

引用格式: SUN Lan-lan, Yantake · Reziwanguli, WANG Qing-ling, *et al.* Luminescent Properties and Energy Transfer of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  Co-doped  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  Phosphors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(3):0316003  
孙兰兰, 热孜宛古丽 · 延塔克, 王庆玲, 等.  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  共掺杂  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  荧光粉的发光性质及能量传递[J]. 光子学报, 2020, 49(3):0316003

## $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ 共掺杂 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 荧光粉的 发光性质及能量传递

孙兰兰, 热孜宛古丽 · 延塔克, 王庆玲, 何久洋, 艾尔肯 · 斯地克

(新疆师范大学 物理与电子工程学院, 新疆矿物发光材料及其微结构实验室, 新型光源与微纳光学实验室, 乌鲁木齐 830054)

**摘 要:** 利用高温固相法合成  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  系列荧光粉, 研究了  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  掺杂对  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  材料发光特性的影响.  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Er}^{3+}$  荧光样品在 393 nm 激发波长下只呈现出峰值为 550 nm 的绿色荧光, 来源于  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁的叠加.  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Cr}^{3+}$  荧光样品在 550 nm 激发波长下呈现峰值为 694 nm 的红色荧光, 来源于  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  的跃迁. 在共掺杂样品  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  中, 用  $\text{Cr}^{3+}$  激发峰的凹槽处 380 nm 作为激发光, 得到的发射峰不仅有  $\text{Er}^{3+}$  的发射峰位, 还有  $\text{Cr}^{3+}$  的发射峰位, 说明两个离子之间可能存在辐射能量传递; 对共掺杂  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ ,  $x\% \text{Er}^{3+}$  样品的荧光光谱进行测试, 随着  $x$  的增加,  $\text{Cr}^{3+}$  的激发和发射光谱强度均有所增加, 并且当  $x=0.5$  时, 光谱强度是原来的 4 倍. 另外, 当固定  $\text{Cr}^{3+}$  的浓度时, 随着  $\text{Er}^{3+}$  的浓度增加,  $\text{Cr}^{3+}$  的荧光寿命逐渐增加; 当固定  $\text{Er}^{3+}$  的浓度时, 随着  $\text{Cr}^{3+}$  的浓度增加,  $\text{Er}^{3+}$  的荧光寿命逐渐减小. 这些现象表明了  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  之间存在共振能量传递, 通过理论计算得到  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  之间的能量临界距离为 4.5 nm, 属于电偶极-电偶极相互作用.

**关键词:** 硅酸盐; 发光材料; 高温固相法;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ; 能量传递

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204903.0316003

## Luminescent Properties and Energy Transfer of $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ Co-doped $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Phosphors

SUN Lan-lan, Yantake · Reziwanguli, WANG Qing-ling, HE Jiu-yang, Sidike · Aierken

(Laboratory of Novel Light Source and Micro/Nano-Optics, Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang, School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

**Abstract:**  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  series phosphors were synthesized by high-temperature solid-phase method. The effects of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  doping on the light-emitting properties of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  materials were studied. The  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Er}^{3+}$  fluorescence sample exhibited only green fluorescence with a peak value of 550 nm at an excitation wavelength of 393 nm, which is derived from the superposition of  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions. The  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Cr}^{3+}$  fluorescence sample exhibits red fluorescence with a peak value of 694 nm at an excitation wavelength of 550 nm, which is derived from

基金项目: 新疆自治区高校科研项目(No.XJEDU20171009), 新疆师范大学硕士研究生科研创新项目(No.XSY201902004), 新疆师范大学“十三五”校级重点学科物理学招标课题(No.KWFG1808)

第一作者: 孙兰兰(1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体发光. Email: 877108211@qq.com

导师(通讯作者): 艾尔肯 · 斯地克(1964—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为固体发光. Email: aierkenjiang@sina.com

