

引用格式: Subiyinuer Jilili, Palidan Aierken, WANG Qingling, et al. Effect of Mg^{2+} Doping on Luminescence Properties of the Up-conversion Luminescent Material $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}$ [J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(9):0916001

苏比伊努尔·吉力力,帕丽旦·艾尔肯,王庆玲,等. Mg^{2+} 掺杂对上转换发光材料 $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}$ 发光性能的影响[J]. 光子学报, 2022, 51(9):0916001

Mg^{2+} 掺杂对上转换发光材料 $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}$ 发光性能的影响

苏比伊努尔·吉力力,帕丽旦·艾尔肯,王庆玲,热罕古丽·阿力木,高静,
艾尔肯·斯地克

(新疆师范大学 物理与电子工程学院 新疆发光矿物与光功能材料研究重点实验室实验室,乌鲁木齐 830054)

摘要:采用高温固相法成功合成了新型 Mg^{2+} 掺杂 $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}$ 荧光粉,研究了其物相结构、上转换发光特性以及热稳定性和单色性。研究表明, Mg^{2+} 离子的掺杂对 $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}$ 晶体结构没有影响,并且在 980 nm 激发下出现了 Er^{3+} 离子的绿色和红色特征发射带, Mg^{2+} 离子的掺入使 Er^{3+} 离子在 661 nm 处的红色发射强度提高了 16 倍,这归因于随着掺杂 Mg^{2+} 离子 CO_3^{2-} 基团和 OH^- 基团数量的逐渐减少,无辐射跃迁几率减少,最终导致发光强度的增强。通过热稳定性研究发现, $Na_2Zn_3Si_2O_8: 3\%Er^{3+}, 1\%Mg^{2+}$ 在 $25\text{ }^\circ\text{C}\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内表现出较好的热稳定性,并随着温度的升高样品呈橙红色发光。优化后的样品在固态照明领域有潜在应用价值。

关键词:硅酸盐;上转换发光材料;高温固相法; $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}, Mg^{2+}$ 荧光粉;固态照明

中图分类号:O482.31

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20225109.0916001

0 引言

近年来,上转换发光(Up Conversion Luminescence, UCL)材料因其在生物成像^[1]、3D 显示^[2]、固态照明^[3]、光学温度传感技术^[4]以及防伪技术^[5]等领域的广泛应用而受到越来越多的关注。

通常,上转换材料由掺杂剂和基质组成,因此选择晶格与掺杂离子匹配紧密的基质材料是实现高效率上转换发光的关键。近年来,UCL 材料的研究主要集中在氟化物、氧化物等通常表现出相对较差的物理化学稳定性的基质中^[6],相比之下,硅酸盐在高温环境中表现出较好的热稳定性和物理化学稳定性^[7],这在其应用中起着关键作用。从这个角度来看,硅酸盐基质具有先天优势,因此,寻找一个合适的硅酸盐主体至关重要。归属为硅酸盐的 $Na_2Zn_3Si_2O_8$ 基质材料具有组成复杂性、结构多样性及优异的物理化学稳定性等特点,是发光材料领域的重要基质材料之一。而三价稀土离子铒(Er^{3+})作为常见的 UCL 材料激活剂,具有丰富的能级结构,发射带几乎能包含可见光到近红外光^[8,9]。但是,UCL 材料的发光效率仍然不足,需要有效提高。UC 发射强度除了共掺杂敏化剂离子、构建核壳结构和引入贵金属纳米颗粒来提高外,还可以通过掺入非镧系离子来增强,如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等^[10,11]。据 JI Heming 等^[12]报道,在 $NaNbO_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ 中掺入 Mg^{2+} 使样品绿色和红色 UC 发射强度提高了约 3 倍;HUANG Zhangyu 等^[13]报道,共掺杂 Mg^{2+} 离子使 $KMnF_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ 样品的单一红色 UC 荧光强度提高了 20.8 倍;IZABELA K 等^[14]发现,在 $Gd_2O_3: 1\%Er^{3+}, 18\%Yb^{3+}$ 中掺杂 $2.5\%Mg^{2+}$ 使样品的红色发光增加了 8 倍。然而,关于 Mg^{2+} 离子掺杂的 $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}$ 上转换硅酸盐材料的研究鲜有报道。

本文采用高温固相法制备了 Er^{3+}, Mg^{2+} 共掺杂的新型橙红色发光的 $Na_2Zn_3Si_2O_8$ 上转换材料。并采用

基金项目:新疆维吾尔自治区高校科研项目(No.XJEDU2017I009)

第一作者:苏比伊努尔·吉力力(1998—),女,硕士研究生,主要研究方向为固体发光。Email: 2500730857@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:2022-02-11;录用日期:2022-04-12

http://www.photon.ac.cn

XRD 衍射和 Rietveld 精修对 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 基质的物相结构进行了表征与分析。此外,详细介绍了 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Er}^{3+}、\text{Mg}^{2+}$ 荧光粉的上转换发光特性,包括上转换相关光谱和浓度、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、变温光谱、CIE 色度坐标和单色性分析。这些优异的性能表明, $\text{Er}^{3+}、\text{Mg}^{2+}$ 共掺杂的 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 是一种很有前途的发光材料。

