

单一基质白光荧光粉 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ 的晶胞参数变化和光谱特性

王 飞^{*1,2} 田一光^{*3} 张 乔³

(¹ 安徽三联学院实验中心, 合肥 230601)

(² 安徽大学化学化工学院, 合肥 230601)

(³ 温州大学化学与材料工程学院, 温州 325035)

摘要: 利用高温固相反应制备了 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40, 0.425$) 一系列试样, 系统研究了 Mn^{2+} 取代基质中 Ca^{2+} 进入晶格中对其晶胞参数和光谱特性影响。 Mn^{2+} 以类质同相替代 Ca^{2+} 进入晶体晶格中, 形成了连续固溶体, 试样均为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。随着 Mn^{2+} 掺杂量增加, 晶胞参数 (a, b, c, γ) 和晶胞体积 V 均呈线性递减, 且 a 轴减幅最大, b 轴最小, 晶面夹角 (α, β) 呈线性递增。在 357 nm 激发下, 获得的 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ 发射光谱均有 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁产生的 433 nm 和 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 跃迁产生的 567 nm 两个宽带谱组成。在荧光粉 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ 中, Eu^{2+} 与 Mn^{2+} 间存在能量传递, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 间能量传递的临界距离 $R_{\text{Eu-Mn}}=0.947$ 1 nm, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递过程为电四极-电四极的多极矩相互作用。通过改变 Mn^{2+} 掺杂量, 在紫外芯片的有效激发下, 荧光粉的发射光颜色可从蓝光区 (0.158 2, 0.086 0) 逐渐移至近白光区 (0.295 3, 0.298 9), 可获得一种紫外激发适用于白光 LED 的单一组分白色荧光粉。

关键词: 无机固体化学; $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; 晶胞参数; 光谱特性; 能量传递

中图分类号: O614.37⁺1; O614.33⁺8; O613.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)010-0025-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.003

Lattice Parameters and Luminescent Property of Single-Phase White Light-Emitting $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ Phosphors

WANG Fei^{*1,2} TIAN Yi-Guang^{*3} ZHANG Qiao³

(¹ Experimental Center of Anhui Sanlian University, Hefei 230601, China)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

(³ College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, China)

Abstract: A series of phosphors $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40, 0.425$) were prepared via solid-state reaction. As Mn^{2+} was substituted for Ca^{2+} into the crystal lattice, the effect on its lattice parameters and spectral properties were discussed. The results show that complete solid solutions were formed in the whole range for x while Mn^{2+} enters $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ lattice and substitutes for Ca^{2+} . The samples belong to triclinic system, and $P\bar{1}$ space group. The lattice parameters (a, b, c, γ) and unit cell volume of phosphors $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ decreased linearly, and the lattice parameters (α, β) increased linearly as Mn^{2+} content increased in the phosphors. When Mn^{2+} substitutes for Ca^{2+} the most obvious change is in cell parameter a , the second is c , and the minimum is b . When excited by 357 nm, the $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},$

收稿日期: 2018-08-07。收修改稿日期: 2018-10-23。

国家自然科学基金(No.20771086), 安徽省教育厅重点项目(No.KJ2016A893); 安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(No.gxyq2018126), 安徽三联学院科研项目(No.KJZD2018004, 2015Z001, 2013Z001), 安徽三联学院质量工程项目(No.15zlgc008, 16zlgc060, 17zlgc030)和国家级大学生创新创业项目(No.201710959055, 201810959050)资助。

*通信联系人。E-mail: wangfchina@163.com, gytian@wzu.edu.cn; 会员登记号: S06N0267M1705。

$x\text{Mn}^{2+}$ phosphors exhibited two emission peaks centered at 433 and 567 nm, which are ascribed to $5d \rightarrow 4f$ and ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ transition of Eu^{2+} and Mn^{2+} , respectively. The results show that the existence of efficient energy transfer between Eu^{2+} and Mn^{2+} in phosphors $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$, the critical distance is calculated to be 0.947 1 nm. The energy transfer between Eu^{2+} and Mn^{2+} was due to the electric dipole-dipole interaction of the resonance transfer. Under the effective excitation of the ultraviolet chip, by changing the amount of Mn^{2+} doping, the color of the emitted light of the phosphors can be gradually shifted from blue light (0.158 2, 0.086) to near white light (0.295 3, 0.298 9). UV-excited single-phase white light-emitting phosphors for white LEDs were available.

Keywords: inorganic solid chemistry; $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; lattice parameters; spectral characteristics; energy transfer

0 引言

自从高亮度蓝光发射发光二极管(blue-LED)问世以来^[1],基于 InGaN 蓝光芯片与荧光粉封装的白光发光二极管灯(WLEDs,也称 LEDs)的光效已超过白炽灯,并接近荧光灯^[2],在手电、台灯、交通信号、标志、装饰、显示器背光等领域已经开始取代传统的白炽灯和阴极荧光灯。LEDs 的全面照明应用,既要解决大功率芯片相关的材料和技术,还需要高光效、高显色指数、并能在 200 °C 左右保持高效光输出的荧光粉^[3-7]。目前最通用的是“荧光体转换型”LEDs(pc-WLEDs),由于 pc-WLEDs 成本低廉、结构简单、性能均一性较好、易于商品化,将成为下一代照明工业和显示系统的不可缺少的固态照明光源,因此开发低成本、高光效、高显色性、高光色稳定性的荧光粉材料成为研究者面临的新挑战^[8]。由于硅酸盐具有合成原料廉价、物化性质稳定、光热性质稳定及光转化效率高等特点成为了一种理想的荧光粉基质材料,得到了荧光材料研究者的青睐^[9-11]。