收稿日期: 2019-11-19; 录用日期: 2020-01-13

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

the  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  transition. In the co-doped samples  $BaAl_2Si_2O_8:Cr^{3+}, Er^{3+}$ , 380 nm is used as the excitation light at the groove of the  $Cr^{3+}$  excitation peak, and the obtained emission peaks include not only the emission peak position of  $Er^{3+}$ , but also the emission peak position of  $Cr^{3+}$ , which indicates that there may be radiant energy transfer between them; the fluorescence spectra of the co-doped  $BaAl_2Si_2O_8:1\% Cr^{3+}, x\% Er^{3+}$  samples were tested. With the increase of  $x$ , the intensity of the excitation and emission spectra of  $Cr^{3+}$  increased, and when  $x=0.5$ , the spectral intensity is 4 times the original. In addition, when the concentration of  $Cr^{3+}$  is fixed, the fluorescence lifetime of  $Cr^{3+}$  gradually increases as the concentration of  $Er^{3+}$  increases; when the concentration of  $Er^{3+}$  is fixed, the fluorescence lifetime of  $Er^{3+}$  decreases gradually as the concentration of  $Cr^{3+}$  increases. These phenomena indicate the existence of resonance energy transfer between  $Er^{3+}$  and  $Cr^{3+}$ . The critical energy distance between  $Er^{3+}$  and  $Cr^{3+}$  is 4.5 nm, which is an electric dipole-dipole (d-d) interaction.

**Key words:** Silicate; Luminescent material; High temperature solid phase method;  $BaAl_2Si_2O_8:Cr^{3+}, Er^{3+}$ ; Energy transfer

**OCIS Codes:** 160.6990; 160.5690; 160.2540; 160.4670

## 0 引言

高效率、高环保性以及低合成成本发光材料一直是人们的追求,研究者也尝试了多种方法.有学者提出基于矿物结构探找并优化荧光材料基质,如对基质中阴离子配位多面体并结合基质中的配位阴、阳离子保证晶体结构协调性的调控方法,该方法丰富了稀土发光材料的研究体系,可解决其功能应用中存在的问题,具有重要的理论与应用价值<sup>[1]</sup>.天然的硅酸盐类物质作为发光材料基质,具有良好的化学稳定性和热稳定性,合成工艺简单,原料价廉、易得<sup>[2]</sup>.SIDIKE A 课题组<sup>[3-5]</sup>曾在新疆库尔勒、阿勒泰地区发现长石类矿物方钠石、方柱石等矿物,并发现不同地点所出产的同种长石由于含有的杂质离子或浓度不同会引起材料性能上的巨大差异,研究了属于长石结构中的方钠石,其在 390 nm 紫外光激发下发出明亮的橘黄荧光并经简易热处理后发光强度明显增强.因此,从天然长石类矿物结构出发,合成新型发光材料具有一定的价值.

长石是天然存在的铝硅酸盐,是地壳中发现的最多的矿物之一.在碱土钡长石( $BaAl_2Si_2O_8$ )中,骨架结构由一系列相互连接的角共享 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_4]$ 四面体形成, $Al^{3+}$ 电荷补偿阳离子  $Ba^{2+}$  占据结构内的大腔.这种结构中有许多阳离子格位可供不同稀土离子所取代<sup>[6]</sup>.马明星课题组<sup>[7-8]</sup>通过改变合成方式、稀土掺杂浓度、 $Sr^{2+}$  离子的掺入以及助熔剂对该荧光材料的晶体结构及发光性质的影响;万英等<sup>[9]</sup>采用高温固相法制备了  $BaAl_2Si_2O_8:Ce^{3+}, Tb^{3+}$  荧光粉,得到了优异的绿色发光;WANG Bao chen 等<sup>[10]</sup>报道了  $Sr_{1-x}Ba_xAl_2Si_2O_8:Eu^{2+}$  得到红移的蓝色发光.但以往研究得到的发光颜色很局限,得到的色彩丰富度不够高,为了提高色彩丰富度,本文在此基质基础上选择了掺杂过渡金属  $Cr$ . $Cr^{3+}$  具有广泛的发光区域,关于铬离子的相关报道中,大部分是用于获得长余辉材料,但其对于基质的要求很高,要用稼酸盐或稼锳酸盐<sup>[11-12]</sup>.而稼酸盐和稼锳酸盐的成本费用比较昂贵.然而相关研究发现, $Cr^{3+}$  在蓝光和黄光范围均有吸收,且在 690 nm 有单一的红色发射,单色性好.为了获得红色荧光材料,在碱土金属多铝酸盐  $MAl_2O_9:Eu^{2+}$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) 中共掺杂  $Cr^{3+}$ , 可以利用  $Eu^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$  的能量传递成功将蓝色或绿色的发光部分转换为  $Cr^{3+}$  的红色发光<sup>[13-14]</sup>.

本文选取长石类结构  $BaAl_2Si_2O_8$  为代表的碱土铝硅酸盐作为基质,采用传统的高温固相法合成了  $Er^{3+}, Cr^{3+}$  单掺杂及共掺杂  $BaAl_2Si_2O_8$  的样品,并讨论了  $BaAl_2Si_2O_8:Er^{3+}, Cr^{3+}$  的发光机理以及  $Er^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$  能量传递.