1 实验

1.1 制备样品

样品通过简易的高温固相法制备。首先,一系列碳酸钠 ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 99.99\%$)、二氧化硅 ($\text{SiO}_2, 99.99\%$)、氧化锌 ($\text{ZnO}, 99.99\%$)、氧化铒 ($\text{Er}_2\text{O}_3, 99.99\%$)、氧化镁 ($\text{MgO}, 99.99\%$) 以化学计量比称量,实验过程中的所有原材料均从阿拉丁(中国上海)购买。并在玛瑙研钵中研磨均匀,再把样品在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中煅烧 180 min 以获得相应的硅酸盐发光材料,并自然冷却至室温。退火后的样品在玛瑙研钵中彻底研磨成粉末,用于表征测试。

1.2 仪器及参数

样品的物相在室温下通过具有 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$)、 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率、 $10^\circ\sim 60^\circ$ 的 2θ 范围内的 X 射线衍射仪(日本岛津 6100 型)进行鉴定。使用 GSAS 软件程序对衍射数据进行 Rietveld 精修。以 980 nm 为激发源,通过荧光光谱仪(Edinburgh FLS 920-S2S2-STM)观察上转换发光光谱以及温度相关光谱。最后采用 CIE 1931 软件进行样品色坐标和相关色温的计算。

2 实验结果与分析

2.1 物相分析

图 1 (a)~(c) 显示了不同方向的 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体结构图,属于三斜晶系,空间群为 $\text{P1}(1)$,晶胞参数为: $a=0.512\ 4\text{ nm}$, $b=0.883\text{ nm}$, $c=1.350\ 4\text{ nm}$, $\alpha=72.59^\circ$, $\beta=101.76^\circ$, $\gamma=89.11^\circ$, $v=0.568\ 8\text{ nm}^3$ 。晶体中 $[\text{ZnO}_4]$ 填充在 $[\text{NaO}_7]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 多面体之间,以共边、共面及共顶点的方式链接形成了紧密的层状晶体骨架,能够为发光中心 Er^{3+} 离子提供丰富的晶体场环境。

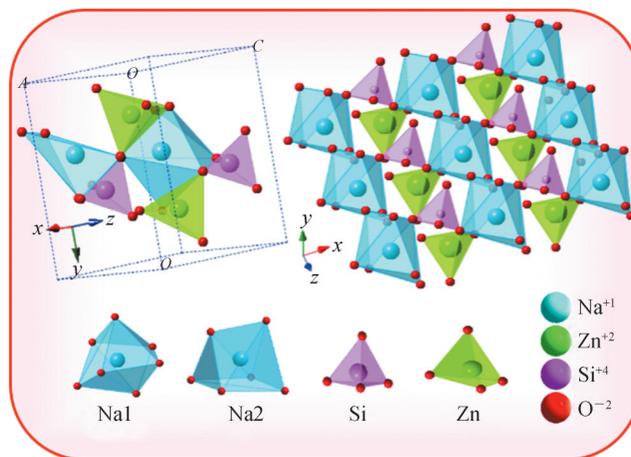


图 1 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 在不同方向的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ in different directions

图 2 (a) 显示了 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\%\text{Er}^{3+}、1\%\text{Mg}^{2+}$ 荧光粉以及相应的标准卡片 (PDF#70-1854) 在 $10^\circ\sim 60^\circ$ 扫描角度内的 XRD 衍射图。从图中可以观察到样品所有衍射峰与标准卡片的峰匹配良好,没有任何杂相,表明 Er^{3+} 离子和 Mg^{2+} 离子成功掺杂到 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 基质内并保持了晶体结构的完整性。对于 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 基质,在八配位 ($\text{CN}=8$) 下可能被取代的离子半径为: $R_{\text{Na}^+}=0.118\text{ nm}$ 、 $R_{\text{Zn}^{2+}}=0.090\text{ nm}$; 掺杂离子半径为: $R_{\text{Er}^{3+}}=0.100\ 4\text{ nm}$ 、 $R_{\text{Mg}^{2+}}=0.089\text{ nm}$ 。因此根据离子半径相接近原理, Mg^{2+} 和 Er^{3+} 离子占据 Zn^{2+} 离子的晶格位置。不同化合价的稀土离子替代碱金属离子格位的情况可表示为^[15]

$$R = \left| \frac{r_1 - r_2}{r_1} \right| \times 100\% \quad (1)$$

式中, r_1 是晶格中要被替代的离子半径, r_2 是将要进行替代的离子的半径。一般, 当 $10\% < R < 15\%$ 时, 晶格中会形成完全类质同像替代; 当 $20\% < R < 40\%$ 时, 晶格会在高温下能够形成完全类质同像替代; 当 $R > 40\%$ 时, 就算在高温下也只能形成不完全类质同像。通过计算得知, $10\% < R < 15\%$, 故可以判定为 Er^{3+} 替代 Zn^{2+} 的晶格位置以完全类质同像替代的方式为主。为了进一步验证样品的纯度, 对样品进行了 Rietveld 精修, 如图 2 (b)。精修结果表明, $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Mg}^{2+}$ 的可靠因子分别为 $R_{\text{wp}}=19.4\%$ 、 $R_b=14.2\%$ 、 $R_{\text{exp}}=14.9\%$, 并且 Er^{3+} 和 Mg^{2+} 成功取代了 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶格中 Zn^{2+} 的晶格位置, 形成了纯相结构。

