

文章编号:1673-9981(2020)03-0200-06

$\text{Ca}(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 的制备与发光性质研究*

丁建明^{1,2}, 倪海勇², 张秋红², 聂华平¹, 林利添², 姜维², 丁建红²

1. 江西理工大学材料冶金化学学部, 江西赣州 341000; 2. 广东省科学院稀有金属研究所, 广东省稀土开发与应用重点实验室, 广东广州 510650



摘要:采用高温固相法制备了 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1, 1.4, 2$) 荧光粉. 研究了 Y/Lu 组份的变化对荧光粉的晶体结构和发光性能的影响. 研究发现, 随着 Lu 组份的增多, 荧光粉的吸收峰和发射峰位置都出现蓝移. 研究了 Mn^{4+} 掺杂浓度对 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:y\text{Mn}^{4+}$ 发光性能的影响, 发现在掺杂浓度为 $y=0.004$ 时出现了浓度猝灭现象, 浓度猝灭是由 Mn^{4+} 之间的电偶极-电偶极相互作用引起的. 研究了不同 Mn^{4+} 掺杂浓度的 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的荧光寿命, 荧光寿命随着 Mn^{4+} 掺杂浓度的增大而逐渐降低.

关键词: Mn^{4+} ; 荧光粉; 发光性质; 浓度猝灭

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

近年来, 因白光二极管 (W-LEDs) 具有发光效率高、使用寿命长及低能耗等优点, 成为目前照明和显示的主流^[1-4]. 目前在商用领域市场应用中, 获取白光最主要的方式是蓝光 LED 芯片+黄色荧光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+})^[5-6]. 然而黄色荧光粉 YAG: Ce^{3+} 的发射光谱中缺少红光成分, 导致封装得到的白光 LED 器件显色指数低、显示器件的色域较窄, 满足不了当前市场对高品质照明和宽色域显示的需求.

为了改善白光 LED 器件的光色性能, 通常需要添加适合的红色荧光粉^[7-8]. 当前对红色荧光粉的研究主要集中在两个方面: 一方面是激活剂 Eu^{2+} 掺杂的氮化物荧光粉^[9-11], 比如 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 等红色荧光粉^[12-13], 氮化物荧光粉物理化学性能稳定、发光效率高, 但是其制备条件苛刻, 且与黄色荧光粉 (YAG: Ce) 混合时易发生重吸收, 从而降低了白光 LED 器件的效率; 另一方面是过渡金属离子 Mn^{4+} 为激活剂离子的荧光粉, Mn^{4+}

具有独特的 $3d^3$ 外层电子构型, Mn^{4+} 激活的荧光粉通常呈现宽带吸收和窄带红光发射的特征, Mn^{4+} 掺杂的氟化物荧光粉如 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 及 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, 由于发光效率高, 用于液晶显示的背光源领域, 可明显提高液晶显示的色域成为目前研究的热点, 但其易潮解、热稳定性差, 制备过程中要是使用氢氟酸等对环境有害的物质. 相较于氟化物, Mn^{4+} 激活的氧化物荧光粉物理化学稳定性能更加稳定, 制备过程不适用对环境有害的物质. Wang 等人^[14] 在铝氧化物体系中合成了 $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Mn}^{4+}$ 红色荧光粉, 在 460 nm 光激发下内外量子效率分别为 35.6% 和 16.0%, 是目前蓝光激发掺杂 Mn^{4+} 量子效率最高的红色荧光粉, 但是其发光效率相对于氟化物荧光粉还有待于提高. 因此, 需要开发新型的 Mn^{4+} 掺杂的荧光粉.