## 1 实验

### 1.1 样品制备

用高温固相法合成  $BaAl_2Si_2O_8, 1\%Cr^{3+}, x\%Er^{3+}$  ( $x=0, 0.3, 0.5, 1, 3$ ) 系列荧光粉.首先按照化学计量比称取  $BaF_2$  (99.0%)、 $SiO_2$  (99.99%)、 $Al_2O_3$  (99.7%)、 $Er_2O_3$  (99.9%) 和  $Cr$  粉 (99.5%).然后用 AL104 型电子天平将上述化学药品称量好放入玛瑙研钵中,倒入少量无水乙醇混合,研磨 30 min,研磨均匀后置于刚玉坩埚,然后转移至箱式电阻炉中煅烧,以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率达到  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 2 h.待冷却至室温后将初次煅烧的样品研磨 10 min,再次放入箱式电阻炉中以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率达到  $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$  下,保温 2 h,待冷却

至室温后再次研磨,最终封袋待测样品粉末。

### 1.2 仪器及参数

采用日本岛津 XRD-6100 型粉末衍射仪进行物相鉴定和结构分析。测试条件如下: X 光源为 Cu-Kα 射线(波长 λ=0.154 06 nm),工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,扫描步速为 5°·min<sup>-1</sup>,采用连续扫描模式,2θ 范围为 10°~60°。样品的激发、发射光谱采用引进于英国爱丁堡 FLS920 型稳态/瞬态荧光光谱仪测量,其测量范围为 300~725 nm,在测量过程中,用 450 W 氙灯(UshioUXL-500D)作为激发光源,根据实验需求选取适当滤光片放置在光栅入口处消除激发光源的杂散光。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

图 1 为样品 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:x%Cr<sup>3+</sup>,y%Er<sup>3+</sup>(x=0,y=1;x=1,y=0,0.3,0.5,1,3)的 X 射线衍射图谱。BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 是单斜结构,属于 C2/m(12)空间群,晶格常数 a=1.4 nm,b=1.3 nm,c=0.9 nm,V=147.5 nm<sup>3</sup>。由图 1 可知,Cr<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>低浓度掺杂时,合成的样品为单相,其衍射峰位置与 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(PDF#38-1450)标准卡片号基本一致。其中,Cr<sup>3+</sup>离子半径为 0.061 5 nm(CN=6),Er<sup>3+</sup>离子半径为 0.089 nm(CN=6),而 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>中的 Ba<sup>2+</sup>离子半径为 0.135 nm(CN=6),Al<sup>3+</sup>离子半径为 0.0535 nm(CN=6),Si<sup>4+</sup>离子半径为 0.04 nm(CN=6)。根据离子半径相近和离子类型相近原则,

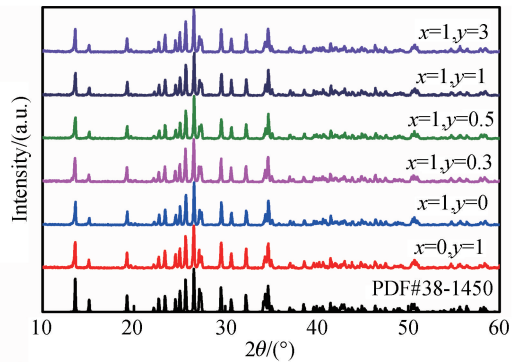
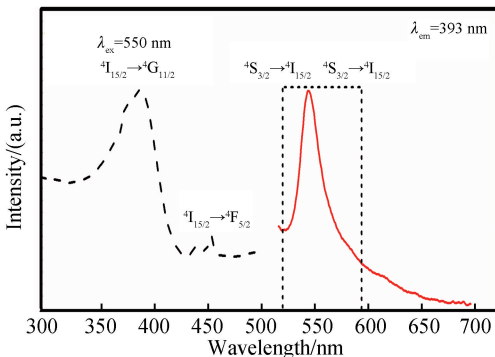


图 1 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:x%Cr,y%Er 的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:x%Cr,y%Er samples

