

Eu²⁺掺杂MgY₂Al₃Si₂O₁₁N青光荧光粉的制备和发光性能

李莉宇 时秋峰 郭海洁 崔彩娥 黄平 王磊*

(太原理工大学物理学院, 晋中 030600)

摘要: 采用高温固相法合成了一系列Eu²⁺掺杂的MgY₂Al₃Si₂O₁₁N(MYASON)青光荧光粉。详细探讨了不同制备方法对荧光粉的物相结构和发光强度的影响,利用X射线衍射精修和X射线光电子能谱实验证明Si⁴⁺-N³⁻离子对成功掺入石榴石晶格中。通过荧光光谱、寿命衰减曲线和变温光谱研究了发光性能,研究结果表明,用365 nm紫外光激发MYASON:Eu²⁺荧光粉时,在青光区域呈现不对称宽带发射,峰值为490 nm,可以为紫外芯片激发的白光发光二极管有效提供青光成分。

关键词: 光致发光; 青光荧光粉; 白光发光二极管; 石榴石; 氮氧化物

中图分类号: O61; TQ422 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2023)01-0063-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.271

Preparation and luminescence properties of Eu²⁺ doped MgY₂Al₃Si₂O₁₁N cyan-emitting light phosphor

LI Li-Yu SHI Qiu-Feng GUO Hai-Jie CUI Cai-E HUANG Ping WANG Lei*

(School of Physics, Taiyuan University of Technology, Jinzhong, Shanxi 030600, China)

Abstract: A series of Eu²⁺ doped MgY₂Al₃Si₂O₁₁N (MYASON) cyan-emitting phosphors were synthesized by a high-temperature solid-state method. The effects of three preparation methods on the phase structure and luminous intensity of phosphor were discussed in detail. By comparing the XRD patterns and fluorescence intensity of samples, it was proved that H₂/N₂ as a reducing atmosphere was conducive to obtaining pure phase and good luminescence properties. X-ray diffraction refinement and X-ray photoelectron spectroscopy proved that Si⁴⁺-N³⁻ ion pair was successfully doped into the garnet lattice. The emission spectrum of the sample showed asymmetric broadband emission at 420-750 nm. With the increase of Eu²⁺ doping concentration, the emission intensity of the phosphor was quenched by concentration. The quenching mechanism is electric multipole interaction. In addition, the thermal stability of the sample was studied by variable temperature spectrum, and its activation energy (ΔE) was calculated to be 0.22 eV. The results show that MYASON:Eu²⁺ phosphor exhibited asymmetric broadband emission in the cyan-emitting light region when excited by 365 nm ultraviolet light, and the peak value was 490 nm, which can effectively provide cyan-emitting light components for the white light emitting diode excited by the ultraviolet chip.

Keywords: photoluminescence; cyan-emitting phosphor; white light emitting diode; garnet; oxynitride

近年来,随着社会经济的快速发展,能源和环境之间的矛盾日益突出。白光发光二极管(WLED)作为一种新型环保的固态照明光源,自从问世以

来,深受人们重视。WLED相较于传统照明光源有寿命长、效率高、抗恶劣环境、环保无污染等优点^[1-2],广泛应用于照明、显示、通信等领域^[3]。WLED

收稿日期:2022-06-19。收修改稿日期:2022-10-08。

国家自然科学基金(No.12204344)、山西省自然科学基金(No.20210302123127)、山西省重点研发(R&D)项目基金(No.201903D121097)和山西省回国留学人员科研资助项目基金(No.2022-075)资助。

*通信联系人。E-mail:wanglei_keke@163.com

是由LED芯片和可被LED芯片有效激发的荧光粉组合而成。目前,商用白光大多是由蓝光LED芯片和黄色YAG:Ce³⁺荧光粉合成^[4]。但是由于YAG:Ce³⁺荧光粉缺少红色成分,这种方式组成的WLED器件显色指数低(CRI<80)、相关色温高(CCT>5 000 K),不适合室内照明^[5-6]。因此研究者们通常采用另一种合成白光的方式,即利用近紫外LED芯片激发红、绿、蓝荧光粉合成白光^[7],这种方式组成的WLED器件显色指数高,相关色温低^[8-9],但是光谱中仍然缺少青光成分,即“青色间隙”^[10],因此制备高质量的青光荧光粉已经成为国内外研究的重点。Schnick等制备的青光荧光粉Sr[Be₆ON₄]:Eu²⁺,只能被蓝光激发,发光效率较低且合成条件非常苛刻^[11]。Liang等报道了一种高量子效率的BaLu₂Al₂Ga₂SiO₁₂:Ce³⁺青光荧光粉,同样只能被蓝光激发^[12]。Zhang等制备的可被近紫外光激发的RbBa₂(PO₃)₅:Eu²⁺青光荧光粉虽然具有良好的热稳定性,但是其制备过程复杂^[13]。Leng等在2021年报道了n-UV激发的掺杂Bi³⁺的青光荧光粉,在全光谱WLED中有潜在应用^[14]。因此,开发一种较易制备的可被近紫外光激发的青光荧光粉仍然是目前迫切解决的问题。

