$ 时达到最强。在此过程中, Bi^{3+} 的激发峰位由 314 nm 红移到 317 nm , 变化不大。图 6 (b) 为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : y\text{Bi}^{3+}$ 的发射光谱, 当激发波长为 316 nm 时, Bi^{3+} 在 $400 \sim 550 \text{ nm}$ 范围有发射宽峰, 最强峰位位于 430 nm , 归属于 Bi^{3+} 的 ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ 能级跃迁。同样, 随着掺杂浓度增加, Bi^{3+} 的发射峰先增强而后减弱, 当 $y = 0.030$ 时达到最强, 在此过程中, Bi^{3+} 的发射峰位没什么变化。图 6 (c) 为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12} : y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040$) 的激发光谱, 可见: 当检测波长为 703 nm 时, Mn^{4+} 在 $225 \sim 450 \text{ nm}$ 和 $450 \sim 575 \text{ nm}$ 处有两个激发峰; 前者与 Bi^{3+} 的激发峰部分重合, 后者与 Bi^{3+} 的发射峰部分重合, 说明 Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 共掺杂

可实现离子之间的能量传递;随着 Bi^{3+} 离子掺杂浓度增大,激发峰逐渐增强,而后减弱,在 $y = 0.020$ 时达到最强,但激发峰与 Mn^{4+} 单掺时相比变化不大,原因在于掺杂的 Bi^{3+} 取代基质中的 Gd^{3+} ,对 Mn^{4+} 的配位环境影响不大。图 6(d) 为 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$ ($y = 0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040$) 的发射光谱,可见:当激发波长为 316 nm (Bi^{3+} 的激发波长) 时,共掺 Bi^{3+} 的荧光强度明显弱于单掺 Bi^{3+} 的;随着 Bi^{3+} 掺杂浓度增加, Bi^{3+} 在 400~550 nm 范围的荧光强度呈不断增加的趋势,而 Mn^{4+} 在 650~750 nm 范围的发射强度先增强后有所减弱,说明 Bi^{3+} 的激活能除了自身发射外,还有一部分传递给了 Mn^{4+} 。图 6(e) 为 Bi^{3+} 将能量传递给 Mn^{4+} 的过程示意^[27], Bi^{3+} 的发射波长范围(400~550 nm, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁) 与 Mn^{4+} 的激发波长范围(450~550 nm, $^4\text{A}_2\text{g} \rightarrow ^4\text{T}_2\text{g}$) 部分重合,当激发波长为 316 nm 时,除了 Mn^{4+} 会因受到激发而发光外, Bi^{3+} 也会受到激发

而发射 400~550 nm 的光,这段波长的光可再次激发 Mn^{4+} 发光。 Mn^{4+} 受到两次激发,发光强度增大, Bi^{3+} 发光强度减弱。因此, Bi^{3+} 可以将能量传递给 Mn^{4+} , 促进 Mn^{4+} 的发光。图 6(f) 所示为在 316 nm 光激发下 Mn^{4+} 在 703 nm 处的荧光衰减曲线,该曲线符合双指数函数方程:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (5)$$

式中: $I(t)$ 为时间 t 时的发光强度; I_0 为初始的发光强度; τ_1, τ_2 为荧光寿命; A_1, A_2 为拟合常数; 平均寿命 $\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}$ 。当 $y=0$ 时, Mn^{4+} 的荧光寿命为 0.26 ms, 随着 Bi^{3+} 掺杂量增加, Mn^{4+} 的荧光寿命均略微变长, 说明 Bi^{3+} 将部分能量传递给 Mn^{4+} , 增加了 Mn^{4+} 的荧光寿命。当 Bi^{3+} 的掺杂浓度较高时, 它除了向 Mn^{4+} 传递能量外, 其自身也会发生能量传递, 因此, Mn^{4+} 的荧光寿命有所减少。