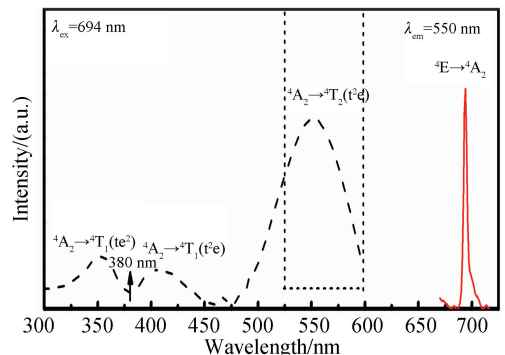
确定 Cr<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>离子取代 Al<sup>3+</sup>离子的晶格位置。少量 Cr<sup>3+</sup>和 Er<sup>3+</sup>的掺杂并没有引起基质单斜相结构的改变,因为掺杂 Er<sup>3+</sup>,Cr<sup>3+</sup>的样品并没有出现 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的杂质峰,说明 Er<sup>3+</sup>,Cr<sup>3+</sup>已经完全掺入基质晶格中。

### 2.2 样品的光谱特性

图 2(a)为在基质 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>中单掺杂 Er<sup>3+</sup>的激发和发射光谱。由图 2(a)中虚线可知,BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Er<sup>3+</sup>的(监测波长为 550 nm)样品激发光谱位于 300~500 nm 的范围,呈现明显的三个尖锐的峰,属于 Er<sup>3+</sup>的基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>到<sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>(393 nm)、<sup>4</sup>F<sub>5/2</sub>(446 nm和 458 nm)激发态的跃迁。在 393 nm 的激发下,图 2(a)中实线呈现峰位在 550 nm 的一个较宽谱线,此处认为是来源于<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁和<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>跃迁的叠加,其发射峰位与 MOLINA C 等<sup>[15-16]</sup>的研究结果一致,但发射峰形更加单一、连续,没有发生劈裂。图 2(b)是在基质 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>中单掺杂 Cr<sup>3+</sup>的激发(虚线)和发射(实线)光谱。可以看出:以 694 nm 为监测波长,得到 Cr<sup>3+</sup>在 300~600 nm 波长范围内的一系列激发峰,属于 Cr<sup>3+</sup>的基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>到<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(350 nm、415 nm)和<sup>4</sup>T<sub>2</sub>(550 nm)



(a) The spectra of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Er<sup>3+</sup> samples



(b) The spectra of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup> samples

图 2 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Er<sup>3+</sup>和 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>的激发(虚线)和发射光谱(实线)

Fig.2 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Er<sup>3+</sup> and BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup> excitation (dashed) and emission (solid) spectra

激发态的跃迁.样品在 550 nm 激发下得到的发射光谱,在 600~710 nm 范围内,较窄的 694 nm 处的发射峰是基质中 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 跃迁<sup>[12]</sup>.由图 2 可知 Er<sup>3+</sup> 的发射峰与 Cr<sup>3+</sup> 的激发峰有大部分的重叠现象,此处 Cr 可能吸收了 Er 的发射,从而导致共掺杂样品中出现辐射能量传递.

图 3 为 Er<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 共掺杂 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 样品的激发和发射光谱,图 3(a)中插图为 375~475 nm 光谱放大分峰拟合图.在共掺杂的样品中,采用在图 2(b)单掺杂 Cr<sup>3+</sup> 激发谱中凹槽峰位 380 nm 处,作为激发波长,除了得到 Er<sup>3+</sup> 自身的 550 nm 发射峰之外,还得到了 Cr<sup>3+</sup> 在 694 nm 处的发射峰位, Cr<sup>3+</sup> 发射峰出现的原因可以由 Cr<sup>3+</sup> 与 Er<sup>3+</sup> 的能级图图 4 解释;而用 694 nm 的波长监测激发光谱,得到了在 300~600nm 范围的激发光谱,对 375~475nm 处的激发峰,进行分峰拟合,分别得到了属于 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> → <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> 跃迁和 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> 跃迁.位于 550 nm 处的激发峰,是 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>2</sup>T<sub>1</sub> 的跃迁.这些峰位恰恰说明了 Er 离子和 Cr 离子之间可能存在辐射能量传递过程.

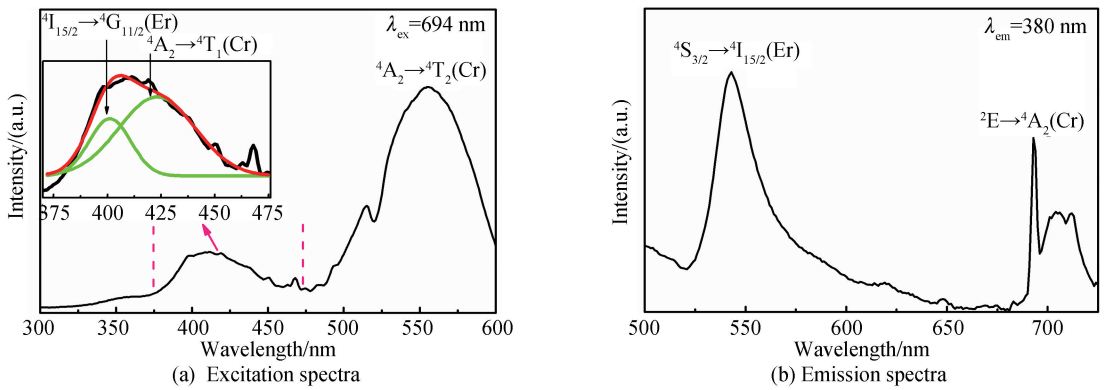


图 3 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>, 0.5%Er<sup>3+</sup> 的激发和发射光谱