在众多的基质材料中,石榴石材料因结构稳定、性能优异而备受关注,例如使用最广泛的商用黄色荧光粉YAG:Ce³⁺就是典型的石榴石结构。稀土离子能级丰富,组态众多,是发光材料中有效的激活剂。由于4f⁷→4f⁶5d¹的电子跃迁,Eu²⁺离子展现出较宽的激发和发射光谱^[15-16],而且Eu²⁺的发光受外部晶体场环境影响较大,可以通过调节基质获得不同的发光颜色。近年来,人们将Eu²⁺掺入不含氮的石榴石结构中,一般情况下获得发光为蓝色的荧光粉。如Chen等制备了Lu₂CaMg₂Si₃O₁₂:Eu²⁺蓝色荧光粉,发光峰位于450 nm^[17],Bao等采用高温固相法制备了Mg₂Y₂Al₂Si₂O₁₂:Eu²⁺蓝色荧光粉,发光峰位于458 nm^[18],显然,Eu²⁺掺杂不含氮石榴石材料的荧光粉发光位置不满足青光荧光粉的需求。氮氧化物作为基质材料有明显优势^[19],因此氮氧化物荧光粉一直是荧光材料研究的热点之一。首先氮氧化物结构稳定、无毒无害、不易潮解^[20-21];其次在氮氧化物晶格中引入激活离子(Ce³⁺、Eu²⁺)后,激活离子周围会被氮原子包围,形成更强的共价键和较短的配位离子与金属离子间距离,从而使得Ce³⁺和Eu²⁺的发射光谱红移^[22]。但是,氮氧化物也存在制备工艺复杂、合成成本高、需要高温高压等缺点^[23]。目前,一

种将Si⁴⁺-N³⁻掺入石榴石晶格中的新型氮氧化物石榴石引起了人们注意,它既有石榴石的刚性,又有氮氧化物的高共价性,并且合成过程简单,较易制备。Setlur等采用传统的高温固相法在1 400~1 550 °C下制备了Y₃Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x:Ce³⁺荧光粉。研究发现,由于Si⁴⁺-N³⁻的加入,Y₃Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x:Ce³⁺荧光粉表现出更高的热稳定性并且其发射光谱发生红移^[24]。Liu等利用高温固相法在1 100~1 300 °C制备了Ca_{2.97}Sc₂Si₃O_{12-6x}N_{4x}:0.03Ce³⁺荧光粉,同样,Si⁴⁺-N³⁻加入后其发射光谱也发生了红移^[25]。陈加成等采用协同阳离子取代的方法制备Y_(2.94-x)Zr_xAl_(5-y)Si_yO_(12-z)N_z:0.06Ce³⁺(x=y=0.5;x=1,y=0.5;x=y=1)荧光粉,其发射光谱相较于YAG:Ce³⁺红移了26 nm^[26]。在上述研究的启发下,我们在Mg₂Y₂Al₂Si₂O₁₂基础上加入N³⁻离子,将Eu²⁺掺杂在这种新型氮氧化物石榴石材料MgY₂Al₃Si₂O₁₁N(MYASON)中,其发射光谱也可能发生红移,有望合成Eu²⁺激活的石榴石氮氧化物青光荧光粉。

我们采用3种不同的还原方法制备MgY₂Al₃Si₂O₁₁N:Eu²⁺(简称MYASON:Eu²⁺)青光荧光粉,探究了不同还原方法对荧光粉物相和发光强度的影响。研究表明,MYASON:Eu²⁺的光谱确实出现了红移,发光范围为420~750 nm,峰值在490 nm,发出明亮的青光,并进一步探讨了该荧光粉的浓度猝灭机制和热稳定性。

1 实验部分

1.1 材料制备

MYASON:Eu²⁺的制备采用的是高温固相法。实验所用到的试剂有MgO(>99%)、Y₂O₃(>99.9%)、Al₂O₃(>99.9%)、SiO₂(>99.9%)、Si₃N₄(>99.9%)、Eu₂O₃(>99.9%),均购自上海阿拉丁生物科技有限公司。按照MgY₂Al₃Si₂O₁₁N中元素化学计量比和Eu²⁺的掺杂浓度x%(Eu²⁺相对于MYASON的物质的量分数)称量原材料,将称量好的原料转移到玛瑙研钵中研磨均匀后,采用3种还原方法合成荧光粉。方法一是CO一步还原法(CO-1SR),即将研磨好的样品放置于高温管式炉中,在1 400 °C下的热碳还原气氛中烧结4 h,冷却至室温后研磨均匀得到样品。方法二是CO两步还原法(CO-2SR)。这种方法首先将研磨好的样品在1 350 °C下预烧4 h,后将其研磨均匀并放置在1 350 °C的热碳还原气氛中,继续烧结4 h得到目标产物。方法三是H₂/N₂还原法(H₂/N₂-R)。为了

使N³⁻离子能完全掺入石榴石晶格中,将研磨好的原料置于1 400 ℃下的H₂和N₂混合气体(体积分数分别为5%和95%)氛围中煅烧4 h,待样品冷却至室温,研磨15 min,所得到的白色粉末即为目标荧光粉Mg_{1-y}Y₂Al₃Si₂O₁₁N:yEu²⁺(y=x/100),简称MYASON:x%Eu²⁺。

1.2 性能表征

荧光粉的X射线衍射(XRD)图由日本岛津Shimadzu XRD-6000型X射线衍射仪测定,Cu靶K α 辐射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)作为辐射源,管电流为30 mA,管电压为40 kV,扫描角度(2θ)范围是10°~80°,扫描分辨率0.02°。样品的X射线光电子能谱(XPS)是用Thermo Kalpha型X射线光电子能谱仪进行分析,激发光源为Al K α 。通过英国Edinburgh FLS980型荧光光谱仪对样品激发和发射光谱进行测试,激发光源为450 W 氙灯,扫描步长0.3 nm,积分时间为0.1 s。控温系统为JH-TC450样品温控系统,测试范围300~630 K。荧光寿命测试采用光源为nF920纳秒灯的FLS980荧光光谱仪,功率为30 W,频率范围为40~100 kHz,脉冲宽度为1 ns。

2 结果与讨论

2.1 不同还原方法对物相和发光强度的影响

图1a、1b、1c是分别采用CO一步还原法、CO两步还原法和H₂/N₂还原法3种方法得到样品的XRD图。由于MgY₂Al₃Si₂O₁₁N为石榴石晶格,因此选取Y₃Al₅O₁₂的标准卡片(PDF No.33-0040)进行对比。图1d是3种方法制备的样品分别在自然光和365 nm