采用高温固相法合成了一系列新型的 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1, 1.4, 2$) 荧光粉, 研究了 Y/Lu 组份的变化对荧光粉

收稿日期: 2020-06-15

* 基金项目: 国家自然科学基金 (51902063); 广东省科技计划项目 (2017B090917001, 2018A050506061); 广州市科技计划项目 (202007020005, 202007020008); 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金项目 (2018GDASCX-0940, 2018GDASCX-0110, 2019GDASYL-0502005, 2020GDASYL-20200302010)

作者简介: 丁建明 (1994-), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 学士, 主要研究方向为发光材料.

晶体结构和发光性能的影响,并研究了 Mn⁴⁺ 掺杂浓度对 CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ 发光性能的影响.

1 实验部分

1.1 荧光粉的合成

采用高温固相法合成了一系列 CaY_{2-x}Lu_xAlSiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ ($x = 0, 0.6, 1, 1.4, 2$) 和 CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y=0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008, 0.009, 0.010$) 荧光粉. 采用碳酸钙(分析纯)、氧化钇(99.995%)、氧化镧(99.995%)、氧化铝(99.99%)、二氧化硅(分析纯)和碳酸锰(分析纯)作为反应原料,将所用的原料按计量比准确称量,加入质量分数为 0.7% 的 NH₄Cl(分析纯)作为助熔剂,将称量好的原料在玛瑙研钵中研磨均匀,将研磨后的原料移入刚玉坩埚中,先在 600℃ 预烧 4 h,自然冷却后将原料再次研磨,随后将样品置于高温马弗炉中,在 1450℃ 烧结 4 h,自然冷却后,取出研磨即得所要合成的荧光粉.

1.2 荧光粉的性能表征

采用德国布鲁克 D8 X-射线衍射仪(辐射源为 Cu 靶的 K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)、测试电压和电流为 40 kV 和 40 mA)分析样品的物相组成,扫描角度范围为 10~90°;采用日本 Hitachi F7000 型荧光分光光谱计来测试样品的激发和发射光谱,采用英国 Edinburgh FLS1000 来测定荧光粉的荧光寿命.

2 实验结果与讨论

2.1 CaY_{2-x}Lu_xAl₄SiO₁₂:0.002Mn⁴⁺ 荧光粉的晶体结构分析

采用 X-射线粉末衍射测定了所合成的 CaY_{2-x}Lu_xAl₄SiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ ($x = 0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉的晶体结构,测试结果如图 1 所示,从图 1(a)可以看出,所合成的 CaY₂Al₄SiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ 和 CaLu₂Al₄SiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ 荧光粉的 XRD 衍射峰分别与 Y₃Al₅O₁₂ 标准卡片(JCPDS33-0040)和 Lu₃Al₅O₁₂ 标准卡片(JCPDS18-0761)相吻合,只是衍射峰位置稍稍出现偏移. Y₃Al₅O₁₂ 和 Lu₃Al₅O₁₂ 都是立方晶系的石榴石结构的化合物,说

明 Ca-Si 分别取代 Y-Al 和 Lu-Al 而形成了单一的石榴石结构的相,少量 Mn⁴⁺ 的掺杂不影响 CaY₂Al₄SiO₁₂-CaLu₂Al₄SiO₁₂ 体系的晶体结构. 图 1(b)为合成荧光粉的 XRD 衍射峰 2 θ 在 33~34° 范围内的 XRD 图,从图 1(b)可以看出,随着 Lu 组份 x 逐渐增多,所合成荧光粉的 XRD 衍射峰位置逐渐向 2 θ 变大的方向移动,这是由于被取代的 Y³⁺ ($r = 101.9 \text{ \AA}$, CN=8) 离子半径大于 Lu³⁺ ($r = 97.7 \text{ \AA}$, CN=8) 离子半径导致的.