目前,与近紫外 LED 芯片相匹配的单一组分白光荧光粉种类很少,主要通过 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 在磷酸盐和硅酸盐基质材料中能量传递来实现白光发射,如 Liu 等^[12]系统讨论了 $\text{Sr}_8\text{CaSc}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉中能量传递及发光特性, Lin 等^[13]详细阐述了 $\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 进入 $(\text{Ca}, \text{Sr})_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ 基质中,引起的晶体场环境变化及光谱变化规律, Li 等^[14]通过改变 $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 在 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ 掺杂比率获得了从绿光至白光一系列荧光粉。目前白光 LEDs 普遍采用混合红、绿、蓝三种基色荧光粉的办法来获得^[15-16],由于混合物之间存在颜色再吸收和配比调控问题,流明效率和色彩还原性能受到较大影响。因此,研制全色单一、成本较低白光荧光粉具有十分重要的意义。

本工作利用高温固相法制备 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}(x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40, 0.425)$ 系列荧光粉试样,利用全谱拟合法,根据试样的 X 射线粉末衍射图,计算出各试样的晶胞参数。在基质 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中 Eu^{2+} 最佳掺杂量为 0.045^[17],并将其固定,系统讨论了 Mn^{2+} 掺杂量对其基质晶体的晶胞参数和光谱变化的影响及 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 在 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 体系中的能量传递机制。

1 实验部分

1.1 试样制备

采用高温固相反应法合成荧光体试样,按化学式 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}(x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40, 0.425)$ 设计配方,准确称量原料 $\text{CaCO}_3(\text{AR})$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{AR})$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{AR})$ 、 $\text{MnCO}_3(99.9\%)$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3(99.99\%)$,加入适量助熔剂 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{GR})$,在玛瑙研钵内研磨充分混合均匀后,装入刚玉坩埚,并将此坩埚置于充满活性碳的大坩埚中,盖上坩埚盖置于马弗炉内于 900 °C 下,加热时,在碳与氧气反应制成 CO 的弱还原气氛下预烧 2.5 h。随炉膛降温,取出研细;再次于 1 000 °C 弱还原气氛下焙烧 4 h,随炉膛冷却、研磨即得试样。

1.2 试样表征

利用 D8 Advance 型(德国布鲁克)粉末衍射仪收集各试样的衍射数据,仪器参数:Cu 靶, $K\alpha_1$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), 40 mA, 40 kV, 接收狭缝 0.1 mm, 发散狭缝 1 mm, 防散射狭缝 1 mm, 步速为 $5\ \text{s} \cdot \text{step}^{-1}$, 步长为 0.01° , 扫描范围为 $10^\circ \sim 65^\circ$, 利用标准 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对衍射峰进行校正;利用试样衍射数据, EVA 软件进行物相组成分析, Maud(2.14) 软件计算试样的晶胞参数, Diamond(3.1) 软件绘制 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶体结构示意图。

利用 FluoroMax-4(HORIBA Jobin Yvon)型荧光光谱仪在室温条件下测定各试样的激发光谱和发射光谱,仪器参数:激发光源为 Xe 灯,扫描速度 $1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$,狭缝带宽 0.8 nm ;利用试样荧光数据,CIE1931 色坐标软件计算出各试样的色坐标。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 的物相分析和晶胞参数变化

$\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 图与 PDF No.41-1486 匹配很好,试样为钙长石相($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$),三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。 Mn^{2+} 离子组分在 $x=0\sim0.425(n/n)$ 时, $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 系列试样均为纯相,没有检出其它杂相,表明 Mn^{2+} 和 Eu^{2+} 已完全进入基质晶格中(图 1)。由图 2 可知,试样的 XRD 衍射花样中的衍射峰($\bar{1}14$),($\bar{2}20$),($\bar{2}04$)和(220)的峰位随 Mn^{2+} 浓度的增加逐渐向高角度偏移。根据布拉格方程式:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1)$$

其中 d 为晶面间距, θ 为衍射峰角度, n 为衍射级数, λ 为 X 射线的波长;可知,由于六配位的 Mn^{2+} 半径(0.083 nm)比六配位的 Ca^{2+} 半径(0.100 nm)小^[18],随着 Mn^{2+} 取代基质晶格中的 Ca^{2+} 的量不断增加,晶面间距 d 不断增大,可知衍射峰角度 θ 向高角度偏移。

根据谢乐公式(2),利用各试样最强峰位 2θ 的半峰宽分别计算得出各试样的晶粒尺寸。

$$L=K\lambda/(W\cos\theta) \quad (2)$$

公式(2)中, L 为晶体与发射面(hkl)垂直方向上的晶粒尺寸(nm), K 为常数($K=0.890$), W 为最强衍射峰的

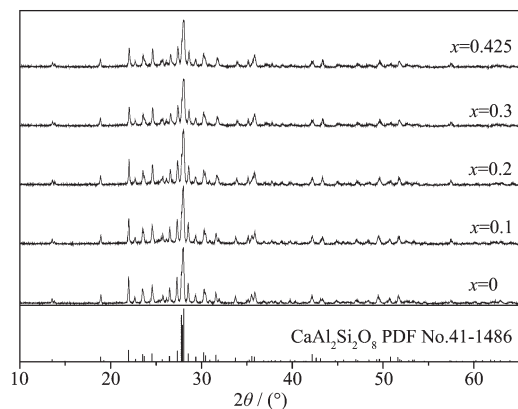


图 1 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of phosphors $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$