紫外光激发下的发光图片。CO一步还原法获得样品的衍射峰与Y₃Al₅O₁₂标准卡片一致且没有杂相,但是样品粉体颜色如图1d I所示为深灰色,另外样品在365 nm紫外光激发下发光强度低且不均匀(图1d IV),这是Si⁴⁺-N³⁻没有完全掺入石榴石晶格中导致的^[27];CO两步还原法获得样品的衍射峰与标准卡片一致,但有微量SiO₂杂相衍射峰(用*标出),粉体颜色为浅灰色(图1d II);用H₂/N₂还原法得到的样品衍射峰与标准卡片一致且没有杂质衍射峰,粉体颜色为白色(图1d III),在365 nm紫外光激发下样品呈现较强的均匀发光(图1d VI)。图1e是3种方法还原样品在365 nm光激发下的强度对比图,对比3种还原方法制备样品的相纯度和发光强度,可知H₂/N₂还原法为最佳制备方法。

2.2 XRD和XPS分析

为了证明N³⁻和Eu²⁺离子成功掺入石榴石晶格中,基于Rietveld原理,利用GSAS软件对样品MYASON:3%Eu²⁺的XRD图进行精修,结果如图2a和表1所示。其中 $R_{\text{wp}}=4.81\%$, $R_p=3.08\%$, $\text{GOF}=1.31$, $\chi^2=1.71\%$ 。从表1的占位信息中能看出,Mg²⁺-Si⁴⁺离子对和Si⁴⁺-N³⁻离子对成功掺入石榴石晶格中,另外Mg1、Mg2、Y、Eu占据相同格位,这说明Eu取代Y(Mg1、Mg2)的位置。

图2b为MYASON:x%Eu²⁺(x=3、20)的XRD图,从图中能看出,随着Eu²⁺掺杂浓度的增加,衍射峰向小角度方向移动。晶面间距 d 与衍射角 θ 满足布拉格方程(式1) $2d\sin\theta=k\lambda$,其中 k 为衍射级次, λ 是X射线的波长,为定值。由于Eu²⁺的离子半径大于

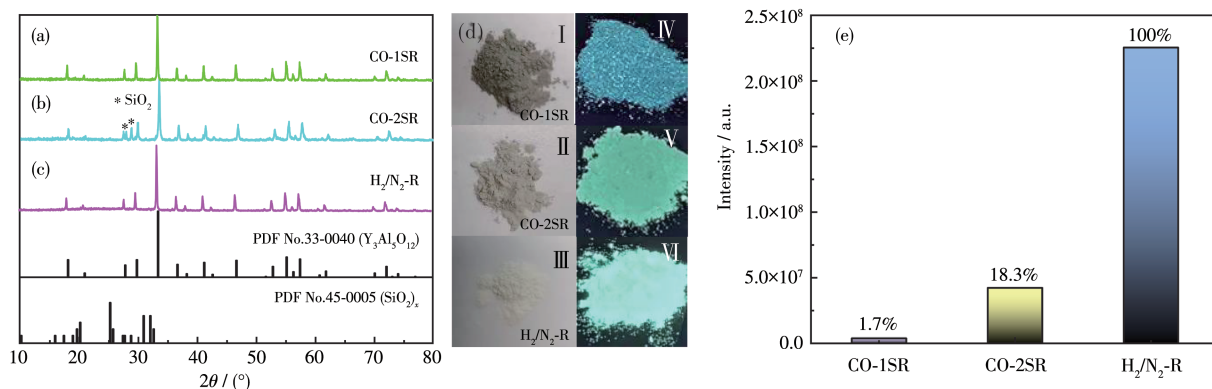
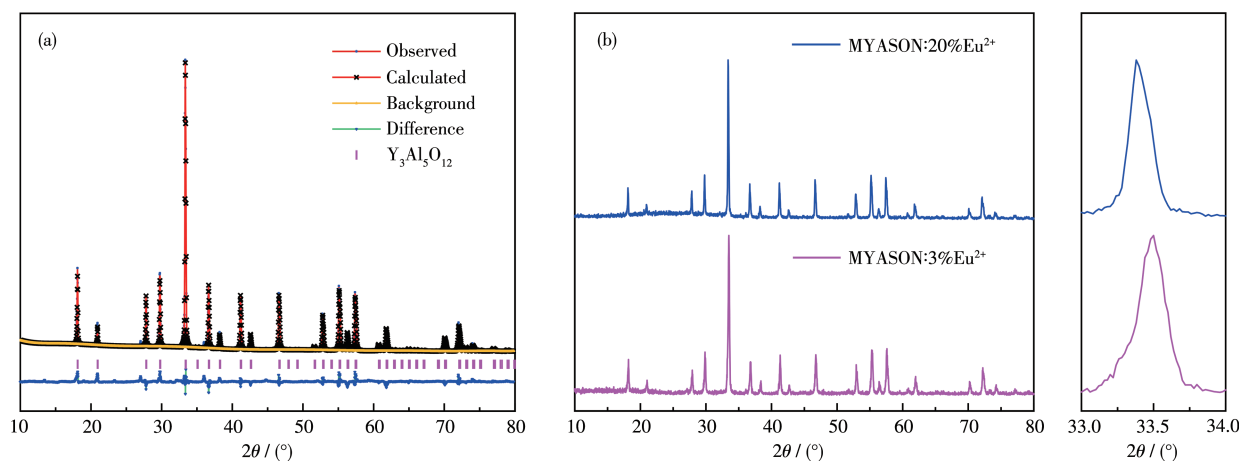


图1 (a) CO一步还原法、(b) CO两步还原法和(c) H₂/N₂还原法制备的MYASON:2%Eu²⁺的XRD图; (d)自然光下(I~III)和365 nm紫外光激发下(IV~VI)MYASON:2%Eu²⁺的照片; (e) 三种方法制备的MYASON:2%Eu²⁺的发光强度对比