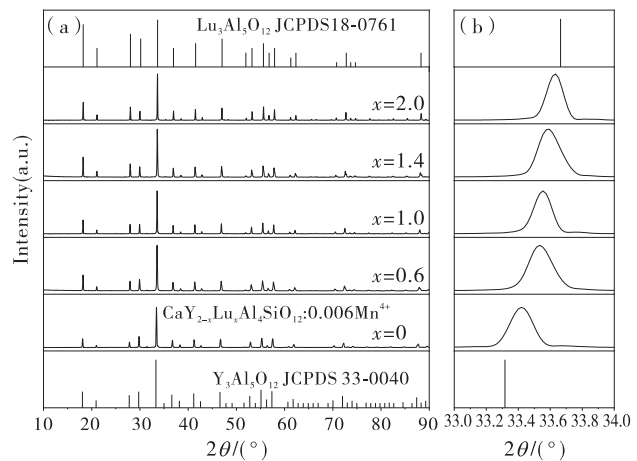


图 1 CaY_{2-x}Lu_xAlSiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ ($x = 0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉的 XRD 图

(a) 2 $\theta = 10 \sim 90^\circ$; (b) 2 $\theta = 33 \sim 34^\circ$

Fig. 1 The XRD patterns of CaY_{2-x}Lu_xAlSiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ ($x = 0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) phosphors

(a) 2 $\theta = 10 \sim 90^\circ$; (b) 2 $\theta = 33 \sim 34^\circ$

2.2 CaY_{2-x}Lu_xAl₄SiO₁₂:0.002Mn⁴⁺ 荧光粉的发光性能

图 2 为 CaY_{2-x}Lu_xAl₄SiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ ($x = 0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉在 674 nm 光监测下的激发光谱图,其中实线为 CaY_{2-x}Lu_xAlSiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ ($x = 0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉的激发光谱图,虚线为高斯拟合后得到的吸收带的图. 从图 2 可以看出,所合成的荧光粉在 250~520 nm 范围有宽的吸收带,通过高斯拟合后得到三个吸收带,吸收带 I、吸收带 II 和吸收带 III. 250~420 nm 处的吸收带是由吸收带 I 和吸收带 II 组成,分别对应 Mn⁴⁺-O²⁻ 电荷迁移吸收带和 Mn⁴⁺ 的 ⁴A₂-⁴T₁ 的跃迁吸收带;吸收带 III 源之于 Mn⁴⁺ 的 ⁴A₂-⁴T₂ 跃迁吸收. 随着 Lu 组份的逐渐增加,吸收带的位置

逐渐蓝移. 由于荧光粉在 250~520 nm 范围有宽的吸收带可以与蓝光芯片和近紫外光芯片相匹配, 所

以 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉是潜在的 LED 用荧光粉.

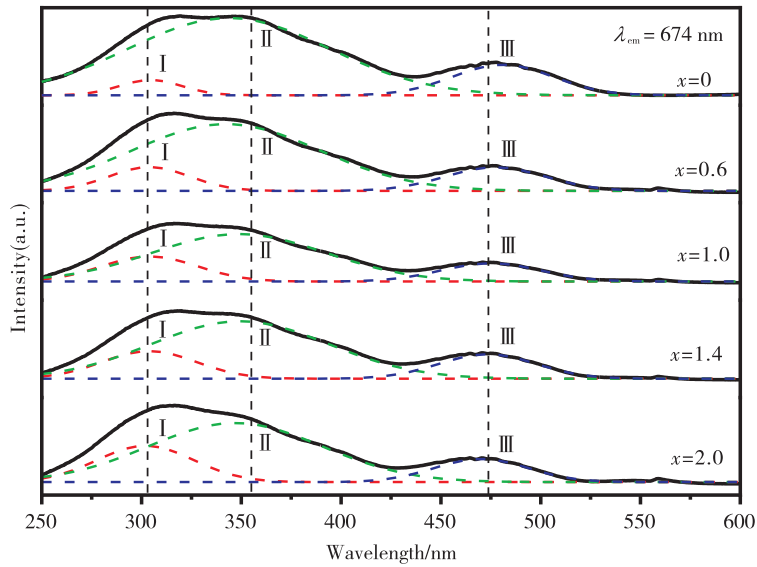


图 2 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉的激发光谱图($\lambda_{\text{em}}=674\text{ nm}$)