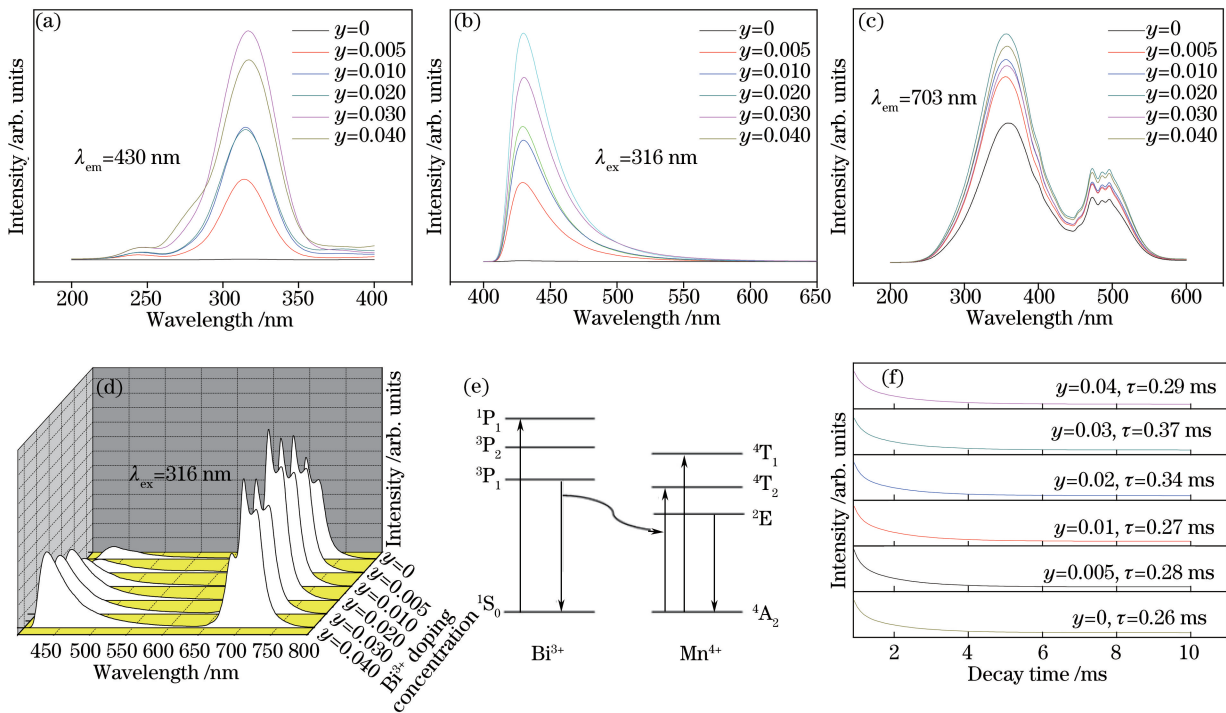


图 6 Bi^{3+} 掺杂和能量传递分析。(a) $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}$ 的激发光谱; (b) $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}$ 的发射光谱; (c) $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$ 的激发光谱; (d) $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$ 的发射光谱; (e) Bi^{3+} 和 Mn^{4+} 的能量传递示意图; (f) $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$ 中 Mn^{4+} 的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 316 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 703 \text{ nm}$)

Fig. 6 Bi^{3+} doping and energy transfer analysis. (a) Excitation spectra of $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}$; (b) emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}$; (c) excitation spectra of $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$; (d) emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$; (e) energy transfer diagram of Bi^{3+} and Mn^{4+} ions; (f) luminescence decay curves of Mn^{4+} in the $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{1.995}\text{Al}_3\text{O}_{12}:y\text{Bi}^{3+}, 0.0050\text{Mn}^{4+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 316 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 703 \text{ nm}$)

4 结 论

本课题组利用高温固相合成法法合成了 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_{12} : x\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : y\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_{12} : x\text{Mn}^{4+}, y\text{Bi}^{3+}$ 系列荧光粉,并研究了它们的荧光性能,得到的结论如下:1500 °C为较适宜的合成温度; Mn^{4+} 的 $3d^3$ 价电子易受到配位环境的影响, $\text{Ca}_2\text{GdZr}_{2-x}\text{Al}_3\text{O}_{12} : x\text{Mn}^{4+}$ 的激发和发射峰均为宽峰; $x=0.0050$ 时,发光强度最大; $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ 跃迁对应的激发峰位随 Mn^{4+} 掺杂浓度增加而明显红移; Bi^{3+} 的 $6S^2$ 价电子也受配位环境的影响, $\text{Ca}_2\text{Gd}_{1-y}\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : y\text{Bi}^{3+}$ 的激发峰和发射峰均为宽峰, $y=0.030$ 时,发光强度最大;CGZA 基质中的 Mn^{4+} 处于较强的八面体场中,晶体场强度参数 D_q 只与 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ 能级有关,采用不同波长的光激发,发射峰位置基本保持不变; Bi^{3+} , Mn^{4+} 共掺荧光粉的发光图谱和荧光寿命图谱表明, $y=0.020$ 时,能量传递效果最好。