Fig.1 XRD patterns of MYASON:2%Eu²⁺ prepared by (a) CO one-step reduction, (b) CO two-step reduction, and (c) H₂/N₂ reduction; (d) Photos of MYASON:2%Eu²⁺ under (I~III) natural light and (IV~VI) 365 nm UV excitation; (e) Comparison of luminescence intensity of MYASON:2%Eu²⁺ prepared by three methods

图2 (a) MYASON:3%Eu²⁺的XRD精修; (b) MYASON:*x*%Eu²⁺ (*x*=3、20)的XRD图Fig.2 (a) XRD refinement of MYASON:3%Eu²⁺; (b) XRD patterns of MYASON:*x*%Eu²⁺ (*x*=3, 20)表1 MYASON:3%Eu²⁺中不同原子的占位信息Table 1 Space occupying information of different atoms in MYASON:3%Eu²⁺

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	OCC.*
O	0.040 00	0.055 00	0.640 00	0.916 7
Y	0.250 00	0.125 00	0.000 00	0.666 7
Al1	0.250 00	0.375 00	0.000 00	0.333 3
Al2	0.000 00	0.000 00	0.000 00	1.000 0
Mg1	0.250 00	0.125 00	0.000 00	0.310 0
Mg2	0.250 00	0.125 00	0.000 00	0.006 6
Eu	0.250 00	0.125 00	0.000 00	0.013 4
N	0.040 00	0.055 00	0.640 00	0.083 3
Si	0.250 00	0.375 00	0.000 00	0.666 7

* An atom's occupancy (OCC.) at a certain position is the chemical occupancy of the atom at this position multiplied by the equivalent points at this position, and then divided by the equivalent points of the general equivalent point system. Wherein, the chemical occupancy is the proportion (0-1) of this position occupied by this atom.

Mg²⁺和Y³⁺,因而晶格膨胀,晶面间距 d 增加,衍射角 θ 减小,衍射峰向更小的角度偏移,进一步证明了Eu²⁺取代Y³⁺(Mg²⁺)的格位。

图3a为样品的XPS全谱扫描结果,构成样品的7种元素(Mg、Y、Al、Si、O、N、Eu)均能检测到。图3b和3c分别是N1s和Si2p的XPS精细谱,该结果进一步说明Si⁴⁺和Mg²⁺离子已经成功掺入石榴石晶格中。

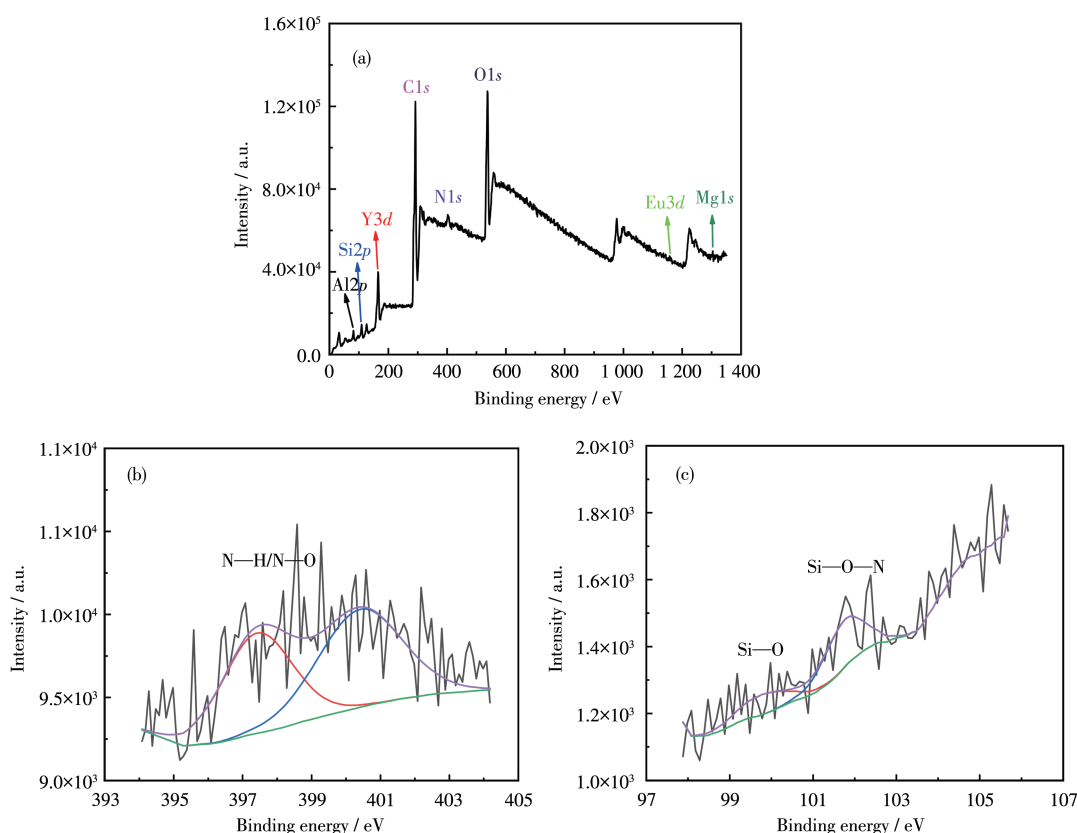
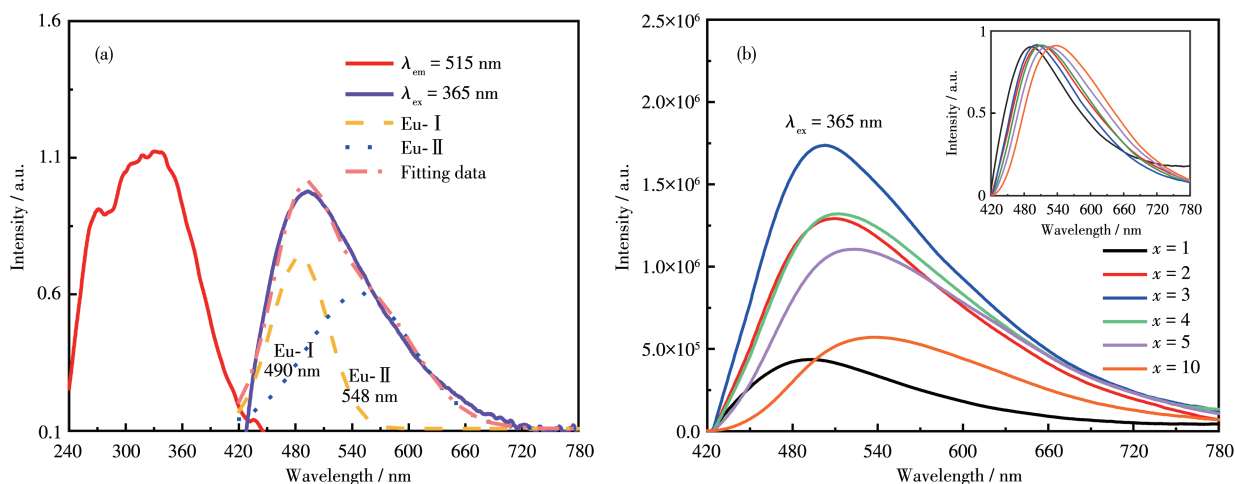
2.3 MYASON:Eu²⁺的荧光光谱