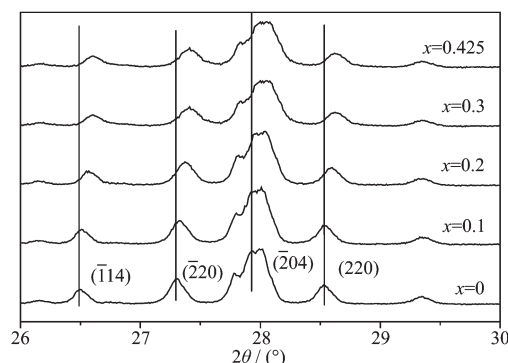


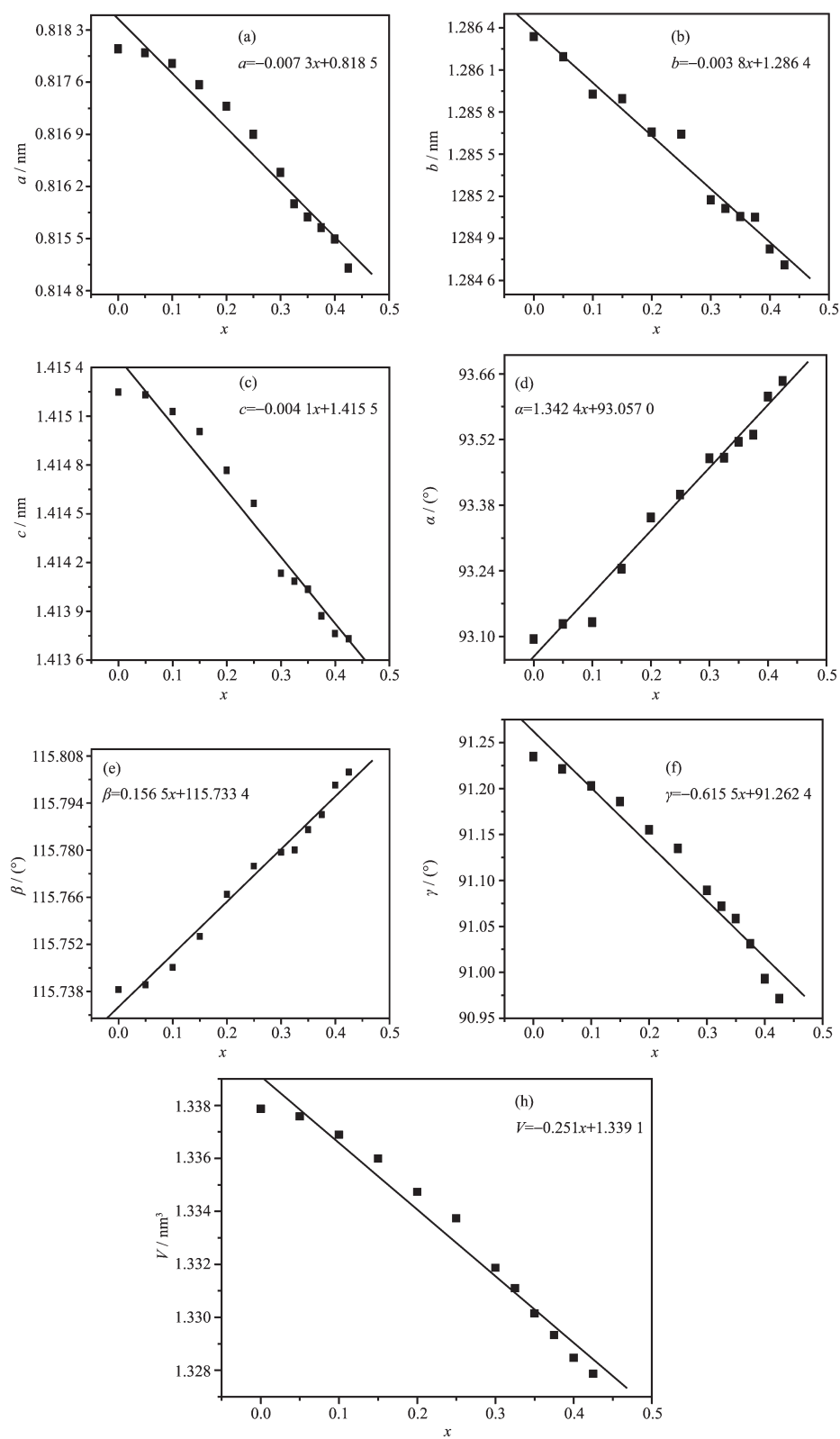
图 2 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 的 XRD 图
($2\theta=26^\circ\sim30^\circ$)

Fig.2 XRD patterns of phosphors $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ ($2\theta=26^\circ\sim30^\circ$)

半高宽(rad), θ 为最强衍射峰的半衍射角($^\circ$), λ 为入射 X 射线的波长($\lambda=0.154\text{ nm}$),分别计算出 Mn^{2+} 掺杂量 $x=0$ 时试样晶粒尺寸 $L=25.224\text{ nm}$; Mn^{2+} 掺杂量 $x=0.425$ 的试样晶粒尺寸 $L=21.404\text{ nm}$ 。结果表明随着 Mn^{2+} 掺杂量的不断增加,试样的晶粒尺寸减小了 15.14% 。