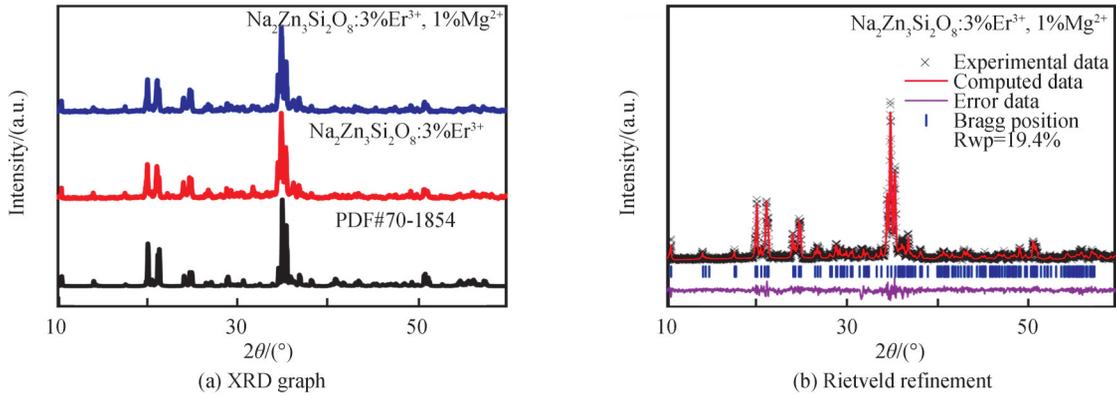


图 2 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Mg}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 图和 Rietveld 精修图

Fig. 2 XRD patterns of the $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Mg}^{2+}$ and rietveld refinement of $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Mg}^{2+}$

2.2 发光性能研究

$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: x\% \text{Er}^{3+}, y\% \text{Mg}^{2+}$ 荧光粉在 980 nm 激发下的上转换发射光谱如图 3 (a)、(b)。样品在 500~750 nm 发射范围内具有相似的荧光特性, 并显示了四个主要发射带, 分别在 525 nm、564 nm 处的绿光和 661 nm、736 nm 处的红光发射, 分别对应于 Er^{3+} 离子典型的 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^2\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁。如图 3 (e) 所示, Mg^{2+} 离子的掺入对 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: \text{Er}^{3+}$ 发光强度的影响很明显, 可以清晰地观察到 661 nm 处的红光发射强度比未掺入 Mg^{2+} 离子时的发射强度提高了 16 倍, 如图 3 (c)、(d) 插图所示, Er^{3+} 、 Mg^{2+} 离子掺杂浓度分别为 3%、1% 时发射强度达到最高。因为稀土离子发光的本质是能级间的辐射跃迁, 而且稀土离子镧系收缩使得稀土离子 4f 层轨道受到很好的屏蔽作用, 基本不受外界晶体场环境的影响, 所以改变 Er^{3+} 离子掺杂浓度并不会使发射峰的位置产生偏移, 只会改变发射峰的强度。随着 Er^{3+} 离子掺杂浓度的继续提高 ($> 3\%$ 时), 过高的离子浓度急剧缩短相邻 Er^{3+} 离子之间的间距, 导致所吸收的能量在发光中心之间快速传递, 并将能量传递到表面猝灭中心引起能量损失, 进而发生荧光猝灭, 导致上转换发光强度的减弱。浓度猝灭效应对掺杂浓度的限制严重影响了发光离子的数目以及发射强度的提高, 所以需要对浓度猝灭的形成机理进行研究, 为了证实 Er^{3+} 离子之间的浓度猝灭机理, 利用 Blasse^[16] 提出的式 (2) 算出 Er^{3+} 之间发生能量传递的临界距离 R_c , 即

$$R_c = 2 \left(\frac{3v}{4\pi x_e N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

式中, x_e 为荧光猝灭的临界掺杂量, N 为单位晶胞中阳离子数, v 为晶胞体积。对于 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: \text{Er}^{3+}$, 晶体学参数为 $v=0.5688 \text{ nm}^3$, $N=3$, $x_e=0.03$ 。临界距离 R_c 估计为 0.2294 nm。Blasse 指出, 当激活剂离子间的距离小于 0.5 nm 时, 相互交换作用为能量传递的主要方式; 而当激活剂离子之间的距离大于 0.5 nm 时, 能量传递以电多极相互作用为主。根据 Dexter 理论^[17], 电多极相互作用可表示为

$$\frac{I}{x} = K \left| 1 + \beta(x)^{\frac{\theta}{3}} \right|^{-1} \quad (3)$$