Fig.3 Excitation and emission spectra of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: 0.5%Cr<sup>3+</sup>, 0.5%Er<sup>3+</sup> samples

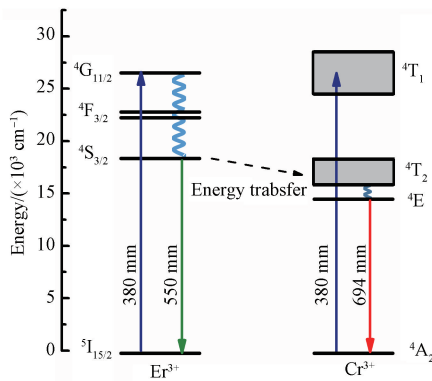


图 4 Er<sup>3+</sup> 到 Cr<sup>3+</sup> 能量传递示意图

Fig.4 Energy level diagrams of Er<sup>3+</sup> to Cr<sup>3+</sup>

为了更全面地了解 Er 和 Cr 离子之间可能存在的传递能量,制备了 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>, x %Er<sup>3+</sup> 的一系列样品,所测光谱图如图 4.图 5(a)为 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>, x %Er<sup>3+</sup> 的一系列样品在 694 nm(Cr<sup>3+</sup> 的峰位)波长监测下,激发峰位于 420 nm 和 560 nm 处的峰位强度,随着 Er<sup>3+</sup> 的浓度增大,激发峰强度出现先增大后减小.在掺杂浓度为 0.5%时,出现浓度猝灭.图 5(b)为用 550 nm 激发的 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>, x %Er<sup>3+</sup> 的一系列样品的发射光谱,可知,随着 Er<sup>3+</sup> 的浓度增大,位于 694 nm 处 Cr<sup>3+</sup> 的发射峰强度是先增强后减弱.一系列的光谱暗示了 Er→Cr 存在能量传递.从图 5(b)中插图可知,Er<sup>3+</sup> 最佳的掺杂浓度为 0.5%,此时出现浓度猝灭.



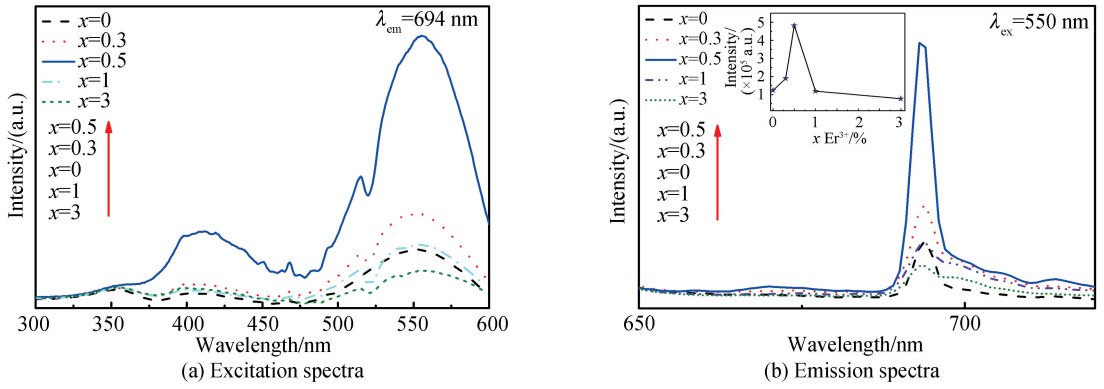


图5 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>,  $x$  %Er<sup>3+</sup> ( $x=0,0.3,0.5,1,3$ )系列激发和发射光谱,插图为 Er<sup>3+</sup> 浓度变化与发射强度的变化  
Fig.5 Excitation and emission spectra of BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>,  $x$  %Er<sup>3+</sup> ( $x=0,0.3,0.5,1,3$ ) samples, illustration is the variation of relative emission intensity of concentration of Er<sup>3+</sup>