根据试样的 X 射线粉末衍射数据,利用 Maud (2.14) 软件全谱拟合法计算出 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 系列试样各晶胞参数($a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$)和晶胞体积 V (图 3(a-h),表 S1)。当半径较小的 Mn^{2+} 替代 Ca^{2+} 进入基质 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶格后,造成试样的晶胞参数(a,b,c)和晶胞体积 V 随 Mn^{2+} 掺杂量呈良好的线性递减,但各试样晶胞参数(a,b,c)的变化量和变化率各不相同。 Mn^{2+} 掺杂量 $x=0.425$ 的试样与 $x=0$ 的试样相比, a,b,c 和 V 分别变化了 -0.003 nm 、 -0.001 nm 、 -0.001 nm 和 -0.010 nm^3 ,对应的线性变化率分别为 -0.007 nm 、 -0.003 nm 、 -0.004 nm 和 -0.025 nm^3 ,即 a 轴减幅最大, c 轴其次, b 轴最小(图 3(a-c))。晶面夹角(α,β)随 Mn^{2+} 掺杂量增加而呈线性递增,而晶面夹角 γ 呈线性递减。 Mn^{2+} 掺杂量 $x=0.425$ 的试样与 $x=0$ 的试样相比, α,β,γ 变化量分别为 $+0.550\text{ }^\circ$ 、 $+0.064\text{ }^\circ$ 、 -0.263 ° ,对应的线性变化率分别为 1.342 ° 、 0.156 ° 、 -0.615 ° ,晶面夹角 α 变化率比 β,γ 显著(图 3(d-f))。

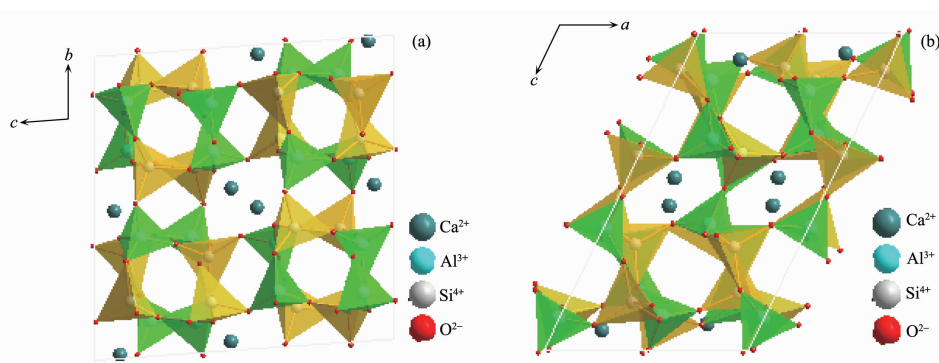
将 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的国际标准晶体结构模型数据^[19]导入 Diamond(3.1)软件绘制结构示意图可知,在荧光体基质 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中硅(铝)氧四面体骨架沿 c 轴方向通过四面体顶点中的氧层叠构成了 ab 平面,碱土金属 Ca^{2+} 填充于四面体骨层之间(图 4a,b)。 a 轴方向 Ca^{2+} 相互距离较近,故排列较稠密,沿 b 轴方向



$x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.325, 0.35, 0.375, 0.40, 0.425$

图 3 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ 的晶胞参数和晶胞体积随 Mn^{2+} 掺杂量(x)的变化

Fig.3 Lattice parameters and unit cell volumes of phosphors $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}, x\text{Mn}^{2+}$ changed with Mn^{2+} substitution amounts (x)

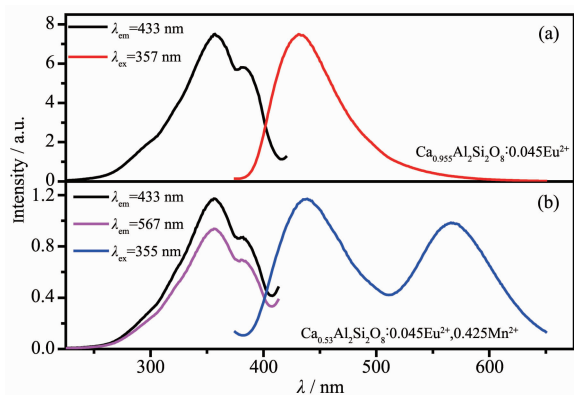
图 4 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 的晶体结构Fig.4 Illustration of crystal structures of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Ca^{2+} 相互距离较远,排列疏松。当 Mn^{2+} 取代 Ca^{2+} 进入基质 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶格并占据其格位,造成基质晶体 a 轴方向影响显著,而对 b 轴的影响最小,所以当 Mn^{2+} 进入基质晶格中,引起晶胞参数 a 变化率较大。 c 轴方向不同层间的 Ca^{2+} 被四层骨架四面体层所隔离,间隔较大,硅、铝氧四面体排列紧密,因此 Mn^{2+} 取代 Ca^{2+} 进入基质晶格对 c 轴变化影响较小。这与全谱拟合计算出的试样的晶胞参数结果一致。

2.2 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ca}_{0.53}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},0.425\text{Mn}^{2+}$ 光谱分析

在 433 和 438 nm 分别监控下,分别获得 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Ca}_{0.53}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},0.425\text{Mn}^{2+}$ 两试样的激发谱(图 5),两激发谱均为位于 260~420 nm 的宽带谱,表观峰最高峰位值分别为 357 和 355 nm,半高宽分别为 77 和 92 nm。表明 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 该系列荧光粉均能够被紫外 LED 芯片有效激发。