式中, I/x 是激活剂浓度 (x) 的发射强度 I , K 和 β 是在相同的激发条件下基质材料中每个相互作用的常数, θ 是多极相互作用的表示。当 $\theta=6, 8, 10$ 时, 有三种多极相互作用, 分别是电偶极-电偶极相互作用 (d-d)、电偶极-电四极相互作用 (d-q)、电四极-电四极相互作用 (q-q)。假设 $\beta(x)^{\theta/3} \gg 1$, 则可以把式 (3) 简化为

$$\log\left(\frac{I}{x}\right) = K - \frac{\theta}{3} \log(x) \quad (4)$$

式中, $K = \log k - \log \beta$ 是常数。多极电相互作用 (θ) 可以通过对数 $\log(I/x)$ 和对数 $\log(x)$ 之间的曲线斜率来评估。图 2 (f) 显示了发射强度与 Er^{3+} 掺杂浓度的线性关系图和 $\log(I/x)$ 与 $\log(x)$ 对数之间的曲线图, 其曲线斜率为 -3.43 , 根据式 (4) 得出 $\theta = 10.29 \approx 10$, 表明 Er^{3+} 离子的浓度猝灭过程是由电四极-电四极 (q-q) 相互作用引起的。

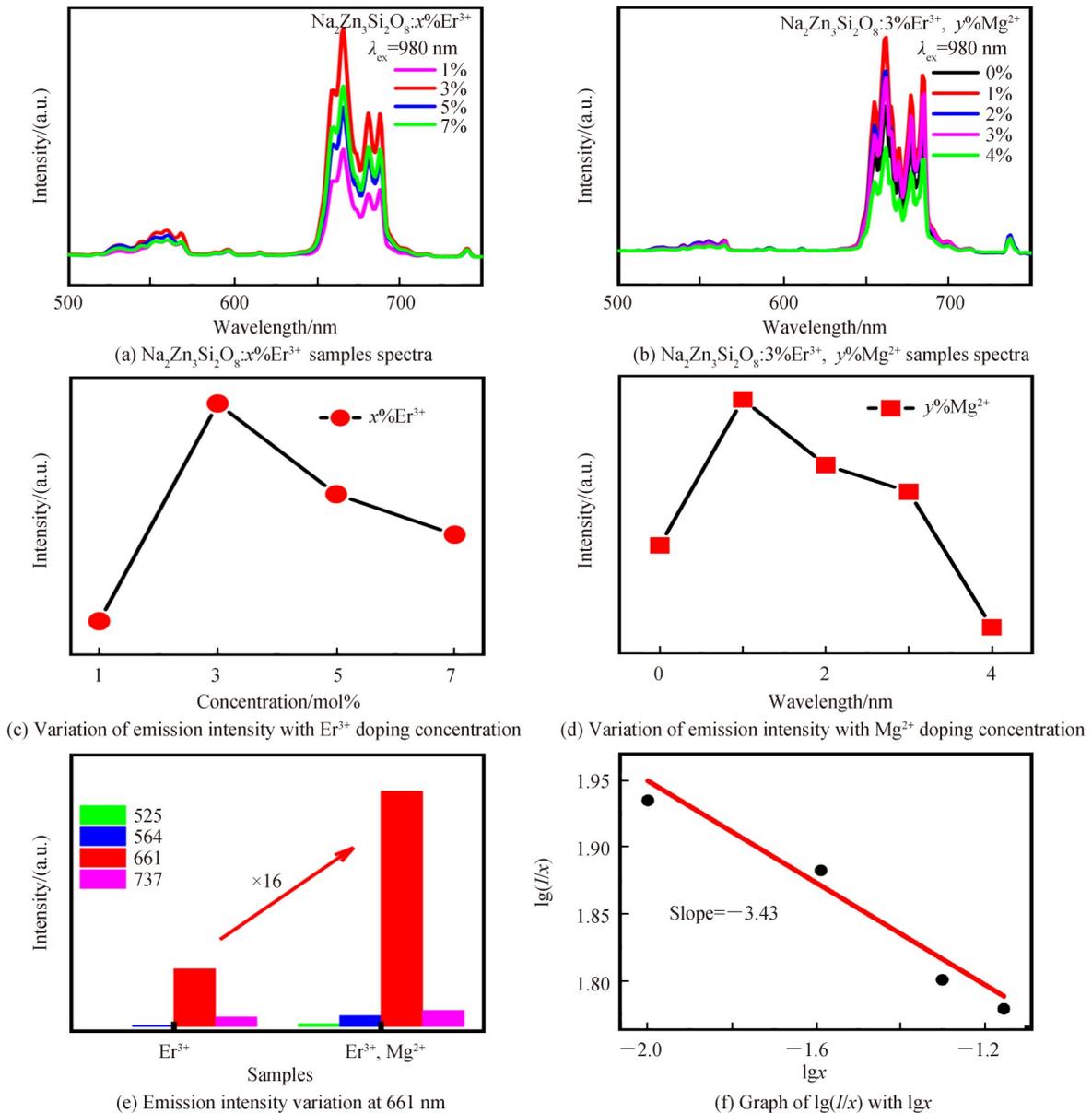


图 3 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Mg}^{2+}$ 的发射光谱和浓度猝灭机理图
 Fig. 3 Emission spectra and concentration burst mechanism of $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\%\text{Er}^{3+}$ and $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\%\text{Er}^{3+}, 1\%\text{Mg}^{2+}$