参 考 文 献

- [1] Wang B, Lin H, Xu J, *et al.* $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Mn}^{4+}$ -based red phosphor: a potential color converter for high-powered warm W-LED [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22905-22913.
- [2] Long J Q, Wang Y Z, Ma R, *et al.* Enhanced luminescence performances of tunable $\text{Lu}_{3-x}\text{Y}_x\text{Al}_3\text{O}_{12} : \text{Mn}^{4+}$ red phosphor by ions of Rn^+ (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+}) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(6): 3269-3275.
- [3] Uheda K, Hirosaki N, Yamamoto Y, *et al.* Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ for white light-emitting diodes [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(4): H22-H25.
- [4] Brinkley S E, Pfaff N, Denault K A, *et al.* Robust thermal performance of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$: an efficient red emitting phosphor for light emitting diode based white lighting [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(24): 241106.
- [5] Wang X C, Zhao Z Y, Wu Q S, *et al.* A garnet-based $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for n-UV light emitting diodes and field emission displays: electronic structure and luminescence properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(21): 11072-11077.
- [6] Zhao Y J, Wang X D, Wu M L, *et al.* Study on preparation of novel red fluorescent powder of $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19} : x\% \text{Eu}^{3+}$ by solid phase method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(5): 0516001.
- [7] 赵亚娟, 王晓端, 伍孟林, 等. 固相法制备新型红色荧光粉 $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19} : x\% \text{Eu}^{3+}$ 的研究 [J]. *光学学报*, 2018, 38(5): 0516001.
- [8] Brik M G, Srivastava A M. On the optical properties of the Mn^{4+} ion in solids [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 133: 69-72.
- [9] Du M H. Chemical trends of Mn^{4+} emission in solids [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(14): 2475-2481.
- [10] Chen C H, Chen K, Meng L L, *et al.* Luminescence properties and $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ energy transfer in $\text{CaYAlO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(1): 0116002.
- [11] 陈彩花, 陈凯, 蒙丽丽, 等. $\text{CaYAlO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光性能及 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递 [J]. *光学学报*, 2018, 38(1): 0116002.
- [12] Huang L, Zhu Y W, Zhang X J, *et al.* HF-free hydrothermal route for synthesis of highly efficient narrow-band red emitting phosphor $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6 : x\text{Mn}^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 47(20): 1495-1502.
- [13] Wu W L, Fang M H, Zhou W L, *et al.* High color rendering index of $\text{Rb}_2\text{GeF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ for light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(3): 935-939.
- [14] Wei L L, Lin C C, Wang Y Y, *et al.* Photoluminescent evolution induced by structural transformation through thermal treating in the red narrow-band phosphor $\text{K}_2\text{GeF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(20): 10656-10659.
- [15] Jin Y, Fang M H, Grinberg M, *et al.* Narrow red emission band fluoride phosphor $\text{KNaSiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ for warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18): 11194-11203.
- [16] Song E H, Wang J Q, Shi J H, *et al.* Highly efficient and thermally stable $\text{K}_3\text{AlF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ as a red phosphor for ultra-high-performance warm white light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8805-8812.
- [17] Lin C C, Meijerink A, Liu R S. Critical red components for next-generation white LEDs [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(3): 495-503.
- [18] Medić M M, Brik M G, Dražić G, *et al.* Deep-red emitting Mn^{4+} doped Mg_2TiO_4 nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(1): 724-730.
- [19] Zhang S A, Hu Y H, Duan H, *et al.* An efficient, broad-band red-emitting $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8 : \text{Mn}^{4+}$

- phosphor for blue-converted white LEDs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 315-325.
- [18] Chen H, Lin H, Huang Q M, *et al.* A novel double-perovskite $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for UV-based w-LEDs: structure and luminescence properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(12): 2374-2381.
- [19] Lü W, Lü W Z, Zhao Q, *et al.* A novel efficient Mn^{4+} activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ phosphor: application in red-emitting and white LEDs [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(22): 11985-11990.
- [20] Chen Y, Wang M, Wang J, *et al.* A high color purity red emitting phosphor $\text{CaYAlO}_4:\text{Mn}^{4+}$ for LEDs[J]. *Journal of Solid State Lighting*, 2014, 1: 15.
- [21] Huang L H, Wang C Y, Guo M Q, *et al.* Luminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor for white LEDs[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(S2): 443-445.
黄立辉, 王晨玥, 郭美券, 等. 白光 LED 用 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉的发光性质[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(S2): 443-445.
- [22] Gong X H, Huang J H, Chen Y J, *et al.* Novel garnet-structure $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor and its structural tuning of optical properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(13): 6607-6614.
- [23] Lü W, Lü W Z, Zhao Q, *et al.* Generation of orange and green emissions in $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Tb}^{3+}$ garnets via energy transfer with Mn^{2+} and Tb^{3+} as acceptors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(10): 2334-2340.
- [24] Wang X C, Wang Y H. Synthesis, structure, and photoluminescence properties of Ce^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$: a novel garnet phosphor for white LEDs[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(28): 16208-16214.
- [25] Fu A J, Zhou L Y, Wang S, *et al.* Preparation, structural and optical characteristics of a deep red-emitting $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor for warm w-LEDs[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 148: 9-15.
- [26] Zhu H M, Lin C C, Luo W Q, *et al.* Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4312.
- [27] Li L, Pan Y X, Chen Z, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer properties of Bi^{3+} and Mn^{4+} co-doped $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ phosphors for agricultural applications [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(24): 14868-14875.