在 357 nm 激发下,得到了 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$

图 5 (a) $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$ 和 (b) $\text{Ca}_{0.53}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},0.425\text{Mn}^{2+}$ 的发射和激发光谱Fig.5 PL emission and exciation spectra of (a) $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$ and (b) $\text{Ca}_{0.53}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},0.425\text{Mn}^{2+}$

的荧光发射光谱,该发射谱为位于 375~650 nm 一宽带谱,表观峰最高峰位值分别为 433 nm,半高宽为 66 nm,归属于 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁。单掺 Mn^{2+} 试样的 567 nm 发光十分微弱,几乎不能用肉眼看见。在 355 nm 激发下, $\text{Ca}_{0.53}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},0.425\text{Mn}^{2+}$ 荧光谱为位于 375~650 nm 一宽带谱。由于 $\text{Ca}_{0.53}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},0.425\text{Mn}^{2+}$ 试样中同时存在 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 两种激活离子,所以荧光光谱出现 2 个表观发射带(图 5b)。567 nm 发射是处于八面体结构环境中 Mn^{2+} 的特征发射,由 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(6\text{S})$ 跃迁产生。 Mn^{2+} 的基态是 ${}^6\text{S}_{5/2}$,在晶体场中会转变成 ${}^6\text{A}_1$,在这种状态下,所有电子的自旋方向相同,在激发态,发生单一的电子自旋反转,这种激发跃迁是宇称禁戒的,但却是自旋允许的^[20]。因此, Mn^{2+} 单独存在时的跃迁是四极矩-四极矩型的,强度很低,正因为如此, Mn^{2+} 不能有效地吸收能量,但却能够通过吸收一些更有效的激活剂如 Eu^{2+} 的偶极允许跃迁所释放出来的能量而被激发。一旦 Mn^{2+} 被激发,它跃迁所产生的能量是很大的。因此 Mn^{2+} 不是一个好的紫外线吸收者,却是一个好的发射者,而 Eu^{2+} 等离子作为吸收中心有利于 Mn^{2+} 的激发。 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{Ca}_{0.53}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},0.425\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉发射光谱有 433 和 567 nm 两个发射峰,发射波长延伸到 650 nm,肉眼观察为橙色发光,567 nm 的发射峰与单掺 Mn^{2+} 的弱发射峰相似,发射强度则数倍于单掺 Mn^{2+} 的试样。监测 567 nm 得到的激发光谱来自 Eu^{2+} (图 5),表明 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 之间存在很强的能量传递。

2.3 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 的光谱分析及能量传递机制

为了获得发光性能优越的 Mn^{2+} , Eu^{2+} 共掺杂荧光材料和系统探究 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 之间的能量传递机

制,合成了一系列 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉,通过固定敏化剂 Eu^{2+} 的掺杂量,改变激活剂 Mn^{2+} 的掺杂量,来获得两者发光中心离子的最适掺杂量。由图 6 可知,在 355 nm 激发下,获得 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉发射光谱均由 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的发射带组成。随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加,433 nm 处 Eu^{2+} 发射强度逐渐降低,567 nm 处 Mn^{2+} 发射强度逐渐增加。当 Mn^{2+} 掺杂量增至 $x=0.3$ 时, Mn^{2+} 发射强度增至最大,之后由于浓度淬灭效应造成发光强度下降。

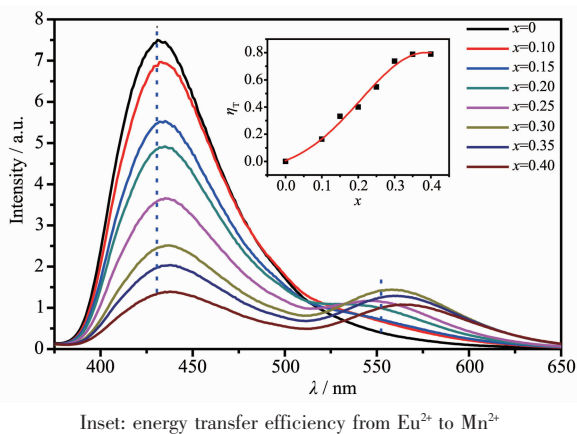


图 6 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱

Fig.6 PL emission spectra of $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$

由图 6 可知,随着 Mn^{2+} 掺杂量的不断增加, $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉中的发光中心 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 发射峰均出现了明显的连续红移现象。 Eu^{2+} 发光是由 $4f^65d \rightarrow 4f^7$ 的电子跃迁所产生,在静电力的作用下 Eu^{2+} 中的 $4f$ 电子和 $5d$ 电子发生强烈的耦合作用后,形成电子的 $4f^65d$ 构型,由于 $5d$ 电子处于裸露状态,没有屏蔽的作用,受所处的晶体场环境影响较大^[21]; Mn^{2+} 的 $3d$ 能级裸露在外,易受到其周围的晶体场环境变化影响,使得 Mn^{2+} 发射波长几乎可以覆盖整个可见光谱,在较弱的晶体场环境下, Mn^{2+} 以绿光发射为主,而在强晶体场环境下, Mn^{2+} 呈橙光至红光发射^[22]。在荧光体材料中发光中心离子周围的晶体强度(D_q)可以通过下列公式(3)计算得出:

$$D_q = ze^2r^4/(6R^5) \quad (3)$$

公式(3)中, D_q 为晶体场强度, R 是中心离子和配体之间的距离, z 是阴离子所带电荷数, e 是电子电荷, r 是 d 轨道波函数的半径^[23]。因此公式(3)发光中心的晶体场强度 D_q 与基质中阴阳离子间的距离 R (键