图 4 为 Mg²⁺ 掺杂 Na₂Zn₃Si₂O₈: 3%Er³⁺ 荧光粉的傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR), 光谱记录范围为 4 000~400 cm⁻¹。图中以 3 433 cm⁻¹ 为中心的宽带吸收峰属于被指定为 [OH]⁻ 基团的拉伸振动模式引起的; 约 2 851 cm⁻¹ 处的吸收峰归因于有机添加剂 C-H 键的饱和拉伸振动模式引起的; 约 1 637 cm⁻¹ 处的弱吸收峰是由吸收在样品表面的 H₂O 分子的弯曲振动引起的; 约 936 cm⁻¹ 附近的强吸收峰归因于 [SiO₄]⁴⁻ 基团的反对称拉伸振动和 Si-O-Si 的拉伸振动模式引起的; 598、485 cm⁻¹ 处的吸收带分别由 Si-O-Si 和 O-Si-CH₃ 弯曲振动引起的, 与文献^[18]报道的一致。与未掺杂 Mg²⁺ (如 4 (ii)) 相比, 掺入 1% Mg²⁺ 使位于 3 433、2 851、936、598、485 cm⁻¹ 处的吸收峰均显著减弱 (如 4 (i) 所示), 表明掺入 Mg²⁺ 之后有效抑制了 Na₂Zn₃Si₂O₈: 3%Er³⁺ 杂相的形成, 这与图 2 (a) XRD 与 Rietveld 精修结果一致。此外, 这些吸收峰的减弱, 说明 [OH]⁻、[SiO₄]⁴⁻ 基团的数量明显减少, 因此随着 Mg²⁺ 的掺杂无辐射跃迁几率明显减少, 最终导致发光强度的增强, 这与图 3 (e) 结果一致。

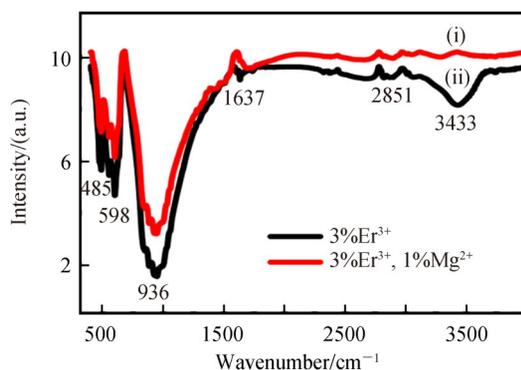


图 4 Na₂Zn₃Si₂O₈: 3%Er³⁺、1%Mg²⁺ 荧光粉的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 图
Fig.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) picture of Na₂Zn₃Si₂O₈: 3%Er³⁺、1%Mg²⁺ phosphor

2.3 热稳定性分析

在实际应用中, 温度是影响发光性能的重要因素之一。因此, 评估荧光粉的热稳定性非常重要。为了更好地说明样品发射的温度依赖性, 图 5 (a) 给出了 980 nm 激发下的 Na₂Zn₃Si₂O₈: Er³⁺、Mg²⁺ 荧光粉从室温 (25 °C) 至 250 °C 的变温发射光谱的等高线图, 发射波长和温度分别位于横坐标和纵坐标, 而每个点的发射强度用不同的颜色来填充。从图中可以看出, 荧光粉红色发射强度 (661 nm) 随着温度的升高呈下降趋势。如图 5 (b) 所示, 温度达到 150 °C 时, Na₂Zn₃Si₂O₈: Er³⁺、Mg²⁺ 荧光粉在 661 nm 处发射峰的积分强度为室温的 73.68%, 发射峰峰值强度为室温的 66.63%, 这表明该荧光粉具有较好的热稳定性。

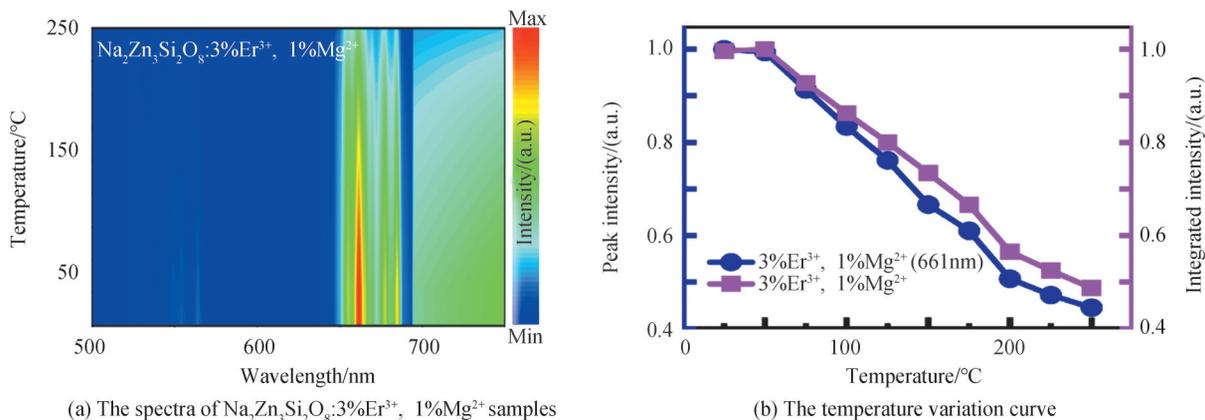


图 5 Na₂Zn₃Si₂O₈: 3%Er³⁺、1%Mg²⁺ 在 980 nm 激发下的变温发射光谱图和归一化发射峰积分强度与峰强度的变化图
Fig. 5 Variable temperature emission spectra of Na₂Zn₃Si₂O₈: 3%Er³⁺、1%Mg²⁺ at 980 nm excitation and variation of normalized emission peak integrated intensity vs peak intensity