Fig. 2 The excitation spectra of $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) phosphors ($\lambda_{\text{em}}=674\text{ nm}$)

图 3 为 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉在 315 nm 波长激发下的归一化后的发射光谱图, 其中插图为 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.4, 2.0$) 荧光粉的发射峰强度与 Lu 组份 x 之间的关系图. 从图 3 可以看出, 所合成的样品在大约 625~650 nm 和 650~690 nm 处出现了两个发射峰, 源之于 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}$ 激发态向 ${}^4\text{A}_2$ 基态的不同振动态的跃迁, 其中位于 650~690 nm 范围的发射峰强度要高于位于 625~650 nm 范围的发射峰强度. 随着 Lu 组份的逐渐增加, 发射峰的位置也逐渐蓝移, 蓝移后的光谱位置会更接近人眼敏感区域. 图 3 中的插图为合成的 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.4, 2.0$) 荧光粉的发射峰强度与 Lu 组份 x 之间的关系图. 从图 3 中插图可以看出, 当 Lu 组份 $x=2$ 时, 荧光粉的发射峰强度最强. 所以 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉相对于其它组份来说更适合于 LED 应用.

2.3 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:y\text{Mn}^{4+}$ ($y=0.002\sim0.010$) 荧光粉的发光性质

为了进一步优化 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:y\text{Mn}^{4+}$ 荧光

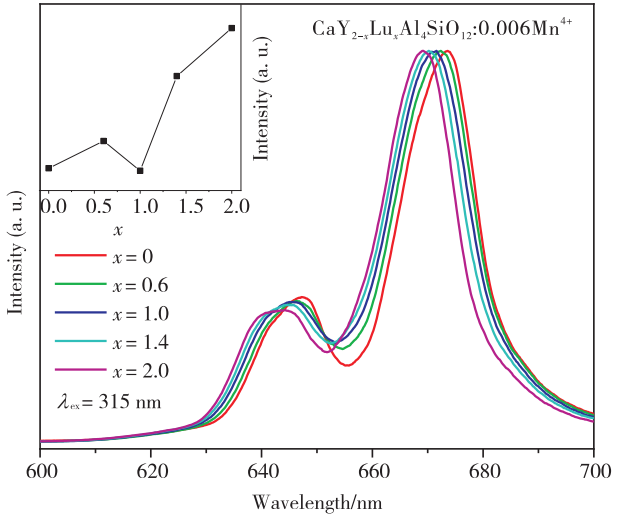


图 3 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉的发射光谱图($\lambda_{\text{ex}}=315\text{ nm}$)

Fig. 3 The emission spectra of $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.006\text{Mn}^{4+}$ ($x=0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) phosphors ($\lambda_{\text{ex}}=315\text{ nm}$)

粉的发光性能, 合成了一系列 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:y\text{Mn}^{4+}$ ($y=0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008, 0.009, 0.010$) 荧光粉, 研究了 Mn^{4+} 掺杂浓度对荧光粉发光性能的影响. 图 4 为所合成

的 CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y = 0.002 \sim 0.010$) 荧光粉在 670 nm 光监测下的激发光谱图. 从图 4 可以看出, 所合成的荧光粉在 250~520 nm 范围有宽的吸收带, 随着 Mn⁴⁺ 掺杂浓度的增大, 荧光粉的吸收峰位置没有明显变化. 当 Mn⁴⁺ 掺杂浓度为 $y = 0.004$ 时, 所合成荧光粉的吸收峰强度最强.