### 2.3 荧光寿命分析

为了更进一步地验证 Er 将能量传递给 Cr 离子,对 Cr<sup>3+</sup> 的寿命进行研究,在激发波长 550 nm、发射波长 694 nm 下监测样品 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>,  $x$  %Er<sup>3+</sup> ( $x=0,0.3,0.5$ ) 中 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 荧光衰减曲线,以及对 Er<sup>3+</sup> 的寿命进行研究,在激发波长 393 nm、发射波长 550 nm 下监测样品 BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: $y$  %Cr<sup>3+</sup>, 0.5%Er<sup>3+</sup> ( $y=0,0.5,2$ ) 的寿命,结果如图 6. 图 6(a) 和 (b) 中曲线都可用单指数函数通过方程拟合<sup>[13,17]</sup>,即

$$I = A \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

式中, $I$  为发光强度, $A$  为常数, $t$  为时间, $\tau$  为指数衰减时间.通过拟合得到,在系列样品中,当  $x=0,0.3,0.5$  时,对应 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 能级处的寿命分别是 1.26 ms,1.36 ms,1.62 ms.可以发现,随着 Er<sup>3+</sup> 的浓度增大,Cr<sup>3+</sup> 在 694 nm 处的荧光寿命出现先增大再减小的变化趋势,在 Cr<sup>3+</sup> 的浓度没有改变的前提下,该现象证明了 Er→Cr 能量传递的可能性.当  $y=0,0.5,2$  时,对应 Er<sup>3+</sup> 在 550 nm 处的寿命分别是 6.80  $\mu$ s,6.40  $\mu$ s,6.15  $\mu$ s.可见相对单掺杂 Er<sup>3+</sup> 的样品,共掺样品中 Er<sup>3+</sup> 在 550 nm 处的荧光衰减时间在下降,并且随着 Cr<sup>3+</sup> 的浓度增大,衰减时间逐渐缩短,证明了 Er→Cr 能量传递的存在,并且 Er→Cr 能量传递效率计算式为<sup>[17]</sup>

$$\eta_{\text{Er} \rightarrow \text{Cr}} = 1 - \tau/\tau_0 \quad (2)$$

式中, $\tau_0$  和  $\tau$  分别为 Er<sup>3+</sup> 单掺杂以及 Er<sup>3+</sup> 和 Cr<sup>3+</sup> 共掺杂样品中 Er<sup>3+</sup> 的寿命.当  $y=0.5,2$  时,Er<sup>3+</sup> → Cr<sup>3+</sup> 的能量传递效率分别为 6% 和 10%.

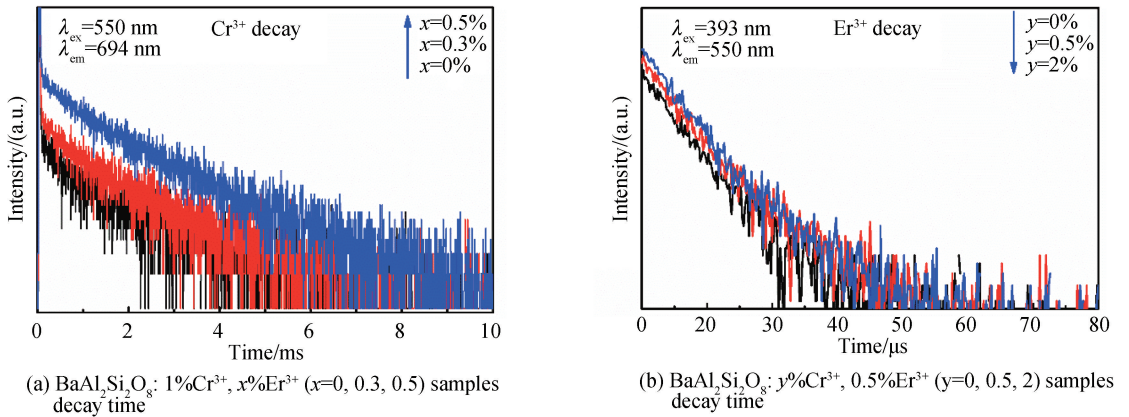


图6 样品发光衰减时间  
Fig.6 Luminescence decay time of samples

利用 Blasse<sup>[18]</sup> 提出的式(3),可以计算出 Er<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> 之间发生能量传递的临界距离.

$$R_{\text{Er-Cr}} = 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3} \quad (3)$$

式中, $R_{\text{Er-Cr}}$  为 Er<sup>3+</sup> 到 Cr<sup>3+</sup> 能量传递临界距离, $X_c$  为临界浓度, $N$  为一个晶胞中可以取代的格位, $V$  为体积.