2.4 单色性分析与色坐标

为了研究样品上转换绿色和红色发射的单色性 (S_{gr}), 可以利用式(5)进行分析^[19]

$$S_{gr} = \frac{A_g - A_r}{A_g + A_r} \quad (5)$$

式中, A_g 和 A_r 分别为绿色和红色的积分强度。如果 $S_{gr}=1$, 说明制备的样品为纯绿色; 如果 $S_{gr}=-1$, 说明制备的样品为纯红色。根据式(5)得出 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Mg}^{2+}$ 在不同温度下的红色单色性, 图 6(a) 所示, 随着温度升高, 共掺 $\text{Er}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$ 的荧光粉红色单色性单调增加, 并逐渐趋近于纯红色 ($S_{gr}=-1$)。

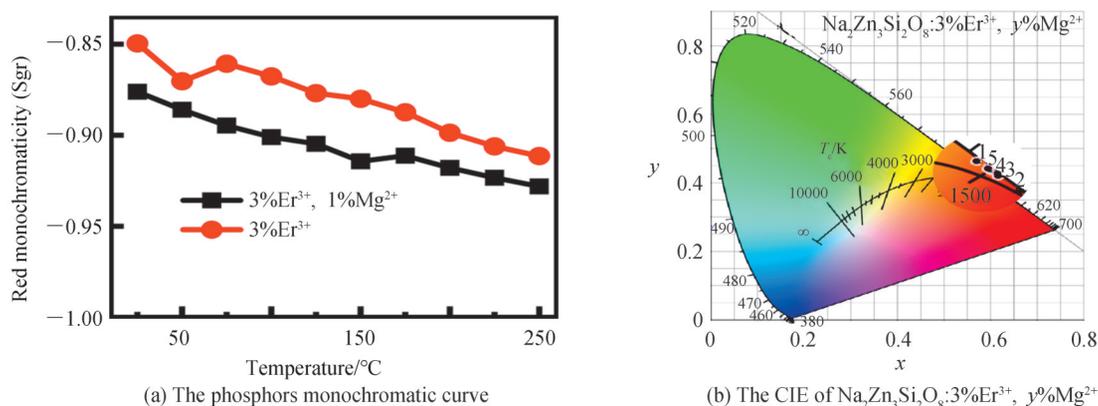


图 6 980 nm 激发下, 温度对 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Mg}^{2+}$ 荧光粉单色性的影响和 CIE 坐标

Fig. 6 Effect of temperature on the monochromaticity of $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Mg}^{2+}$ phosphors under 980 nm excitation and CIE coordinates

图 6 (b) 显示了 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, y\% \text{Mg}^{2+}$ 荧光粉国际照明委员会 (International Commission on illumination, CIE) 色度坐标。如图 5 (b) 所示, 色坐标的位置随着 Mg^{2+} 的引入从深橙色区域移到橙红色区域, 与 6 (a) 结果一致, 表 1 列出了不同浓度的 Mg^{2+} 掺杂 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}$ 的 CIE 坐标以及对应的色温和色纯度。可由 CIE 坐标 (x, y) 计算出相关色温 CCT(K)^[20], 即

$$\text{CCT} = -473n^3 + 3601n^2 - 6831n + 5517 \quad (6)$$

式中, $n = (x - x_a) / (y - y_a)$, (x, y) 是 CIE 色度坐标, (x_a, y_a) 是等温线的交点坐标为 (0.332 0, 0.185 8)。计算结果如表 1, 发现样品 CCT 值均小于 3 000 K 位于暖光区域。

荧光粉的色品还可以采用色纯度 (C_p) 来表示, 即色彩包含的单体饱和的程度, 样品的色纯度可表示为^[20]

$$C_p = \sqrt{\frac{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \quad (7)$$

式中, (x_s, y_s) 对应于采样点的 CIE 坐标, (x_i, y_i) 是发光点的 CIE 坐标, 其值为 (0.333, 0.333), (x_d, y_d) 对应于主波长的坐标, 其值为 (0.716 7, 0.283 2), 所制备样品的色纯度如表 1。综上所述, 优化后的样品 CIE 坐标值接近标准红色发射坐标 (0.67, 0.33), 色温接近家庭装饰灯标准色温 3 000 K。

表 1 $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, y\% \text{Mg}^{2+}$ 荧光粉的 CIE 色度坐标、色温和色纯度

Table 1 CIE chromaticity coordinates, color temperature and color purity of $\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8: 3\% \text{Er}^{3+}, y\% \text{Mg}^{2+}$ phosphors

Sample/mol%	x co-ordinates	y co-ordinates	CCT/K	$C_p/\%$
3%Er ³⁺	0.582 9	0.412 6	1 940	67.79
3%Er ³⁺ , 1%Mg ²⁺	0.602 7	0.393 8	2 458	71.45
3%Er ³⁺ , 2%Mg ²⁺	0.596 5	0.399 6	2 230	70.24
3%Er ³⁺ , 3%Mg ²⁺	0.594 0	0.402 2	2 153	69.79
3%Er ³⁺ , 4%Mg ²⁺	0.593 1	0.402 7	2 134	69.60

