

doi:10.3788/gzxb20144303.0316002

橙红色荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 的制备及发光性能的表征

杨志平^a, 梁晓双^a, 赵引红^a, 侯春彩^a, 王灿^a, 董宏岩^a, 刘利鹏^b

(河北大学 a. 物理科学与技术学院; b. 电子信息工程学院, 河北 保定 071002)

摘要:采用高温固相法合成了 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2x\text{Sm}^{3+}$ 系列荧光粉, 并表征了材料的发光特性。X射线衍射图谱表明: 得到的样品为纯相 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 晶体; 样品的激发光谱主要来源于 Sm^{3+} 的特征激发; 分别采用紫外、近紫外和蓝光作为激发源, 样品均发射橙红光。在 402 nm 近紫外光激发下, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 发射光谱主要由 3 个峰组成, 发射峰值分别位于 565 nm、604 nm 和 651 nm, 归属于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{J/2}$ ($J=5, 7, 9$) 跃迁, 其中发射主峰位于 604 nm 处。通过时间分辨光谱测得 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级的荧光寿命。随着 Sm^{3+} 摩尔浓度的增加, 样品发光强度先增强后减弱, 当 $x=0.02$ 时发光强度达到最大, 浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。

关键词: 橙红色; 荧光粉; 发光; Sm^{3+} ; 浓度猝灭机理

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)03-0316002-5

Preparation and Luminescence Properties of Reddish-orange Phosphors

$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$

YANG Zhi-ping^a, LIANG Xiao-shuang^a, ZHAO Yin-hong^a, HOU Chun-cai^a,
WANG Can^a, DONG Hong-yan^a, LIU Li-peng^b

(a. College of Physics Science and Technology, Hebei University; b. College of Electronic and
Information Engineering, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: A series of orange-red phosphors $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2x\text{Sm}^{3+}$ were synthesized by conventional solid-state reaction, and their photoluminescence properties were investigated. The X-ray diffraction (XRD) pattern shows that $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ crystals are the pure phase. The excitation spectra contain the characteristic excitation of Sm^{3+} . The emission spectra of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ phosphors exhibit three main peaks assigned to the $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{J/2}$ ($J=5, 7, 9$) transitions of Sm^{3+} under 402 nm excited radiation, the dominating emission peaks at 565 nm, 604 nm, 651 nm. The decay time of $^4\text{G}_{5/2}$ level in Sm^{3+} was measured by the time resolved spectrum. The luminescence intensity firstly increases with increasing of Sm^{3+} concentration, and then decreases, the emission reaches the maximum intensity at $x=0.02$, and the concentration quenching mechanism is the electric dipole-electric dipole interaction.

Key words: Reddish-orange; Phosphors; Luminescence; Sm^{3+} ; Concentration quenching mechanism

OCIS Codes: 160.0160; 160.250; 160.4760; 160.5690

0 引言

近年来, 白光发光二极管(Light Emitting Diode, LED)因其体积小、使用寿命长、发光效率高、性能稳定可靠、响应快、实用性强和节能环保等优点被公认为第

四代新型高效固体照明光源^[1-3]。目前, 市场上实现白光 LED 的主流方案是用蓝光芯片(GaN)与可被蓝光有效激发的黄光(YAG)荧光粉组合而成, 但此法获得的白光因缺少红色成分而导致显色指数低, 色彩还原性差。为此, 人们开始采用紫外-近紫外芯片(InGaN)和

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51202053)和河北省自然科学基金(No. Q2012061)资助

第一作者: 杨志平(1957—), 男, 教授, 学士, 主要研究方向为新型发光材料与显示技术. Email: yanglxser@163.com

收稿日期: 2013-07-31; 录用日期: 2013-10-16

<http://www.photon.ac.cn>

能被紫外-近紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色的荧光粉组合成白光 LED^[4].

然而,能够被紫外-近紫外以及蓝光有效激发的单色荧光粉比较缺乏,尤其是高效红色荧光粉的缺乏直接影响了 LED 的普及应用. 目前市场上的红色荧光粉多为 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 等,而硫化物和硫氧化物热稳定性较差,在高温下易分解^[5],因此,寻找新型高效稳定的红色荧光粉材料引起人们广泛关注.