样品MYASON:1%Eu²⁺在515 nm监测下的激发光谱如图4a所示,其激发光谱覆盖了240~450 nm的范围,归属于Eu²⁺的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 的电偶极子跃迁。在365 nm光激发下,MYASON:1%Eu²⁺的发射光谱呈现420~750 nm的不对称宽带发射,通过高斯拟合分解为2个发射峰:短波发射峰在490 nm(Eu-I),长

波发射峰在548 nm(Eu-II)。由于Eu²⁺离子取代晶格中Y³⁺(Mg²⁺)的位置,Y³⁺(Mg²⁺)在晶格中占据2种不同的格位,分别为六配位和八配位,所以不对称发射可能来自2种占据不同格位的Eu²⁺的发射的叠加。理论上,2个格位的发射峰的位置可通过Liu等给出的公式粗略计算^[28]:

$$E = Q[1 - (1/4)^{1/V} 10^{-nE_a/r/80}] \quad (2)$$

其中 E 是稀土离子 d 能带的位置,等于发射波长的倒数; Q 是 d 能带能量最低的位置,对于Eu²⁺, $Q = 34\,000\text{ cm}^{-1}$ ^[29]; V 是激活剂(Eu²⁺)的化合价($V=2$); E_a 是原子形成离子的电子亲和能,在基质MgY₂Al₃Si₂O₁₁N中 $E_a = 2.78\text{ eV}$ ^[30]; n 是激活剂周围的配位阴离子数,分别是6和8; r 是激活剂取代的基质阳离子的半径大小,考虑到离子半径相近和电荷相同的取代原

图3 MYASON:3%Eu²⁺的XPS谱图: (a) 全谱、(b) N1s、(c) Si2pFig.3 XPS spectra of MYASON:3%Eu²⁺: (a) survey, (b) N1s, (c) Si2p

The dotted line is the emission peak obtained by the Gaussian fitting; Inset: normalized spectra

图4 (a) MYASON:1%Eu²⁺的激发和发射光谱图; (b) MYASON:x%Eu²⁺ (x=1、2、3、4、5、10)的发射光谱图Fig.4 (a) Excitation and emission spectra of MYASON:1%Eu²⁺; (b) Emission spectra of MYASON:x%Eu²⁺ (x=1, 2, 3, 4, 5, 10)

则,这里利用Mg²⁺离子的半径进行计算:六配位时 $r_{\text{Mg}6}$ 为0.072 nm,八配位时 $r_{\text{Mg}8}$ 为0.089 nm。通过公式计算得到8配位的Eu-I峰值约为490 nm,6配位的Eu-II峰值约为548 nm,这个计算结果与图4a中高斯拟合的结果相符,证明MYASON:1%Eu²⁺样品中,

Eu²⁺在晶格中占据了Mg²⁺两种不同格位,发射光谱呈现不同格位发射峰叠加的宽带发射青光。

为了寻找Eu²⁺在MYASON中的最佳浓度,制备了浓度变化的样品系列:MYASON:x%Eu²⁺ (x=1、2、3、4、5、10),比较了它们的发射光谱(图4b)。可以看

到,随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,荧光粉的发光强度先增加,之后因为发生了浓度猝灭,强度逐渐降低,最佳掺杂浓度为 3%。插图的归一化谱图说明随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,发射峰位置有红移现象。 Eu^{2+} 掺杂浓度越大, Eu^{2+} 与 Eu^{2+} 之间的距离就越小,晶体场强度就越强, Eu^{2+} 的 5d 能级的劈裂越大,电子能量越强, Eu^{2+} 的发射光谱就会出现红移现象^[31]。

2.4 浓度猝灭机理

浓度猝灭是 Eu^{2+} 离子间能量传递引起的,可以通过荧光寿命来研究 Eu^{2+} 离子间能量传递。图 5 为浓度变化的系列样品在激发波长为 365 nm,监测波