3 结论

本文采用高温固相法成功制备了 Er^{3+} 、 Mg^{2+} 共掺杂 $Na_2Zn_3Si_2O_8$ 新型橙红色荧光粉。研究了 Er^{3+} 掺杂 $Na_2Zn_3Si_2O_8$ 荧光粉在 980 nm 激发下的上转换发光特性。 Mg^{2+} 离子的掺入使 $Na_2Zn_3Si_2O_8: Er^{3+}$ 在 661 nm 处的红光发射强度提高了 16 倍。该上转换体系随着温度的升高,样品单色性接近红色 ($S_{gr} = -1$),进一步证明了样品 CIE 坐标确实在橙红色区域,并具有较好的热稳定性。研究结果对探索高效率发光的橙红色上转换照明材料具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] DUAN Chengchen, LIANG Liuen, LI Li, et al. Recent progress in up-conversion luminescence nanomaterials for biomedical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(2): 192-209.
- [2] CHAI Ruitao, LIAN Hongzhou, CHENG Ziyong, et al. Preparation and characterization of up-conversion luminescent $NaYF_4: Yb, Er (Tm)/PS$ bulk transparent nanocomposites through in situ polymerization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 345(2): 262-268.
- [3] DU Peng, YU J S. Near-infrared light-triggered visible upconversion emissions in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $Y_2Mo_4O_{15}$ microparticles for simultaneous noncontact optical thermometry and solid-state lighting [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(39): 13077-13086.
- [4] ZHANG Jia, CHEN Jiajun, ZHANG Yining, et al. Yb^{3+}/Tm^{3+} and Yb^{3+}/Ho^{3+} doped $NaY_9(SiO_4)_6O_2$ phosphors: up-conversion luminescence processes, temperature-dependent emission spectra and optical temperature-sensing properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860(15): 158473.
- [5] ZHANG Zhao, MA Ningning, KANG Xiena, et al. Switchable up and down-conversion luminescent properties of Nd (III)-nanopaper for visible and near-infrared anti-counterfeiting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 252(15): 117134.
- [6] 张伟炜. 银、铝对 $CaSrSiO_4: Yb, Er$ 纳米荧光粉发光特性和高温传感性能的影响[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2019.
- [7] SHAO Jinzhu, WANG Mitang, LIU Zhaogang, et al. Prepared Zn^{2+} doped $NaAlSiO_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$ microcrystalline glass and up-conversion luminescence performance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(5): 05135-05165.
邵金株,王冕堂,柳志刚,等. Zn^{2+} 掺杂 $NaAlSiO_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$ 微晶玻璃制备及上转换发光性能[J]. *功能材料*, 2021, 52(5): 05135-05165.
- [8] WANG Shiping, ZHANG Bingye, LI Ying, et al. High quality up-conversion luminescence and excellent thermal stability of Yb^{3+}, Er^{3+} co-doped $Sr_3NaY(PO_4)_3F$ phosphors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 140: 111306.
- [9] KACZMAREK A M, KACZMAREK M K, Van DEUN R. Er^{3+} to Yb^{3+} and Pr^{3+} to Yb^{3+} energy transfer for highly efficient near-infrared cryogenic optical temperature sensing[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(3): 833-837.
- [10] WANG Linxiang, TUO Juan, YE Ying, et al. Preparation and luminescence properties of Li^+, Zn^{2+}, Mg^{2+} doped $Lu_2O_3: Er^{3+}$ phosphors[J]. *Chinese Optics*, 2019, 12(1): 112-121.
王林香,虞娟,叶颖,等. Li^+, Zn^{2+}, Mg^{2+} 掺杂 $Lu_2O_3: Er^{3+}$ 荧光粉的制备及发光特性[J]. *中国光学*, 2019, 12(1): 112-121.
- [11] XU Boxu, DONG Guangzong, LIU Juncheng, et al. The luminescence regulation effect of Na^+ on the Yb^{3+}/Er^{3+} co-doped Y_2O_3 up-conversion films[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 203: 16-25.
- [12] JI Heming, TANG Jiale, TANG Xunze, et al. Enhanced up-conversion emissions of $NaNbO_3: Er^{3+}/Yb^{3+}$ nanocrystals via Mg^{2+} ions doping[J]. *Materials Letters*, 2021, 302: 130348.
- [13] HUANG Zhangyu, YI Mengji, GAO Huiping, et al. Enhancing single red band upconversion luminescence of $KMnF_3: Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanocrystals by Mg^{2+} doping[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 241-245.
- [14] IZABELA K, ALEKSANDRA W, PRZEMYSŁAW K, et al. Synthesis and characterization of $Gd_2O_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ doped with Mg^{2+}, Li^+ ions-effect on the photoluminescence and biological applications[J]. *Nanotechnology*, 2021, 32: 20-24.
- [15] HUA Yongbin, DU Peng, YU J S. Synthesis and luminescent properties of Er^{3+} activated $LaBMoO_6$ green-emitting phosphors for optical thermometry[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 107: 314-320.
- [16] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. *Physics Letters A*, 1968, 28: 444-445.
- [17] DEXTER D L. A Theory of sensitized luminescence in solids[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21: 836-850.
- [18] SUNITHA D V, NAGABHUSHANA H, SINGH F, et al. Ion beam induced amorphization and bond breaking in $Zn_2SiO_4: Eu^{3+}$ nanocrystalline phosphor[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 90: 18-21.
- [19] CUI Hongqiang, CAO Yongze, ZHANG Yuhang, et al. Thermal enhancement of up-conversion luminescence in $Lu_2W_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}: Er^{3+}, Yb^{3+}$ phosphors[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(15): 21271-21275.
- [20] REMYA M P, SUBASH G, VIDYADHARAN V, et al. Synthesis and luminescence characteristics of $CaB_2O_4: Er^{3+}, Li^+$ phosphor[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 187: 113-120.