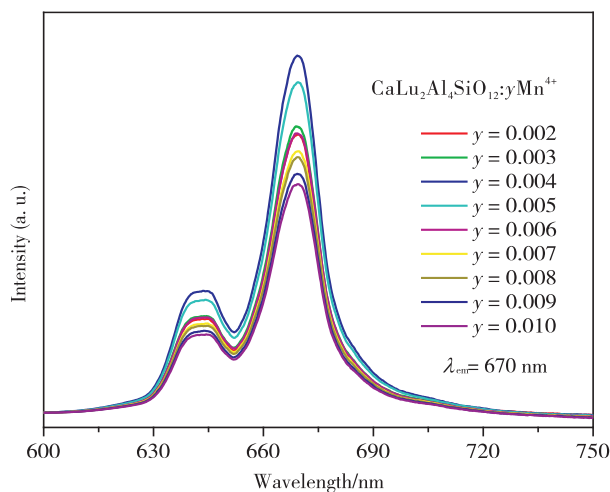


图 4 CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y = 0.002 \sim 0.010$) 荧光粉的激发光谱图 ($\lambda_{em} = 670$ nm)

Fig. 4 The excitation spectra of CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y = 0.002 \sim 0.010$) phosphors ($\lambda_{em} = 670$ nm)

图 5 为 CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y = 0.002 \sim 0.010$) 荧光粉在 315 nm 光激发下的发射光谱图. 从图 5 可以看出: 所合成的荧光粉发射出位于 625~690 nm 的红光, 其中最强发射峰位于 669 nm 处; 随着 Mn⁴⁺ 掺杂浓度的增大, 荧光粉的发射峰形状和位置几乎没有变化, 而荧光粉的发射峰强度呈现出先增大后减小的趋势. 当 Mn⁴⁺ 掺杂浓度为 $y = 0.004$ 时, 所合成荧光粉的发射峰强度最强; 当 Mn⁴⁺ 掺杂浓度为 $y > 0.005$ 时, 所合成荧光粉的发射峰强度随着掺杂浓度的增大而降低, 可能是由于随着激活剂离子浓度升高, 激活剂离子之间的距离逐渐变小, 激活剂之间的相互作用增强, 激活剂之间的能量传递作用增强, 从而降低了其发光强度. 根据 Dexter and Uitert 的能量传递理论, 激活离子之间的能量传递可以通过交换作用和电多极相互作用来进行. 激活离子之间的能量传递形式与激活离子的距离有很大的关系, 只有当激活离子之间的距离小于 5 Å 时, 才有可能发生交换作用.

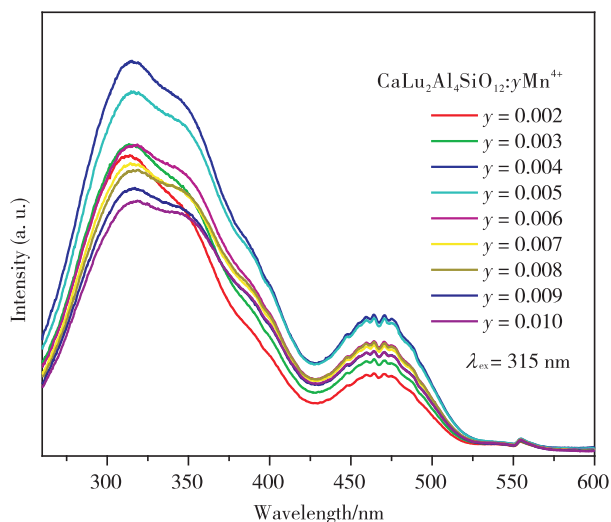


图 5 CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y = 0.002 \sim 0.010$) 荧光粉的发射光谱图 ($\lambda_{ex} = 315$ nm)

Fig. 5 The emission spectra of CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y = 0.002 \sim 0.010$) phosphors ($\lambda_{ex} = 315$ nm)

为了探究 Mn⁴⁺ 离子之间的能量传递方式, 利用 Blass 建立的临界距离计算公式, 来计算 Mn⁴⁺ 离子在 CaLu₂Al₄SiO₁₂ 基质中发生浓度猝灭时的临界距离:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