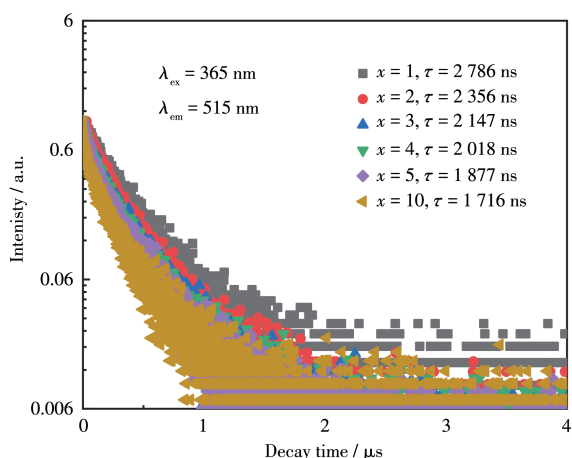


图5 365 nm 激发下, MYASON: $x\%\text{Eu}^{2+}$ ($x=1, 2, 3, 4, 5, 10$) 的寿命衰减曲线

Fig.5 Decay curves of MYASON: $x\%\text{Eu}^{2+}$ ($x=1, 2, 3, 4, 5, 10$) excited at 365 nm

长为 515 nm 的荧光衰减曲线,随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的增加,荧光寿命在逐渐变短。通过公式 3 近似计算其平均寿命^[32]:

$$\tau = \int_0^\infty tI(t)dt / \int_0^\infty I(t)dt \quad (3)$$

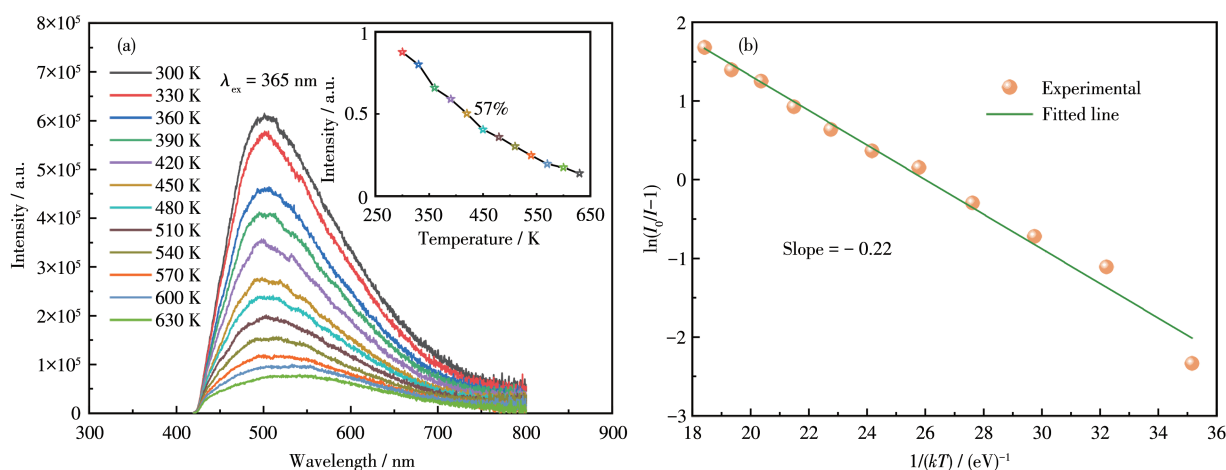
其中 τ 表示平均寿命值, $I(t)$ 表示 t 时刻的发光强度。计算得到,随着浓度的增加,寿命值从 2 786 ns 逐渐减少到 1 716 ns。因为随着 Eu^{2+} 浓度的增加, Eu^{2+} 与 Eu^{2+} 间的距离减小,能量在 Eu^{2+} 离子间传递的概率大于发射概率,能量就会在 Eu^{2+} 离子间重复传递到猝灭中心,发生猝灭现象。能量传递的类型分交换相互作用和电多极相互作用 2 种,浓度猝灭机制可通过 Blasse 公式推测^[33]:

$$R_c = 2[3V/(4\pi x_c N)]^{1/3} \quad (4)$$

其中 x_c 是掺杂离子的临界浓度, V 是晶胞体积, N 是基质晶胞中阳离子的数量,对于 MYASON 基质, $V=1.715 \text{ nm}^3$, $x_c=0.03$, $N=8$ ^[25]。将以上数据代入公式 4 得出 $R_c=2.390 \text{ nm}$, 远远大于 0.5 nm, 因此, Eu^{2+} 之间的能量传递属于电多极相互作用^[34]。

2.5 MYASON: Eu^{2+} 热稳定性

热稳定性是荧光粉重要的性能之一,图 6a 展示了荧光粉 MYASON: 3% Eu^{2+} 的温度依赖发射光谱。当温度从 300 K 逐渐升高到 630 K 时,样品的荧光强度逐渐降低,在强度随温度变化的趋势图(图 6a 插图)中显示,当温度在 420 K 下,样品的发光强度为室温发光强度的 57%。此外,样品的热猝灭活化能可



Inset: the relationship between emission intensity and temperature of MYASON: 3% Eu^{2+} at 300–630 K

图6 (a) 荧光粉 MYASON: 3% Eu^{2+} 在 300~630 K 温度下的发射光谱图; (b) MYASON: 3% Eu^{2+} 的 $\ln(I_0/I-1)$ 与 $1/(kT)$ 关系图及拟合的直线

Fig.6 (a) Emission spectra of phosphor MYASON: 3% Eu^{2+} at 300–630 K; (b) Relationship of $\ln(I_0/I-1)$ and $1/(kT)$ for MYASON: 3% Eu^{2+} and the corresponding fitted line

根据 Mott-Seitz 方程进行计算^[35]:

$$I(T) = I_0 / \{1 + c \exp[-\Delta E / (kT)]\} \quad (5)$$

其中, I_0 是初始温度(300 K)下 MYASON:3%Eu²⁺ 的发射强度, $I(T)$ 是不同温度下的 MYASON:3%Eu²⁺ 荧光粉的发射强度, c 是常数, ΔE 是活化能, k 是玻尔兹曼常数($8.62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)。如图 6b 所示, 拟合得到 MYASON:3%Eu²⁺ 的热猝灭活化能 $\Delta E = 0.22 \text{ eV}$ 。已报道的青光荧光粉中热稳定性最好的是 BaLu₂Al₂Ga₂SiO₁₂:Ce³⁺, 其热猝灭活化能 $\Delta E = 0.38 \text{ eV}$ ^[12]。Chen 等研究结果表明, SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 样品在 N₂ 气氛下还原相比在 NH₃ 或者 90%N₂+10%H₂ 还原气氛下所制备样品的热稳定性好^[36]。后续可在 N₂ 气氛下还原样品以提高荧光粉的热稳定性。