硅酸盐化合物制备方法简单,高纯 SiO_2 原料廉价易得,以硅酸盐为基质的发光材料具有良好的化学稳定性和热稳定性,是一种性能优良的发光材料^[6-7]. 稀土 Sm^{3+} 离子是一种重要的发光激活剂,对近紫外光吸收较强,能发射量子效率较高、单色性好的红色荧光^[8].

本文采用高温固相法合成了 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-2x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2x\text{Sm}^{3+}$ 系列橙红色荧光粉材料,并研究了 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-2x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2x\text{Sm}^{3+}$ 系列荧光粉的发光性能.

1 实验

1.1 样品的制备

采用高温固相法合成了 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-2x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2x\text{Sm}^{3+}$ 系列荧光粉,所用试剂为 CaCO_3 (A. R.), Y_2O_3 (A. R.), SiO_2 (A. R.), Sm_2O_3 (99. 99%). 按照化学计量比计算并称取各试剂,在玛瑙研钵中充分研磨使其混合均匀后,置于刚玉坩埚内,放入箱式电阻炉中,通过高温固相反应,在 1 350 ℃下灼烧 4~20 h,得到所需的 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-2x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2x\text{Sm}^{3+}$ 系列荧光粉.

1.2 样品的检测

在室温下,采用日本岛津 XRD6000 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行分析(扫描范围 10°~70°,扫描速度为 0.05°/s,步长为 0.06°),辐射源为 Cu 钝 $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,采用日本 Hitachi F-4600 型荧光分光光度计测定样品的激发光谱与发射光谱(激发光源为 150 W 氙灯,扫描速度为 1 200 nm/min,入射与出射狭缝宽度均为 2.5 nm);采用 Nd-YAG 激光器泵浦染料激光器、ANDOR 光谱仪(SR-5001)和美国 Tektronix 示波器(4 104B)测量时间分辨光谱;采用 PMS80 精密光色电测试系统测定样品的色坐标.

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射图谱分析

$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 晶体属于单斜晶系, $C2/c(15)$ 空间群,晶格常量 $a=1.332\ \text{nm}, b=0.772\ 9\ \text{nm}, c=1.478\ 5\ \text{nm}$. $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 晶体分为 Ca/Y 原子层和 Si_3O_9 环层, Y^{3+} 无序地替代了部分 Ca^{2+} 并占据了 Ca^{2+} 的格位,而 Ca/Y 原子层共有三种格位和一种空的格位^[9],如图 1.

$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 中存在 Ca^{2+} (0.1 nm) 和 Y^{3+} (0.09 nm) 两种阳离子,考虑到离子半径匹配和电荷平衡, Sm^{3+} (0.0958 nm) 更倾向于取代价电子数目相同的 Y^{3+} (0.09 nm). 图 2 是 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2\%\text{Sm}^{3+}$ 荧光粉的 X 射线衍射图谱(X-Ray Diffraction, XRD)与 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 标准卡片(JCPDS 87-0459)的对照图. 样品的 XRD 图谱呈现尖锐的衍射峰,将样品衍射峰数据和峰值强度与标准卡片对照分析,发现样品物相与标准卡片 JCPDS 87-0459 符合较好,没有发现其他杂项衍射峰出现,说明所得材料为纯相的 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 晶体. 掺杂的 Sm^{3+} 取代部分 Y^{3+} 进入晶格,并未明显改变晶体的结构.

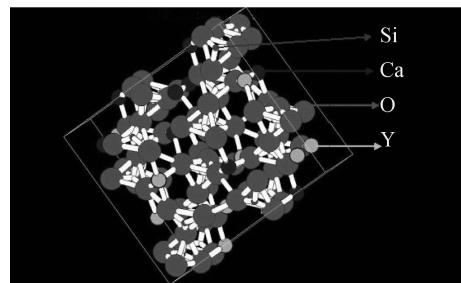


图 1 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 的晶体结构
Fig. 1 The crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$