长)的 5 次方成反比。随着半径较小的 Mn^{2+} 取代半径较大的 Ca^{2+} 不断进入基质晶格中,晶胞参数(a, b, c)和晶胞体积 V 呈线性递减,晶格不断收缩,使得发光中心 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 与配体 O^{2-} 间的距离 R 减小,造成 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 周围的晶体场强度 D_q 增加, Eu^{2+} 的 $5d$ 能级和 Mn^{2+} 的 $3d$ 能级均分裂变大,使发射中心 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的最低发射能级重心下移,导致 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 发射谱带均出现红移现象。

由图 7 可知,随着 Mn^{2+} 取代 Ca^{2+} 的不断加,试样的荧光总强度呈线性逐渐减小,这是由于试样晶体尺寸的不断减小,造成荧光粉表面的“惰性层”所占的比重加大,导致荧光粉的发光强度下降^[24],这与谢乐公式计算出的试样晶体尺寸不断减小结果一致。

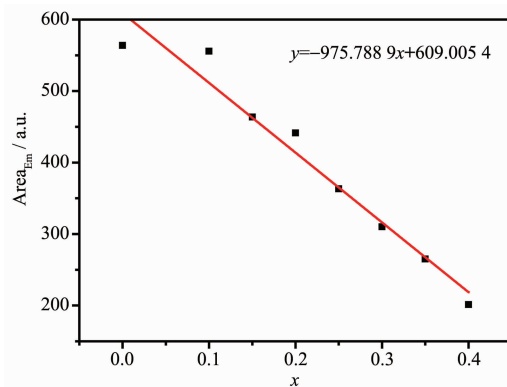


图 7 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的表现发射峰面积随 Mn^{2+} 掺杂量(x)的变化

Fig.7 Relationship between areas of apparent emission spectra and Mn^{2+} substitution amounts (x) of $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$

通过计算 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 系列试样的能量传递效率(η_T)系统研究 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 之间的能量传递过程。根据如下公式(4)进行计算^[25]:

$$\eta_T = 1 - I_s/I_{s0} \quad (4)$$

公式(4)中, I_{s0} 表示试样 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$ 荧光光谱中 Eu^{2+} 发射峰的积分强度, I_s 表示试样 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光光谱中 Eu^{2+} 发射峰的积分强度。根据各试样中 Eu^{2+} 发射峰的积分强度数值,代入公式(4)式计算得出各试样中 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递效率(η_T)数值,并与 Mn^{2+} 掺杂量绘制成关系图(图 6 插图)。由图 6 插图可知,当 Mn^{2+} 掺杂量 $x \leq 0.30$ 时,随着 Mn^{2+} 掺杂量的增加,试样中的发光中心 Eu^{2+} 发射强度逐渐降低,而发光中心 Mn^{2+} 发射强度逐渐增加, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递效率 η_T 随着

Mn^{2+} 掺杂量 x 的增加呈先增加后趋于饱和趋势,当 $x \geq 0.3$ 时趋于饱和,其能量传递效率 η_T 大于 0.737 4,表明在基质 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 体系中 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 之间存在较高效的能量传递过程。

在荧光体中,当敏化剂发光中心的发射光谱与激活剂发光中心的激发光谱存在一定的重叠,才有可能实现共振能量传递。共振能量传递过程主要有交换相互作用和多极矩相互作用 2 种类型。若共振能量传递过程以交换相互作用为主,则敏化剂中心和激活剂中心两者的波函数应存在相互重叠,因此对两中心在基质晶格中的距离 $R(\text{nm})$ 有一定的要求,应小于 $0.3 \sim 0.4 \text{ nm}^{[26]}$ 。试样中敏化剂 Eu^{2+} 与激活剂 Mn^{2+} 能量传递的距离 $R_{\text{Eu-Mn}}$ 可根据如下公式(5)进行计算:

$$R = 2[3V/(4\pi X_c N)]^{1/3} \quad (5)$$

公式(5)中, R 为敏化剂中心和激活剂中心在基质晶格中的距离(nm), V 为基质中单位晶胞体积(nm^3); X_c 为临界浓度(mol),即当激活剂掺杂浓度的增加,敏化剂的发光强度下降到未掺杂激活剂只有敏化剂存在荧光体发射强度一半时激活剂的浓度; N 为激

活剂离子在单位晶胞中可占据的晶格位置的数量。对于试样 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 而言,公式(5)中各参数取值如下: $V = 1.333 7 \text{ nm}^3$, $X_c \approx 0.25 \text{ mol}$, $N = 12$ 。将各参数代入公式(5)得 $R_{\text{Eu-Mn}} = 0.947 1 \text{ nm}$,明显大于 0.4 nm ,可推断 Eu^{2+} 与 Mn^{2+} 能量传递过程为多极矩相互作用。