式(1)中 x_c 为掺杂离子在基质中的临界浓度值, V 为晶胞体积, Z 为单位晶胞中所包含的原子个数. 对于 CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ 而言, 临界浓度值 $x_c = 0.004$, 晶胞体积 $V = 1689.208 \text{ Å}^3$, $Z = 8$, 计算得到 $R_c = 23.26 \text{ Å}$. 计算得到的临界距离 $R_c = 23.26 \text{ Å}$, 远远大于 5 Å. 表明, Mn⁴⁺ 离子浓度增多引起的浓度猝灭并不是因为激活剂离子之间的交换作用, 因此引起激活离子发生浓度猝灭的原因只能是电多极能量传递.

根据 Dexter 理论, 激活离子电多极相互作用可以用下面公式来表示:

$$I/y = K [1 + \beta(y)^{\theta/3}]^{-1}. \quad (2)$$

式 2 中, 在相同激发条件下对于给定的基质结构 K 和 β 是常数, I 为在给定的激活离子浓度所对应的发光强度, y 为激活离子浓度, $\theta = 6, 8$ 和 10 时分别对应于电偶极-电偶极、电偶极-电四极及电四极-电四极相互作用.

CaLu₂Al₄SiO₁₂:yMn⁴⁺ ($y = 0.002 \sim 0.010$) 荧光粉在波长为 315 nm 光激发下的 $\lg(I/y)$ 和 $\lg(y)$

之间的关系图(图 6),拟合得到曲线斜率 $-\theta/3 = -1.16$, θ 接近于 6,说明 Mn^{4+} 离子浓度猝灭是由于电偶极-电偶极相互作用引起的。

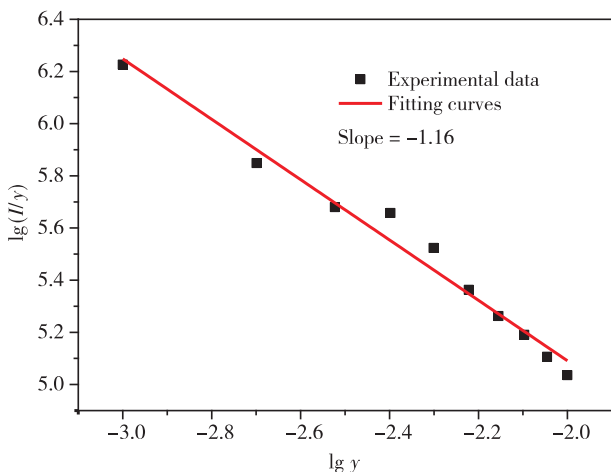


图 6 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{yMn}^{4+}$ ($y=0.002\sim0.010$) 荧光粉的 $\lg(I/y)$ 与 $\lg(y)$ 之间的关系

Fig. 6 The relationship between $\lg(I/y)$ and $\lg(y)$ of $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{yMn}^{4+}$ ($y = 0.002 - 0.010$) phosphors

测定了所合成的 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{yMn}^{4+}$ ($y = 0.002\sim0.010$) 荧光粉的荧光寿命衰减曲线($\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 670 \text{ nm}$)(图 7). 所合成的荧光粉的寿命衰减曲线均符合下面公式:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

式 3 中 $I(t)$ 和 I_0 为时间为 t 和 0 时的发光强度, A 和 B 是常数, t 为时间, τ 为荧光寿命. 不同掺杂浓度的 Mn^{4+} 在 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ 中的荧光寿命均符合单指数衰减方程, 说明 Mn^{4+} 只占据 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ 基质中的一个晶体学格位. 随着 Mn^{4+} 掺杂浓度的逐渐增大, 荧光寿命逐渐减小, 从 $y = 0.002$ 时的 1.21 ms 逐渐减少到 $y = 0.010$ 时 0.97 ms .