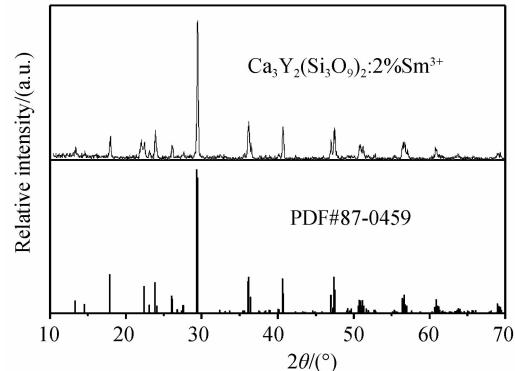


图 2 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2\%\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图谱与 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 标准卡片的对照
Fig. 2 Powder XRD patterns of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2\%\text{Sm}^{3+}$; Standard cards of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ (JCPDS:87-0459)

2.2 样品的激发光谱与发射光谱

图 3 是分别采用 565 nm、604 nm 和 651 nm 监测波长得到的 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2:2\%\text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱. 由图 3 可以看出,样品的激发谱由 Sm^{3+} 的 330~500 nm 特征激发构成;监测不同的波长,样品的激发光谱形状和位置均无明显变化,但是强度有较为明显的区别. 中山大学的张秋红^[10]计算出, Sm^{3+} 在 O^{2-} 配位时的电荷迁移带能量为 $6\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 大约位于 166 nm, 故在测试范围内并没有观察到 O^{2-} 的 2p 轨道到 Sm^{3+} 的 4f 轨道的电荷迁移跃迁. 图 3 中的五个激发峰分别位于 345、361、374、402 和 472 nm, 对应于 Sm^{3+} 的 $^6\text{H}_{5/2}$ 基态到 $^4\text{H}_{9/2}$ 、 $^4\text{D}_{3/2}$ 、 $^4\text{P}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 激发态的跃迁,归属于

Sm^{3+} 的内层电子间的 f-f 特征跃迁吸收,其中最强的吸收位于 402 nm 的 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ 跃迁吸收,这表明样品可以有效被蓝光、近紫外光及紫外光激发.

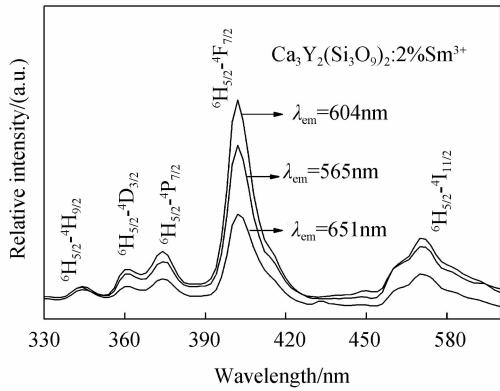


图 3 不同监测波长下 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2\% \text{Sm}^{3+}$ 的激发光谱
Fig. 3 Excitation spectra of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2\% \text{Sm}^{3+}$

分别采用 345、361、374、402 和 472 nm 波长激发,得到 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2\% \text{Sm}^{3+}$ 的发射光谱如图 4. 由图 4 可以看出,采用不同的波长激发样品,得到的发射光谱形状和位置均无明显变化,但是强度有较为明显的区别;其中,采用 402 nm 作为激发光源时,得到样品的发射光谱强度最强. 样品的发射光谱由四组发射峰组成,峰值分别位于 565、604、651 和 710 nm,分别对应于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$),属于 Sm^{3+} 的特征发射. 由跃迁定则可知,位于 604 nm 的发射主峰主要由 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 的磁偶极子跃迁引起,受外界晶体场环境影响较小;而位于 651 nm 的发射主峰主要由 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 的电偶极子跃迁引起,较易受晶体场环境的影响. 因此,不同基质中, Sm^{3+} 的发光性质不同^[11-13]. 在 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 基质中, Sm^{3+} 主发射峰位于 604 nm,样品呈现橙红光发射.