利用 Dexter 电多极矩相互作用能量传递公式和 Reisfeld 近似^[27],可得如下公式(6):

$$\eta_0/\eta \propto C^{n/3} \quad (6)$$

公式(6)式中 η_0 表示荧光体只有敏化剂时荧光体的发光量子效率; η 表示荧光体中存在激活剂时荧光体中敏化剂的发光量子效率, C 表示激活剂的浓度。便于计算,通常可以利用荧光体中的敏化剂的相对发射强度比 I_{s0}/I_s 来近似替代 η_0/η ,则公式(6)可转化为:

$$I_{s0}/I_s \propto C^{n/3} \quad (7)$$

公式(7)中, I_{s0} 表示试样 $\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$ 荧光光谱中 Eu^{2+} 发射峰的积分强度, I_s 表示试样 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光光谱中 Eu^{2+} 发射峰的积分强度,当 $n=6$ 时,表示敏化剂中心和激活剂中心

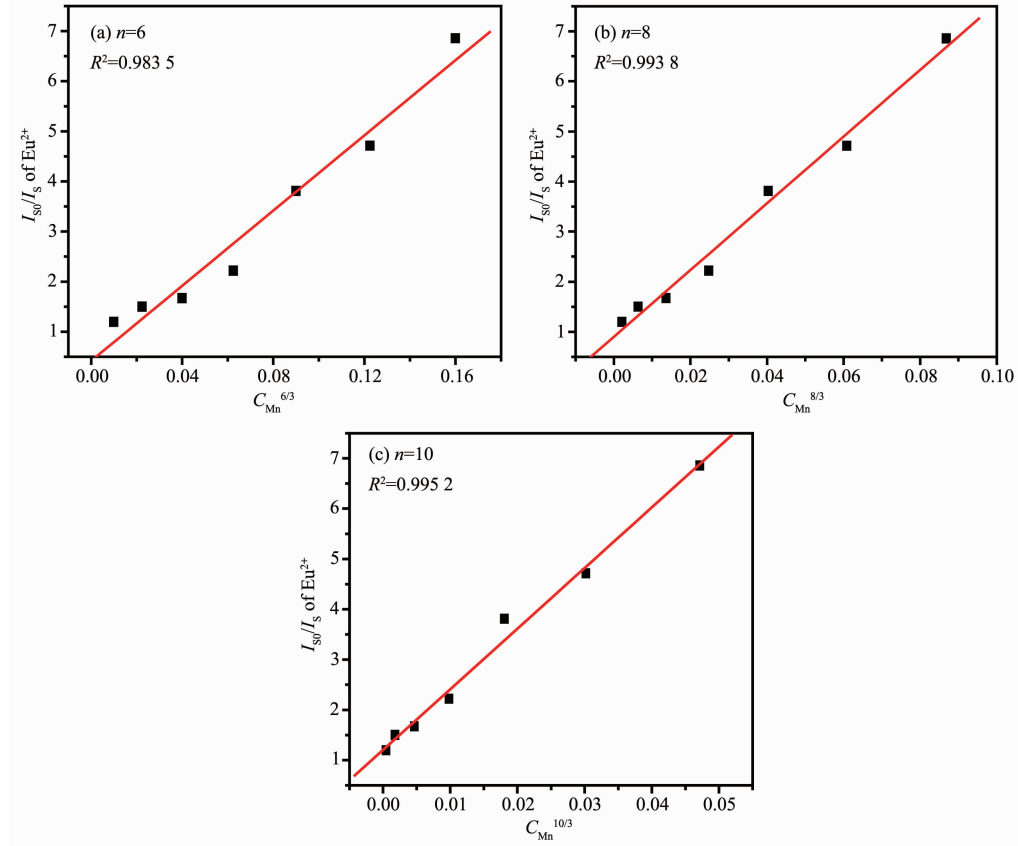


图 8 Eu^{2+} 的 I_{s0}/I_s 与 $C_{\text{Mn}}^{1/3}$ 的关系曲线
Fig.8 Dependence of I_{s0}/I_s of Eu^{2+} on $C_{\text{Mn}}^{1/3}$

能量传递过程为多极矩相互作用中的电偶极-电偶极;当 $n=8$ 时,为电偶极-电四极; $n=10$ 时,为电四极-电四极的多极矩相互作用^[13]。

将试样 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 相关数据代入公式(7),得出 Eu^{2+} 的 I_{50}/I_s 与 $C_{\text{Mn}}^{n/3}$ 的关系曲线图(图 8),由图 8 可知,当 $n=10$ 时 Eu^{2+} 的 I_{50}/I_s 与 $C_{\text{Mn}}^{n/3}$ 的线性关系最好,可推断出,在 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 体系中, Eu^{2+} 与 Mn^{2+} 能量传递过程为电四极-电四极的多极矩相互作用。

2.4 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的 CIE 色度坐标

利用试样 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 的荧光发射光谱数据,导入 CIE1931 色坐标软件分别计算出各试样的色坐标(表 1),并绘制于色坐标图中(图 9)。由图表可知, $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 系列试样的色坐标随着 Mn^{2+} 浓度的增加,逐渐增大。试样

表 1 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉在 360 nm 紫外激发下的 CIE 色度坐标

Table 1 CIE chromaticity coordinates for $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ samples under 360 nm excitation

Sample	CIE (X, Y)
$x=0$	(0.158 2, 0.086 0)
$x=0.1$	(0.167 4, 0.110 2)
$x=0.2$	(0.186 6, 0.156 0)
$x=0.3$	(0.252 7, 0.259 8)
$x=0.4$	(0.285 8, 0.291 9)
$x=0.425$	(0.295 3, 0.298 9)