对于  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  基质,  $X_c=0.015$ ,  $N=2$ ,  $V=147.5 \text{ nm}^3$ , 计算可得能量传递的临界距离  $R_{\text{Er-Cr}}=4.5 \text{ nm}$ , 远大于  $0.3\sim 0.4 \text{ nm}$ , 这表明  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  通过交换作用发生能量传递的概率很小. 因此,  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  能量传递主要是通过电多极相互作用. 根据 Dexter<sup>[19]</sup> 理论, 如果能量传输发生在同一类原子之间, 那么相互作用的强度可以通过发射光谱的强度来确定. 发光强度  $I$  与掺杂摩尔分数  $x$  之间的关系为

$$\lg(I/x) = c - (n/3)\lg x \quad (4)$$

式中,  $c$  为常数,  $n$  为多极相互作用函数. 当  $n=6, 8, 10$  时, 分别对应于电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用. 在  $550 \text{ nm}$  激发下, 测得  $694 \text{ nm}$  的发射强度, 做  $\lg(I/x)$  与  $\lg x$  的关系图, 如图 7. 得到直线斜率  $-n/3 = -1.99$ ,  $n \approx 6$ , 表明  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:1\% \text{Cr}^{3+}, x\% \text{Er}^{3+}$  的浓度猝灭机理是电偶极-电偶极相互作用.

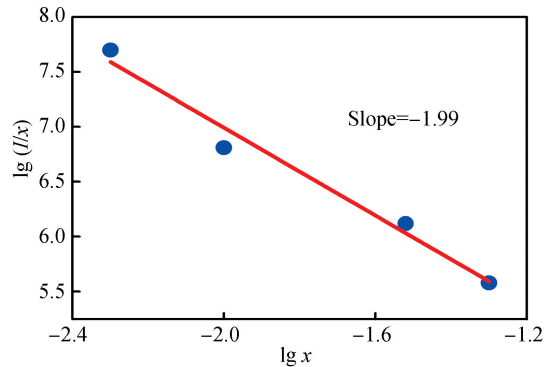


图 7  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:1\% \text{Cr}^{3+}, x\% \text{Er}^{3+}$  中  $\lg(I/x)$  与  $\lg x$  的关系  
Fig.7 Correlation between  $\lg(I/x)$  and  $\lg x$  for the  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:1\% \text{Cr}^{3+}, x\% \text{Er}^{3+}$  samples

### 3 结论

本文利用高温固相法合成了  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  系列荧光材料, 并研究了  $\text{Cr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  单掺及共掺样品的发光性质及其之间的联系. 单掺  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  的  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  样品分别显示红光和绿光发射. 共掺杂时, 样品呈现  $\text{Cr}^{3+}$  较强的特征激发,  $\text{Er}^{3+}$  激发峰则较弱, 并伴随掺入  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度增加,  $\text{Cr}^{3+}$  的发射和激发明显增强. 通过对荧光光谱和荧光寿命的分析以及理论计算得到,  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间存在两种能量传递, 一种为辐射能量传递; 另一种为共振能量传递, 随着  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂浓度增大时,  $\text{Cr}^{3+}$  的发射峰强度呈现先逐渐增加后减少的趋势, 在掺杂  $\text{Er}^{3+}$  离子浓度为  $0.5\%$  时, 出现浓度猝灭. 另外, 当固定  $\text{Cr}^{3+}$  浓度, 逐渐增加  $\text{Er}^{3+}$  离子掺杂浓度时,  $\text{Cr}^{3+}$  的荧光寿命逐渐增加; 当固定  $\text{Er}^{3+}$  浓度, 逐渐增加  $\text{Cr}^{3+}$  离子掺杂浓度时,  $\text{Cr}^{3+}$  的荧光寿命逐渐减少. 这些现象确定了  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  荧光材料中存在  $\text{Er} \rightarrow \text{Cr}$  能量传递, 并计算得出是电偶极-电偶极相互作用.