3 结 论

采用 3 种还原方法合成了 MYASON:Eu²⁺ 样品, 通过对比样品的物相和发光强度得出 H₂/N₂ 还原法为最佳制备方法。利用 XRD 精修证明了 Eu²⁺ 取代基质中 Y³⁺(Mg²⁺) 的格位, 结合 XRD 精修和 XPS 证明了 Si⁴⁺-N³⁻ 成功掺入石榴石晶格中。在 365 nm 紫外光激发下, MYASON:Eu²⁺ 荧光粉发射光谱的发射位置与青光荧光粉相匹配, Eu²⁺ 离子的最佳掺杂浓度为 3%, 通过 Blasse 公式推测 Eu²⁺ 之间的能量传递属于电多极相互作用, MYASON:3%Eu²⁺ 的热猝灭活化能 $\Delta E = 0.22 \text{ eV}$ 。这些结果表明 MYASON:Eu²⁺ 可作为紫外芯片激发的 WLED 青光荧光粉候选材料。

参考文献:

- [1] 宋贤杰, 屠其非, 周伟, 周太明. 高亮度发光二极管及其在照明领域中的应用. 半导体光电, **2002**, **23**(5):356-360
SONG X J, TU Q F, ZHOU W, ZHOU T M. Prospect of the application for high brightness LED in lighting area. *Semiconductor Optoelectronics*, **2002**, **23**(5):356-360
- [2] Yam F K, Hassan Z. Innovative advances in LED technology. *Microelectron. J.*, **2005**, **36**(2):129-137
- [3] Hakeem D A, Pi J W, Kim S W, Park K. New Y₂LuCaAl₂SiO₁₂:Ln (Ln=Ce³⁺, Eu³⁺, and Tb³⁺) phosphors for white LED applications. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, **5**(6):1336-1345
- [4] Sheu J K, Chang S J, Kuo C H, Su Y K, Wu L W, Lin Y C, Lai W C, Tsai J M, Chi G C, Wu R K. White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **2003**, **15**(1):18-20
- [5] 余锡宾, 杨良准, 杨仕平, 周春蕾, 许晓琳, 唐锦峰, 彭秀东. SrZnO₂:Eu³⁺, Li⁺ 长波紫外激发红光荧光体的合成及发光性能研究. 中国

稀土学报, **2005**, **23**(5):533-536

- YU X B, YANG L Z, YANG S P, ZHOU C L, XU X L, TANG J F, PENG X D. Synthesis and luminescence of SrZnO₂:Eu³⁺, Li⁺ phosphor by long wavelength UV excitation. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **2005**, **23**(5):533-536
- [6] Qu M Y, Zhang X Y, Mi X Y, Sun H Y, Liu Q S, Bai Z H. Luminescence color tuning of Ce³⁺ and Tb³⁺ co-doped Ca₂Y₂Zr₂Al₃O₁₂ phosphors with high color rendering index via energy transfer. *J. Lumines.*, **2020**, **228**:117557
- [7] Taguchi T. Present status of energy saving technologies and future prospect in white LED lighting. *IEEE Trans. Electr. Electron. Eng.*, **2008**, **3**(1):21-26
- [8] Wu Y F, Yin X F, Zhang Q J, Wang W, Mu X Z. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2014**, **88**:21-31
- [9] 徐燕, 黄锦斐, 王惠琴, 吴茂钧, 余兴海, 胡建国. 稀土三基色荧光粉的合成、性质及应用. 发光学报, **1981**, **2**(1):52-62
XU Y, HUANG J F, WANG H Q, WU M J, YU X H, HU J G. Synthesis, properties and applications of rare earth tricolor phosphors. *Chinese Journal of Luminescence*, **1981**, **2**(1):52-62
- [10] Yan C P, Liu Z N, Zhuang W D, Liu R H, Xing X R, Liu Y H, Chen G T, Li Y F, Ma X L. YScSi₄N₆C:Ce³⁺—A broad cyan-emitting phosphor to weaken the cyan cavity in full-spectrum white light-emitting diodes. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**(18):11087-11095
- [11] Strobel P, de Boer T, Weiler V, Schmidt P J, Moewes A, Schnick W. Luminescence of an oxonitridoberyllate: A study of narrow-band cyan-emitting Sr[Be₆ON₄]:Eu²⁺. *Chem. Mat.*, **2018**, **30**(9):3122-3130
- [12] Liang M Z, Xu J F, Qiang Y C, Kang H J, Zhang L L, Chen J, Liu C, Luo X B, Li Y, Zhang J J, OuYang L Q, You W X, Ye X Y. Ce³⁺ doped BaLu₂Al₂Ga₂SiO₁₂—A novel blue-light excitable cyan-emitting phosphor with ultra-high quantum efficiency and excellent stability for full-spectrum white LEDs. *J. Rare Earths*, **2021**, **39**(9):1031-1039
- [13] Zhang Q, Wang X C, Wang Y H. Design of a broadband cyan-emitting phosphor with robust thermal stability for high-power WLED application. *J. Alloy. Compd.*, **2021**, **886**:161217
- [14] Leng Z H, Zhang D, Bai H, She P B, Zhao J, Tang Z B. Site occupancy and photoluminescence properties of cyan-emitting K₂Ca₂Si₂O₇:Bi³⁺ phosphor for white light emitting diodes. *Opt. Mater.*, **2021**, **118**:111293
- [15] Feng W L. Preparation and luminescent properties of green SrAl₂O₄:Eu²⁺ and blue SrAl₂O₄:Eu²⁺, Gd³⁺ phosphors. *Mater. Lett.*, **2013**, **110**:91-93
- [16] Zhou X F, Geng W Y, Ding J Y, Wang Y C, Wang Y H. Structure, bandgap, photoluminescence evolution and thermal stability improved of Sr replacement apatite phosphors Ca_{10-x}Sr_x(PO₄)₆F₂:Eu²⁺ (x=4, 6, 8). *Dyes Pigment.*, **2018**, **152**(12):75-84
- [17] Chen Y B, Feng D H, Xu S X, Zeng S W, Wei X R. Synthesis and photoluminescence of Eu²⁺ doped Lu₂CaMg₂Si₃O₁₂ garnet phosphors. *Mater. Lett.*, **2016**, **164**:180-182
- [18] Bao R T, Jin S, Liu D M, Wen C, Shi J L, Wang Z P, Yuan X X, Li P