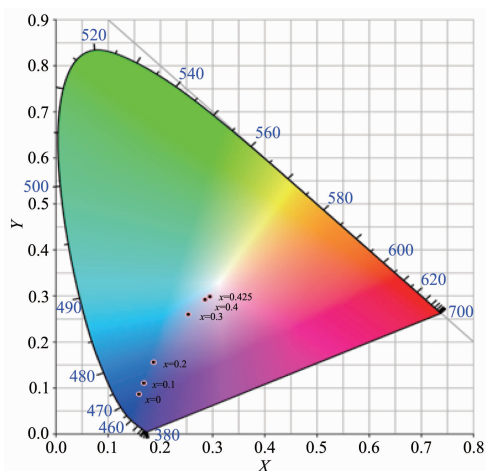


图 9 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉在 360 nm 紫外激发下的 CIE 色度坐标图

Fig.9 CIE chromaticity diagram for $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ samples under 360 nm excitation

$\text{Ca}_{0.955}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+}$ 的色坐标为(0.158 2,0.086 0),当 Mn^{2+} 掺杂浓度 $x=0.425$ 时,试样的色坐标增至(0.295 3,0.298 9),荧光体的发射光从蓝光区逐渐移至白光区。因此,可以通过控制 Eu^{2+} 与 Mn^{2+} 的掺杂比率,获得多种颜色的荧光粉; Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 共激活的荧光粉 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 可以作为一种很好的适用于白光 LED 的单一组分荧光粉。

3 结 论

$\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 系列试样均为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,晶胞参数(a,b,c)和晶胞体积 V 均随着 Mn^{2+} 掺杂量增加呈线性递减,且 a 轴减幅最大, b 轴最小;晶面夹角(α,β)均随 Mn^{2+} 掺杂量增加呈线性递增,而晶面夹角 γ 呈线性递减。

在 357 nm 激发下,获得的 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 发射光谱均有 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁产生的 433 nm 和 Mn^{2+} 的 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 跃迁产生的 567 nm 两宽带谱组成。 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 间能量传递的临界距离 $R_{\text{Eu-Mn}}=0.947$ 1 nm, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 能量传递过程为电四极-电四极的多极矩相互作用,随 Mn^{2+} 掺杂量增加, Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的发射均发生红移,发射强度呈线性递减。

试样中,改变 $\text{Ca}_{0.955-x}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:0.045\text{Eu}^{2+},x\text{Mn}^{2+}$ 试样中 Mn^{2+} 掺杂量,在紫外芯片的有效激发下,荧光粉的发射光颜色可从蓝光区(0.158 2,0.086 0)逐渐移至近白光区(0.295 3,0.298 9)。在 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 体系中,基于 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 间能量传递,可以实现光谱的调变,获得一种紫外激发适用于白光 LED 的单一组分白色荧光粉。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**,**64**: 1687-1689
- [2] Ci Z, Que M, Shi Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**,**53**:2195-2199
- [3] Chen J, Zhang N, Guo C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:20856-20864
- [4] Zhang X, Tsai Y T, Wu S M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:19612-19617
- [5] Katrin H, Wolfgang S. *Chem. Mater.*, **2017**,**29**:4590-4596
- [6] Shang M M, Liang S S, Lian H Z, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**:6131-6140

- [7] Chubert E F S, Kim J K. *Science*, **2005**,**308**(5726):1274-1278
- [8] Ye S, Xiao F, Pan Y X, et al. *Mater. Sci. Eng. R*, **2010**,**71**: 1-34
- [9] Wang Y H, Wang Z Y, Zhang P Y, et al. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**:3308-3311
- [10] Li L, Pan Y, Wang W J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**731** (1):496-503
- [11] Liu W R, Lei B. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2018**,**18**(1):374-380
- [12] Fan J Y, Gou J, Chen Y L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**, **731**(1):796-804
- [13] Liang S S, Dang P P, Li G G, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2018**,**6**: 6714-6725
- [14] Li X Q, Xie X Z, Wei H T, et al. *Luminescence*, **2017**,**32** (6):1025-1030
- [15] Kuo C H, Sheu J K, Chang S J, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, *Part 1*, **2003**,**42**(4B):2284-2287
- [16] Kim J S, Kang J Y, Jeon P E, et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **2004**,**43**(3):989-992
- [17] WANG Fei (王飞), TIAN Yi-Guang (田一光), ZHANG Qiao (张乔), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(12):2170-2174
- [18] HAO Run-Rong (郝润蓉), FANG Xi-Yi (方锡义), NIU Shao-Chong(钮少冲). *Inorganic Chemistry Books*(无机化学丛书). Beijing: Science Press, **1998**.
- [19] Chiari G, Calleri M, Bruno E. *Am. Mineral.*, **1975**,**60**(1):111-119
- [20] LIU Hong-Kai(刘洪楷). *Progress in Physics*(物理学进展), **1985**,**5**(2):206-207
- [21] Dorenbos P. *J. Lumin.*, **2003**,**104**(4):239-260
- [22] Zhang X M, Zeng H P, Su Q. *J. Alloys Compd.*, **2007**,**441**(1/2):259-262
- [23] Rack P D, Holloway P H. *Mater. Sci. Eng. R*, **1998**,**21**:171-219
- [24] Ohno K, Abe T. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**,**133**:638-643
- [25] Paulose P I, Jose G, Thomas V, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**,**64**(5):841-846
- [26] XIONG Xiao-Bo(熊晓波), YUAN Xi-Ming(袁曦明), LIU Jin-Cun(刘金存), et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2015**, **64**(1):017801(6 Pages)
- [27] Jiao H, Liao F H, Tian S J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**:H220-H224