### 参考文献

- [1] XIA Zhi-guo, ZHANG Yuan-yuan, MOLOKKEEY M S, *et al.* Linear structural evolution induced tunable photoluminescence in clinopyroxene solid-solution phosphors[J]. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 3310-3310.
- [2] ZHOU Qing-chao, BAI Ze-long, LU Lu, *et al.* Remote phosphor technology for white LED applications: advances and prospects[J]. *Chinese Optics*, 2015, **8**(3): 313-328.  
周青超, 柏泽龙, 鲁路, 等. 白光 LED 远程荧光粉技术研究进展与展望[J]. *中国光学*, 2015, **8**(3): 313-328.
- [3] SIDIKE A, WANG X M, SAWUTI A, *et al.* Energy transfer among Pb, Ce and Mn in fluorescent calcite from Kuerle, Xinjiang, China[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2006, **33**(8-9): 559-566.
- [4] SIDIKE A, SAWUTI A, WANG X M, *et al.* Fine structure in photoluminescence spectrum of  $\text{S}^{2-}$  center in sodalite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2007, **34**(7): 477-484.
- [5] KAIHERIMAN M, MAIMAITINAISSIER A, SIDIKE A, *et al.* Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2014, **41**(3): 227-235.
- [6] WANG Yin-hai, WANG Zhi-yu, ZHANG Peng-yue, *et al.* Synthesis of long afterglow phosphor  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  via sol-gel technique and its optical properties[J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, **23**(5): 625-628.
- [7] MA Ming-xing, ZHU Da-chuan, ZHAO Cong, *et al.* Luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  phosphor for white LEDs[J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2011, **54**(10): 1783-1786.
- [8] MA Ming-xing, ZHU Da-chuan, ZHAO Cong, *et al.* Effect of  $\text{Sr}^{2+}$ -doping on structure and luminescence properties of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  phosphors[J]. *Optics Communications*, 2012, **285**(5): 665-668.
- [9] WAN Ying, HE Jiu-yang, MA Yuan-yuan, *et al.* Synthesis and luminescence properties of a new type of green fluorescent powder  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, **37**(5): 1595-1600.  
万英, 何久洋, 马媛媛, 等. 一种新型可协调绿色荧光材料  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$  的发光性质与能量传递[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, **37**(5): 1595-1600.
- [10] WANG Bao-chen, WANG Zi-yao, LIU Yan-gai, *et al.* Crystal structure tailoring and luminescence tuning of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  phosphors for white-light-emitting diodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **776**: 554-559.

- [11] LIU Feng, LIANG Yan-jie, PAN Zheng-wei, Detection of up-converted persistent luminescence in the near infrared emitted by the Zn<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>GeO<sub>8</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> phosphor.[J]. *Physical Review Letters*, 2014, **113**(17): 177401.
- [12] PAN Zheng-wei, LU Yi-ying, LIU Feng, Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr<sup>3+</sup>-doped zinc gallogermanates[J]. *Nature Materials*, 2011, **11**(1): 58-63.
- [13] BAI Qiong-yu, WANG Zhi-jun, LI Pan-lai, *et al.* Luminescence properties of novel deep-red-emitting Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>10</sub>:Cr<sup>3+</sup> phosphors[J]. *Luminescence*, 2016, **31**(6): 1277-1282.
- [14] ZHANG Yuan, XU Yu-dong, ZHANG Jian-hua, *et al.* Cr<sup>3+</sup>-doped CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> red phosphors luminous performance study[J]. *Metallic Functional Materials*, 2016, **23**(5): 15-19.  
张原,许育东,张健华,等. Cr<sup>3+</sup>掺杂的CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>红色荧光粉发光性能研究[J]. 金属功能材料,2016,**23**(5):15-19.
- [15] SUN Hai-qin, LI Xue-feng, ZHU Yan, *et al.* Achieving multicolor emission readout and tunable photoswitching via multiplexing of dual lanthanides in ferroelectric oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**: 5782-5791.
- [16] MOLINA C, FERREIRA R A S, POIRIER G, *et al.* Er<sup>3+</sup>-Based Diureasil Organic-Inorganic Hybrids[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **118**: 19346-19352
- [17] SHEN Yu-ling, WAN Ying, YE Ying, *et al.* Luminescent properties and energy transfer of K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> phosphors[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, **48**(2): 204-210.  
沈玉玲,万英,叶颖,等. K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup>荧光粉的发光性质和能量传递[J]. 光子学报,2019,**48**(2): 204-210.
- [18] BLASS G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. *Philips Research Reports*, 1968, **28**(6): 444-445.
- [19] WANG Qing-ling, DILARE H, SHEN Yu-ling, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Sr<sub>2-x-y</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:x%Sm<sup>3+</sup>,y%Li<sup>+</sup> phosphors[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, **39**(4): 1013-1017.  
王庆玲,迪拉热·哈力木拉提,沈玉玲,等. Sr<sub>2-x-y</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:x%Sm<sup>3+</sup>,y%Li<sup>+</sup>荧光粉的合成与发光特性研究[J]. 光谱学与光谱分析,2019,**39**(4):1013-1017.