3 结 论

采用高温固相法合成了一系列 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:$ 0.006Mn^{4+} ($x=0, 0.6, 1.0, 1.4, 2.0$) 荧光粉, 并研究了其晶体结构和发光性质. 所合成的 $\text{CaY}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:$ 0.006Mn^{4+} 荧光粉为单一的石榴石结构的相, 随着 Lu 浓度的增大 XRD 衍射峰的位置逐

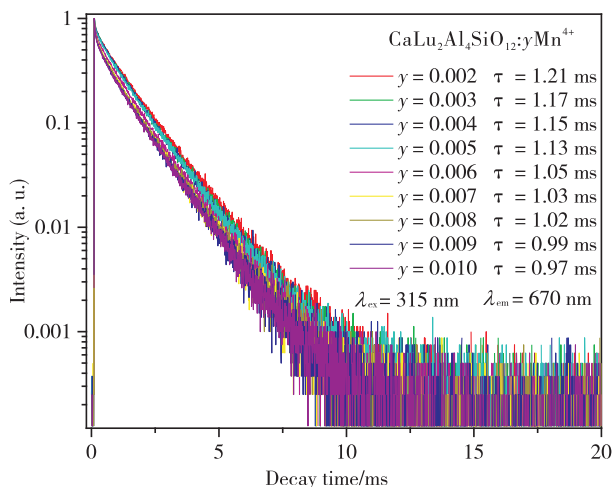


图 7 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{yMn}^{4+}$ ($y=0.002\sim0.010$) 荧光粉的荧光寿命衰减曲线图 ($\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 670 \text{ nm}$)

Fig. 7 The decay curves of $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{yMn}^{4+}$ ($y = 0.002\sim0.010$) phosphors ($\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 670 \text{ nm}$)

渐向右偏移. 荧光粉的激发光谱在 $250\sim520 \text{ nm}$ 范围宽的吸收带, 分别源之于 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移吸收带, Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_2-{}^4\text{T}_1$ 的跃迁吸收带和 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_2-{}^4\text{T}_2$ 跃迁吸收带. 在紫外光的激发下, 荧光粉在 $625\sim690 \text{ nm}$ 范围出现红光发射, 对应于 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ 跃迁. 随着 Lu 组份的增多, 荧光粉的吸收峰和发射峰位置都出现了蓝移, 且当 Lu 组份 $x = 2$ 时, 荧光粉的发射峰强度最强, 发射峰位置更加接近人眼敏感区域. 由于 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的吸收峰位置与蓝光 LED 和近紫外 LED 相匹配, 且其发光位置和发光强度更适合于 LED 应用, 所以 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉是一种潜在的 LED 用红色荧光粉. 为了进一步优化 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的发光性能, Mn^{4+} 在 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ 中的最佳掺杂浓度为 $y = 0.004$, 当 $y > 0.004$ 时出现了浓度猝灭现象, 这是由 Mn^{4+} 的电偶极-电偶极相互作用引起的. Mn^{4+} 在 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ 中的荧光寿命均符合单指数衰减方程, 证明 Mn^{4+} 在 $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ 基质中只占据一个晶体学格位, 且 Mn^{4+} 的荧光寿命随着 Mn^{4+} 掺杂浓度的增大从 $y = 0.002$ 时的 1.21 ms 逐渐减少到 $y = 0.010$ 时 0.97 ms .