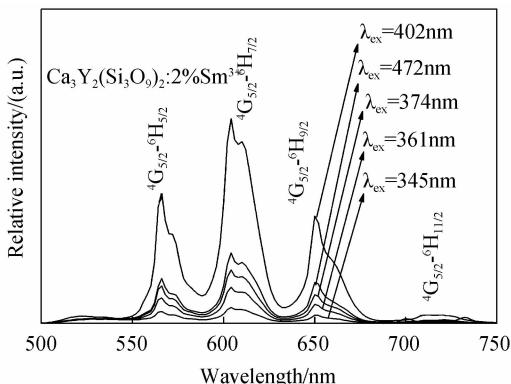


图 4 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2\% \text{Sm}^{3+}$ 的发射光谱
Fig. 4 Emission spectra of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2\% \text{Sm}^{3+}$

2.3 样品的时间分辨光谱

图 5 为 Sm^{3+} 在 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 样品中 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级的时间分辨光谱. 通常,以激光脉冲作为激发光源的单一体系中,荧光强度呈单指数衰减^[14],荧光强度 I 和激发态寿命 τ 可由 $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ 表示,其中 I_0 和

I 分别为初始和 t 时刻的荧光强度, τ 为荧光寿命. 利用 Origin8.0 软件对测得各数据点进行单指数拟合,所得参量如图 5, 分别测得 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2}$ 能级的荧光寿命约为 2.985 ms ($\lambda_{\text{ex}} = 402 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 565 \text{ nm}$), 2.763 ms ($\lambda_{\text{ex}} = 402 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 604 \text{ nm}$) 和 2.714 ms ($\lambda_{\text{ex}} = 402 \text{ nm}, \lambda_{\text{em}} = 651 \text{ nm}$). 通过以上数据可以看出,当采用 402 nm 作为激发源时, 分别监测样品不同的发射峰, 得到的荧光寿命相差不大.

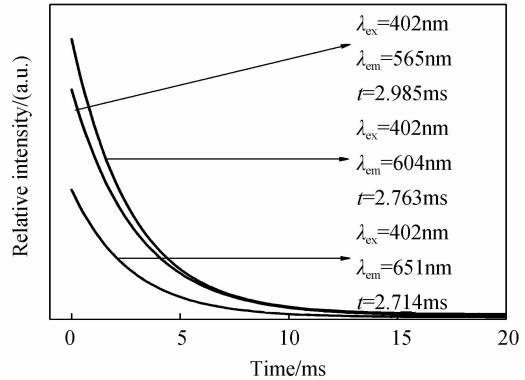


图 5 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 的时间分辨光谱
Fig. 5 Time resolved spectrum of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$

2.4 不同 Sm^{3+} 掺杂浓度对样品发光性能的影响

图 6 为样品 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2x\text{Sm}^{3+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.12, 0.16$) 在 402 nm 的激发下得到的发射光谱. 改变掺杂 Sm^{3+} 的摩尔浓度, 样品的发射光谱位置和形状无明显变化, 各峰值的相对大小也变化不大(如表 1 所示, 表中数据是分别将 565 nm

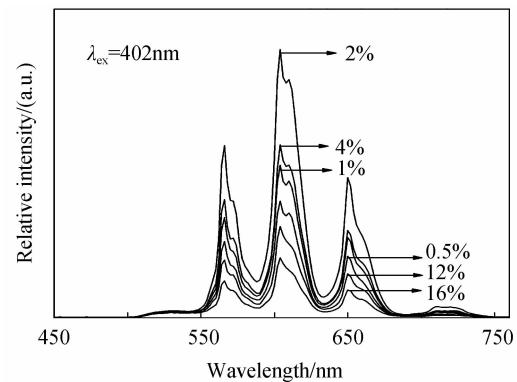


图 6 Sm^{3+} 浓度对样品发射光谱的影响
Fig. 6 Effects of Sm^{3+} concentration on emission spectra of samples

表 1 不同 Sm^{3+} 掺杂浓度下各峰值的比

Table 1 Ratios of different peak values of the sample with different Sm^{3+} doping concentrations

Sm^{3+} molar concentration	$I_{565 \text{ nm}} / I_{604 \text{ nm}}$	$I_{651 \text{ nm}} / I_{604 \text{ nm}}$
0.5%	0.653 5	0.528 6
1%	0.656 7	0.526 4
2%	0.642 7	0.524 1
4%	0.683 1	0.504 8
12%	0.632 9	0.483 0
16%	0.614 0	0.465 3