Effect of Mg²⁺ Doping on Luminescence Properties of the Up-conversion Luminescent Material Na₂Zn₃Si₂O₈: Er³⁺

Subiyinuer Jilili, Palidan Aierken, WANG Qingling, Rehanguli Alimu, GAO Jing, Aierken Sidike
(Xinjiang Key Laboratory of Luminescence Minerals and Optical Functional Materials, School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: In recent years, up-conversion luminescent materials have received increasing attention because of their excellent luminescence properties in various fields such as biology, chemistry, medicine, and lighting. According to research reports, studies on up-conversion luminescent materials have mainly focused on fluorides, oxides and other substrate materials that usually exhibit relatively poor physical and chemical stability, so the selection of substrate materials with closely matched lattice and dopant ions is the key to achieving high efficiency in up-conversion luminescence. In this paper, Na₂Zn₃Si₂O₈: x% Er³⁺, y% Mg²⁺ orange-red phosphor was successfully prepared by the high-temperature solid-phase method using Na₂Zn₃Si₂O₈, which is a silicate with stable physical and chemical properties, as the main matrix and Er³⁺ ions with rich energy level structure as the activator. The effects of the alkali metal ion Mg²⁺ on the up-conversion luminescence of Na₂Zn₃Si₂O₈: x% Er³⁺ phosphors were analyzed by a series of characterization tests, including crystal structure, X-ray Diffraction (XRD) and Rietveld refinement, up-conversion emission spectra, Fourier Transform Infrared Spectra (FT-IR), variable temperature emission spectra, monochromatic analysis, Chromaticity Coordinates (CIE), Color Temperature (CCT) and Color Purity (C_p). Na₂Zn₃Si₂O₈ belongs to a trigonal structure with space group P1(1) and cell parameters of a=0.512 4 nm, b=0.883 nm, c=1.350 4 nm, α=72.59°, β=101.76°, γ=89.11°, v=0.568 8 nm³, and can provide a good crystal field environment for the luminescent center (Er³⁺). The XRD and Rietveld refinement results show that the doped ions Er³⁺ and Mg²⁺ successfully replace the lattice positions of Zn²⁺ ions with similar ionic radii under the synthesis conditions of 950°C/180 min. The doping of alkali metal ions Mg²⁺ does not cause the formation of spurious peaks or secondary phases, which further proves that the synthesized phosphor is a pure phase structure. The refinement factor further proves that the synthesized phosphor is a pure phase structure. The characteristic green and red emission of Er³⁺ ions in the Na₂Zn₃Si₂O₈: x% Er³⁺, y% Mg²⁺ series phosphors can be seen in the upconversion emission spectra under 980 nm excitation, and the concentration burst phenomenon occurs at the doping concentration > 3%. The concentration burst between adjacent Er³⁺ ions is caused by electric quadruple-electric quadruple (q-q) interaction; the doping of Mg²⁺ ions enhances the characteristic emission peak of Na₂Zn₃Si₂O₈: 3% Er³⁺ at 661 nm by a factor of 16. The weakening of the absorption peaks in the Fourier Transform Infrared Spectra (FT-IR) spectra can prove that the Na₂Zn₃Si₂O₈: Er³⁺ and Mg²⁺ series phosphors are pure phase structures and the reason for the enhanced luminescence. To further demonstrate the thermal stability of the synthesized phosphors, the emission spectra were analyzed in the range of 25°C ~ 250°C. It is found that when the detection temperature reaches 150°C, the integrated intensity of the emission peaks of Na₂Zn₃Si₂O₈: Er³⁺ and Mg²⁺ phosphors at 661 nm is 73.68% of that at room temperature (25 °C), and the peak intensity of the emission peaks is 66.63% of that at room temperature (25 °C). This indicates that the phosphor has good thermal stability of luminescence. Finally, the monochromaticity (S_{gr}) and CIE coordinates of the green and red emission of Na₂Zn₃Si₂O₈: Er³⁺, Mg²⁺ series phosphors were analyzed. It is found that the orange-red emission (S_{gr} ≈ -1) of the phosphor at different temperatures is consistent with the CIE coordinates, and the CIE coordinates are close to the standard red emission coordinates (0.67, 0.33), and the color purity reaches 71.45%. The optimized Na₂Zn₃Si₂O₈: Er³⁺, Mg²⁺ series phosphors have good luminescence efficiency, good luminescence thermal stability and color temperature, which are useful for the exploration of high-efficiency orange red up-conversion luminescent materials and solid-state lighting.

Key words: Silicate; Up-conversion luminescence; Solid-phase method; Na₂In₃Si₂O₈; Er³⁺, Mg²⁺ phosphor; Solid-state lighting

OCIS Codes: 160.6990; 160.2540; 160.4670