参考文献:

- [1] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, et al. Wavelengthtunable and thermally stable Li- α -sialon: Eu²⁺ oxy-nitride phosphors for white light-emitting diodes[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 241103.
- [2] SONG Y, YANG M, HUANG Y, et al. Sr₃Al₂O₅Cl₂: Ce³⁺, Eu²⁺: A potential tunable yellow to white emitting phosphor for ultraviolet light emitting diodes [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94: 091902.
- [3] HE H, FU R, QIAN F, et al. Luminescent properties of Li₂CaSiO₄: Eu²⁺ phosphor[J]. Journal of Materials Science, 2011, 23: 599-604.
- [4] XIE H, LI F, XI H, et al. Luminescent properties of sol-gel processed red-emitting phosphor Eu³⁺, Bi³⁺ co-doped (Ca, Sr)(Mo, W)O₄[J]. Journal of Materials Science, 2014, 26: 23.
- [5] PUST P, SCHMIDT P J, SCHNICK W, et al. A revolution in lighting[J]. Nature Materials, 2015, 14: 454-458.
- [6] BLASSE G, BRILA. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: yellow-emitting Y₃Al₅O₁₂-Ce³⁺[J]. Applied Physics Letters, 1967, 11: 53.
- [7] HAN J Y, LEE G Y, JEON D Y, et al. Near UV-pumped yellow-emitting Eu²⁺-doped Na₃K(Si_{1-x}Al_x)₈O₁₆ phosphor for white-emitting LEDs[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, C22: 8739-8798.
- [8] LV W, ZHAO, Q, JIAO M M, et al. A novel efficient Mn⁴⁺ activated Ca₁₄Al₁₀Zn₆O₃₅ phosphor: application in red-emitting and white LEDs[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53: 11985-11990.
- [9] PARK W B, SINGH S P, YOON C, et al. Eu²⁺ luminescence from different crystallographic sites in a novel red phosphor, Ca₁₅Si₂₀O₁₀N₃₀: Eu²⁺ [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 14068-14075.
- [10] YAMADA S, EMOTO H, IBUKIYAMAM, et al. Properties of SiAlON powder phosphors for white LEDs[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 1355-1358.
- [11] LI Y Q, HIROSAKI N, XIE R J, et al. Yellow-orange-emitting CaAlSiN₃: Ce³⁺ phosphor: structure, photoluminescence, and application in white LEDs[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 20: 6704-6714.
- [12] LI Y Q, VAN STEEN J, VAN KREVEL J, et al. Luminescence properties of red-emitting M₂Si₅N₈: Eu²⁺ (M=Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 417: 273-279.
- [13] UHEDAK, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, et al. Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃:Eu²⁺, for white light-emitting diodes[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9: H22-H25.
- [14] WANG B, LIN H, XU J, et al. CaMg₂Al₁₆O₂₇:Mn⁴⁺-based red phosphor: A potential color converter for high-powered warm W-LED[J]. Materials Interfaces, 2014(6): 22905-22913.

Preparation and luminescence properties of Ca(Y, Lu)₂Al₄SiO₁₂:Mn⁴⁺ phosphors

DING Jianming^{1,2}, NI Haiyong^{2*}, ZHANG Qihong², Nie Huaping¹, LIN Li-tian², JIANG Wei², DING Jianhong²
 1. Institute of Green Metallurgy and Process Intensification, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, 341000, China; 2. Guangdong Province Key Laboratory of Rare Earth Development and Application, Institute of Rare Metals, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China

Abstract: The CaY_{2-x}Lu_xAl₄SiO₁₂:0.006Mn⁴⁺ phosphors were synthesized by high temperature solid state reaction. The influences of the changes of Y/Lu ratio on the crystal structure and luminescence properties of phosphors were investigated. The results indicate that the absorption band and the emission peak blueshifts with the increasing of Lu content. The effect of Mn⁴⁺ concentration on the luminescence properties of CaLu₂Al₄SiO₁₂:Mn⁴⁺ was studied. The concentration quenching occurred at y=0.004. The concentration quenching was due to the dipole-dipole interaction between the Mn⁴⁺ ions. The decay times of Mn⁴⁺ in CaLu₂Al₄SiO₁₂:Mn⁴⁺ phosphors were studied. The results show that the decay times of Mn⁴⁺ was shortened gradually with the increasing of Mn⁴⁺ content.

Key words: Mn⁴⁺; phosphor; luminescence properties; concentration quenching