和 651 nm 处的强度以 604 nm 处的强度值做归一化处理),但是样品的绝对发射强度变化很大。当 Sm^{3+} 掺杂摩尔浓度较小时, Sm^{3+} 之间距离较远, 能量传递效率不高, 不能形成足够数量的发光中心, 导致样品发光强度很弱; 随着 Sm^{3+} 掺杂摩尔浓度的增大, 基质中发光中心数目增强, 样品的发光强度增强; 当 Sm^{3+} 掺杂摩尔浓度为 2% 时, 样品发光强度达到最大; 继续增大 Sm^{3+} 掺杂浓度, 样品发光强度反而减小, 出现浓度猝灭现象。

2.5 浓度猝灭机理

引起浓度猝灭现象的原因有两方面: 一方面依据 Sm^{3+} 的能级图可知, 在跃迁过程中会形成如表 2 所示的能够相互匹配的能级对, 可能产生 1~4 途径的交叉弛豫现象, 其中 2 的能量匹配最好, 即 Sm^{3+} - Sm^{3+} 之间发生以 ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$ 为主要方式的交叉弛豫(如图 7), 造成荧光发射强度减弱^[15]; 另一方面是掺杂 Sm^{3+} 摩尔浓度过高时, Sm^{3+} 间的距离缩短, 共振传递作用增强, 导致能量转移到猝灭中心的概率也大大增加, 进而发生浓度猝灭现象。

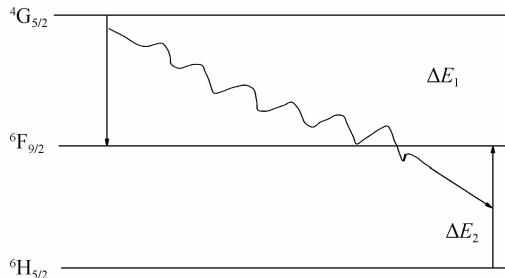


图 7 Sm^{3+} 的能级交叉弛豫图

Fig. 7 Cross-relaxation levels of Sm^{3+}

表 2 能级对关系

Table 2 Relationship of energy level pairs

Energy level pairs	$ \Delta E_1 /$	$ \Delta E_2 /$	$ \Delta E_1 - \Delta E_2 /$
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
1. ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{F}_{11/2}$	739	1	8 001
2. ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{F}_{9/2}$	8 782	9 078	295
3. ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{F}_{7/2}$	9 859	10 469	610
4. ${}^4\text{G}_{5/2} - {}^6\text{F}_{5/2}$	10 811	10 469	342

针对荧光粉中掺杂离子间的能量传递机制, Blasse^[16]曾指出, 离子间能量发生传递的临界半径 $R_c \approx 2[3V/(4\pi X_c Z)]^{1/3}$, 式中 V 是晶胞的体积, X_c 是激活剂离子的临界浓度, Z 是每个晶胞中阳离子的数目。对于 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 基质, $V=1.5221\text{ nm}^3$, $X_c=0.02$, $Z=4$, 可以计算出 $R_c=3.3122\text{ nm}$ 。根据 Dexter 理论^[17], 在稀土元素激活的发光材料中, 共振能量传递是最主要的能量传递方式。而在 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ 基质中, 晶胞中激活剂离子的临界距离 $R_c=3.3122\text{ nm}>0.5\text{ nm}$, 因此, Sm^{3+} 离子之间的能量传递方式为电多

极相互作用。

当荧光粉中激活剂离子掺杂的浓度足够大时, 样品的发光强度 I 与激活剂离子的浓度 x 之间的关系为^[18]: $\lg(I/x)=c-(\theta/3)\lg x$, 式中 c 为常量, $\theta=6, 8, 10$ 分别对应电偶极-电偶极 ($d-d$)、电偶极-电四极 ($d-q$)、电四极-电四极 ($q-q$) 相互作用。在 402 nm 的激发条件下, 根据 $x \geq 0.02$ 不同样品发射光谱数据, 作 $\lg(I/x)$ 与 $\lg(x)$ 的关系图, 如图 8。利用 Origin 8.0 软件进行线性拟合, 得到直线的斜率 $-(\theta/3)=-1.85$, 即 $\theta \approx 6$, 说明荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 的浓度猝灭机理是电偶极-电偶极相互作用。