- L, Yang Z P, Wang Z J. Luminescence and energy transfer of white emitting phosphor $\text{Mg}_2\text{Y}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$. *Optik*, **2021**, **241**: 166450
- [19]Bhatti H S, Gupta A, Verma N K, Kumar S. Effect of temperature on excited state life-times of rare earth doped zinc oxide phosphors. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, **67**(4):868-870
- [20]Chu S Q, Hua Y J, Ma H P, Lou L Y, Xu S Q. A novel bright blue emitting $(\text{Ba/Sr})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors synthesized with BaAlO_4 as precursor. *J. Alloy. Compd.*, **2020**, **843**:154939
- [21]Lv W, Wang H C, Jia C Y, Kang X J. Generating green and yellow lines in $\text{Y}_6\text{Si}_3\text{O}_9\text{N}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ oxynitrides phosphor. *J. Lumines.*, **2019**, **213**:297-303
- [22]王闯. (近)紫外白光LED用几种氮(氧)化物基发光材料的制备及其发光性能研究. 兰州: 兰州大学, **2016**:10-11
- WANG C. *The synthesis and luminescence properties of several (oxy)nitride based phosphors for (near) UV white light emitting diodes*. Lanzhou: Lanzhou University, **2016**:10-11
- [23]Min X, Hu M Z, Yang Y Y, Liu B F, Wu Y H, Yu L X. Effects of fluxes on preparation and luminescence properties of $\text{CaSi}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphors. *Opt. Mater.*, **2021**, **117**:111203
- [24]Setlur A A, Heward W J, Hannah M E, Happek U. Incorporation of $\text{Si}^{4+}-\text{N}^{3-}$ into Ce^{3+} -doped garnets for warm white LED phosphors. *Chem. Mat.*, **2008**, **20**(19):6277-6283
- [25]Liu Y F, Xia Z, Hao Z D, Wang X J, Zhang J H. Generation of broad-band emission by incorporating N^{3-} into $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet for high rendering white LEDs. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(17):6354-6358
- [26]陈加成, 潘再法. 白光LED用石榴石相氮氧化物荧光粉的制备及表征. 现代化工, **2017**, **37**(11):88-92
- CHEN J C, PAN Z F. Preparation and characterization of garnet phase oxynitride fluorescent powder for white light LED. *Modern Chemical Industry*, **2017**, **37**(11):88-92
- [27]Pan Z F, Wang R P, Li W Q, Wu H Q, Chen J C, Zheng Y F. Cooperative cation substitution facilitated construction of garnet oxynitride $\text{MgY}_2\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{11}\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ for white LEDs. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2018**, **101**(12):5451-5460
- [28]Uitert L. An empirical relation fitting the position in energy of the lower d-band edge for Eu^{2+} or Ce^{3+} in various compounds. *J. Lumines.*, **1984**, **29**(1):1-9
- [29]Zhang X T, Zhang D, Zheng B F, Zheng Z B, Song Y H, Zheng K Y, Sheng Y, Shi Z, Zou H F. Luminescence and energy transfer of color-tunable $\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ phosphors. *Inorg. Chem.*, **2021**, **60**(8):5908-5916
- [30]Zhang X T, An Z C, Dong R J, Song Y H, Zheng K Y, Sheng Y, Shi Z, Zou H F. Properties and application of single Eu^{2+} -activated color tuning phosphors. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, **7**(12):10724-10733
- [31]Chen L, Fei M, Zhang Z, Jiang Y, Chen S F, Dong Y Q, Sun Z H, Zhao Z, Fu Y B, He J H, Li C, Jiang Z. Understanding the local and electronic structures toward enhanced thermal stable luminescence of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$. *Chem. Mat.*, **2016**, **28**(15):5505-5515
- [32]Dexter D L, Schulman J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *J. Chem. Phys.*, **1954**, **22**(6):1063-1070
- [33]Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors. *Phys. Lett. A*, **1968**, **28**(6):444-445
- [34]Zhang J, Jiang C. Luminescence properties of $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8:\text{Eu}^{2+}$ from various Eu^{2+} sites for white-light-emitting diodes. *Mater. Res. Bull.*, **2014**, **60**(4):67-73
- [35]Cheng J, Zhang J, Bian X T, Zhai Z Y, Shi J. Photoluminescence properties, Judd-Ofelt analysis, and optical temperature sensing of Eu^{3+} -doped $\text{Ca}_3\text{La}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ luminescent materials. *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **2020**, **230**:118057
- [36]Chen L, Cheng Z M, Zheng G F, Yao G, He L R, Wang L, Liu J Z, Zheng H W, Wei S Z, Ni H Y. A third route to synthesis of green phosphor $\text{SrSi}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ from SrO . *J. Lumines.*, **2021**, **230**:117729