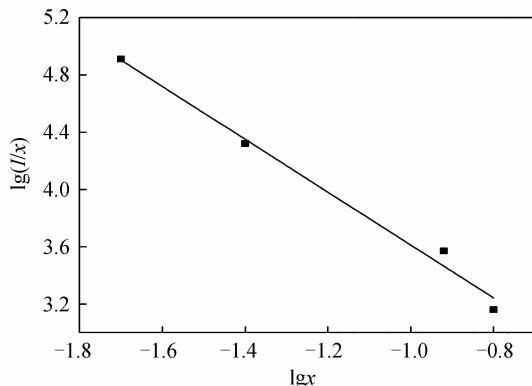


图 8 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 中 Sm^{3+} 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线

Fig. 8 Correlation between $\lg(I/x)$ and $\lg x$ for the $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor

2.6 样品的色谱分析

在 402 nm 近紫外光激发下, 样品的色坐标如图 9。表 3 为不同浓度下, 样品的色坐标值(Commission Internationale de l'éclairage, CIE)和色温(T_c)。随着 Sm^{3+} 摩尔浓度的不断增大, 样品的色坐标变化不大, 均位于橙红色区域; 色温几乎没有变化。总体来说, 在 402 nm 紫光激发下, 样品发射橙红色光。

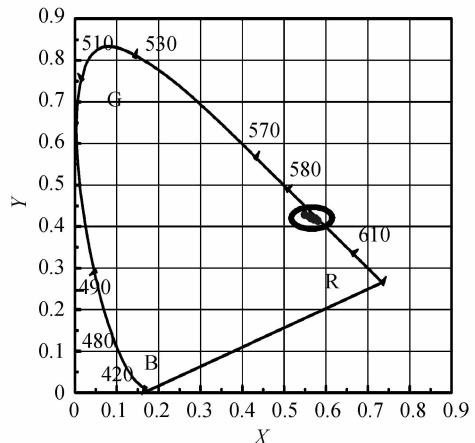


图 9 $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 的色坐标图

Fig. 9 CIE color space chromaticity diagram of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Sm}^{3+}$ phosphors

表 3 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2x\text{Sm}^{3+}$ 的色坐标及色温
Table 3 The CIE and Color Temperature of $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2x\text{Sm}^{3+}$

Sm ³⁺ molar concentration	Color coordinates		Tc
0.5%	X=0.563 78	Y=0.421 28	2 156.34
1%	X=0.571 75	Y=0.417 88	2 200.85
2%	X=0.580 97	Y=0.414 05	2 289.05
4%	X=0.575 65	Y=0.418 26	2 219.94
12%	X=0.560 15	Y=0.424 13	2 142.93
16%	X=0.549 49	Y=0.428 77	2 141.23

3 结论

采用高温固相法合成了橙红色 $\text{Ca}_3\text{Y}_{2-x}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : 2x\text{Sm}^{3+}$ 系列发光材料。结果表明,样品可以有效被蓝光、近紫外光及紫外光激发;在 402 nm 激发下,样品的发射主峰位于 604 nm,归属于 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 。在 402 nm 激发下,分别监测样品不同的发射峰,得到的荧光寿命相差不大,分别为 2.985 ms($\lambda_{\text{em}} = 565$ nm), 2.763 ms($\lambda_{\text{em}} = 604$ nm) 和 2.714 ms($\lambda_{\text{em}} = 651$ nm)。随着掺杂 Sm^{3+} 摩尔浓度的增加,样品发光强度先增强后逐渐减弱;最佳掺杂浓度为 2%。 Sm^{3+} 浓度猝灭的临界距离 $R_c \approx 3.31$ nm;浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用。测得不同 Sm^{3+} 浓度的样品的 CIE 坐标,均位于色品图橙红光区;样品发射橙红光。

参考文献

- [1] WANG Zhi-jun, LU Wei, LI Pan-lai, et al. Spectral characteristic of $\text{LiSrBO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor for white LED[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(5): 913-917.
- [2] WANG Zhi-jun, LI Pan-lai, YANG Zhi-ping, et al. Spectral characteristics of $\text{KBaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ red emitting phosphor[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(3): 336-339.
王志军, 李盼来, 杨志平, 等. KBaPO₄:Eu³⁺ 红色发光材料的光谱特性[J]. 光子学报, 2011, **40**(3): 336-339.
- [3] HEE J S, DONG K Y, HEE-SUK R, et al. $\text{RbBaPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$: a new alternative blue-emitting phosphor for UV-based white light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, (1): 500-505.
- [4] LIU Rong-hui, HUANG Xiao-wei, HE Hua-qiang, et al. Prospect and advances of technique and market of rare earth luminescent materials[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2012, (3): 265-272.
刘荣辉, 黄小卫, 何华强, 等. 稀土发光材料技术和市场现状及展望[J]. 中国稀土学报, 2012, (3): 265-272.
- [5] WANG Jia-guo, JING Xi-ping, YAN Chun-hua, et al. Influence of fluoride on f-f transition of Eu^{3+} in LiEuM_2O_8 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)[J]. *Journal of Luminescence*, 2006, **121**: 57-61.
- [6] MASAAKI Y K N, TETSUO U. Fluorescent properties of a green- to red-emitting $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ codoped amorphous calcium silicate phosphor[J]. *Journal of Luminescence*, 2012, **132**(10): 2648-2652.
- [7] CHANDRAMOULI K, ASISH K S, KEE-SUN S. Effect of local structures on the luminescence of $\text{Li}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(3): J52-J56.
- [8] HUANG Yan-lin, ZHAO Wan-xue, SHI Liang, et al. Structural defects and luminescence properties of Sm^{2+} ions doped in BaBPO_5 phosphor by X-ray irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477**(1-2): 936-940.
- [9] CHIU Yi-chen, LIU Wei-ren, YEH Yao-tsung, et al. Luminescent properties and energy transfer of green-emitting $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(8): J221-J225.
- [10] ZHANG Qiu-hong. Luminescence properties of a series of yellow, orange and red emitting phosphors[D]. Guangzhou: Zhongshan University, 2009.
张秋红. 黄色、橙色、红色系列长波发射荧光粉发光性质研究[D]. 广州: 中山大学, 2009.
- [11] VINAY K, A K B, PITALE S S, et al. Synthesis, spectral and surface investigation of $\text{NaSrBO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor for full color down conversion in LEDs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **544**: 214-220.
- [12] QIAN Hai-jiao, ZHANG Jun-ying, YIN Lu-qiao. Crystal structure and optical properties of white light-emitting $\text{Y}_2\text{WO}_6 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor with excellent color rendering[J]. *RSC Advances*, 2013, (3): 9029-9034.
- [13] YANG Zhi-ping, ZHAO Yin-hong, ZHAO Qing, et al. Synthesis and luminescence properties of a novel red $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Sm}^{3+}$ phosphor[J]. *Jorunal of Optoelectronics • Laser*, 2012, **23**(10): 1920-1924.
杨志平, 赵引红, 赵青, 等. 新型红色荧光粉 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Sm}^{3+}$ 的制备及发光性能的研究[J]. 光电子·激光, 2012, **23**(10): 1920-1924.
- [14] JU Zheng-hua, WEI Rui-ping, GAO Xiu-ping, et al. Red phosphor $\text{SrWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ for potential application in white LED[J]. *Optical Materials*, 2011, **33**(6): 909-913.
- [15] ZHANG Guo-chun, FU Pei-zhen, WANG Guo-fu, et al. Synthesis and spectral characteristics of Sm^{3+} Doped $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2001, **22**(3): 237-242.
张国春, 傅佩珍, 王国富, 等. $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3 : \text{Sm}^{3+}$ 的合成及其光谱特性[J]. 发光学报, 2001, **22**(3): 237-242.
- [16] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. *Physics Letters A*, 1968, **28**(6): 444-445.
- [17] DEXTER D L, S J H. Concentration and excitation effects in multiphonon non-radiative transitions of rare-earth ions[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1954, **22**(5): 1063.
- [18] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**(5): 836-850.