

文章编号: 1000-7032(2018)07-0948-07

Dy³⁺、Tm³⁺ 共掺杂 Ca₂MgSi₂O₇ 的发光特性

胡莲莲, 艾尔肯·斯地克*, 万 英, 苏晓娜, 王 琇

(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, 新疆 乌鲁木齐 830054)

摘要: 采用高温固相法合成了系列 Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺ 发光材料。对样品进行了 XRD 结构表征, 测量了激发光谱、发射光谱、色温和荧光寿命。研究表明, Ca₂MgSi₂O₇: Tm³⁺ 在 355 nm 激发下显示出蓝色发光, 在 CIE1931 中的色坐标为 $x=0.1659, y=0.0822$, 色纯度为 89%。通过 Dy³⁺ 和 Tm³⁺ 的叠加激发谱带激发, 即在 349, 353, 365 nm 激发下, Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺ 显示出青白、冷白和暖白光, 相关色温值分别为 5 193, 9 672, 4 685 K。300~500 nm 区域间可以有效地激发 Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺, 并在 400~600 nm 之间产生蓝光和黄光复合产生的白光, 表明该体系可用作白光 LED 的发光材料。

关键词: Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺ 荧光粉; 光致发光; 白光 LED; 叠加激发谱带

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183907.0948

Luminescent Properties of Dy³⁺, Tm³⁺ Co-doped Ca₂MgSi₂O₇

HU Lian-lian, AIERKEN Sidike*, WAN Ying, SU Xiao-na, WANG Xiu

(Key Laboratory of Mineral Luminescent Material and Microstructure of Xinjiang,

School of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

* Corresponding Author, E-mail: aierkenjiang@sina.com

Abstract: A series of Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺ luminescent materials were synthesized by high temperature solid phase method. The samples were characterized by XRD structure, and the excitation spectra, emission spectra, color temperature and fluorescence lifetime were measured. The results show that Ca₂MgSi₂O₇: Tm³⁺ exhibits blue luminescence under the excitation of 355 nm. The color coordinate in CIE1931 is $x=0.1659, y=0.0822$, and the color purity is 89%. Excited by the superposition excitation bands of Dy³⁺ and Tm³⁺ (349, 353, 365 nm), Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺ phosphors show bright white, cool white and warm white light, and the correlation color values are 5 193, 9 672, 4 685 K, respectively. In conclusion, Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺ and Tm³⁺ can be effectively excited by 300–500 nm regions and emit white light produced by blue and yellow light combinations between 400–600 nm, shows that the system can be used as a luminescent material for white LED.

Key words: Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺ phosphor; photoluminescence; white light LED; superposition excitation band

1 引 言

近年来,由于稀土离子或过渡元素离子激活

的无机荧光粉具有很好的发光性能,并且能满足 LED 用荧光粉的要求,得到了广泛关注。由于硅酸盐为基质的光转换材料,具有原料来源丰富、工

收稿日期: 2017-12-11; 修订日期: 2018-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(11464045, 11264040); 新疆矿物发光及应用重点实验室招标课题(KWFG1706)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11464045, 11264040); Xinjiang Mineral Luminescence and Application Key Laboratory Bidding Project(KWFG1706)

艺适应性广泛及晶体结构稳定性较高等特点,使之成为荧光粉理想的基质材料,目前已成为白光发光二极管用荧光粉的研究重点之一^[1]。由(Sr, Ba, Ca)₂(Mg, Zn)Si₂O₇组成的碱土硅酸盐是一种物理化学稳定性好的发光体,其阴阳离子大部分以强共价性离子键相结合,从而形成发光性能良好的基质。1998年,多种稀土离子共掺杂的AO-BO-SiO₂(A = Ca, Sr, Ba, B = Mg, Zn)发光材料被首次报道,这种发光材料在很大范围内都具有优越的发光性能,并在多种行业领域都有应用。2006年,陈永虎等^[2]利用同步辐射光源和真空紫外激光(157.6 nm)对新型蓝光发射长余辉材料Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Dy³⁺进行了光谱研究。林莹等^[3]采用溶胶-凝胶法制备了Ca₂MgSi₂O₇: Eu³⁺红色荧光粉,并且研究了pH值、Eu³⁺的掺杂量及助熔剂的种类等对样品发光性能的影响。2008年,夏威等^[4]报道了M₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Dy(M = Ca, Sr)宽激发带发光材料,最长余辉发光时间可达20 h,发光颜色覆盖了从469 nm蓝色发光区到535 nm的黄色发光区,初步研究了体系在白光LED照明方面的应用。马红萍等^[5]采用溶胶凝胶法制备了Ca₂MgSi₂O₇: Ce³⁺, Tb³⁺荧光粉,研究表明荧光粉在331 nm近紫外光的激发下,出现5个主发射峰,分别位于382, 485, 544, 584, 619 nm, 5个谱带叠加从而在单一基质中得到了白光,并且Ce³⁺、Tb³⁺中存在着能量传递, Ce³⁺作为供体将能量传递给受体Tb³⁺, 荧光粉的色坐标为(0.31, 0.37), 接近纯白色点的色坐标(0.33, 0.33)。该荧光粉是一种新型的单一基质白色荧光粉。章少华等^[6]在还原气氛下采用高温固相法合成Ca₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, R³⁺(R = Ce³⁺, Y³⁺)系列荧光粉,研究了Ce³⁺和Y³⁺掺杂对Ca₂MgSi₂O₇: Eu²⁺荧光粉发光性能的影响。翟永清等^[7]用微波辅助凝胶燃烧法合成Ca₂MgSi₂O₇: Eu³⁺红色荧光粉,研究了其发光性能。Zhong等^[8]在2014年用传统高温固相法合成了Ca₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Ce³⁺, Tb³⁺白色荧光粉,并对样品的结构及发光性能进行了研究。Sahu等^[9]采用传统的高温固相反应法在弱还原气氛下合成了长余辉Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Dy³⁺, 并研究了其发光性能。Pandey等^[10]通过高温固相法合成了Ca₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, Dy³⁺, Ce³⁺, 研究了荧光粉的

光谱特性以及CIE色度图。

以Ca₂MgSi₂O₇作为基质,掺杂Dy³⁺、Tm³⁺的发光材料的报道还比较少。本文利用高温固相法合成了系列Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺发光材料,研究了Dy³⁺、Tm³⁺的发光性质,讨论了Dy³⁺、Tm³⁺在基质中的发光机理。然后,利用不同的激发获得白色发光,为白光LED的调控奠定了一定的基础。

2 实验

2.1 材料制备

采用高温固相法制备Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺荧光粉,所用原料为CaCO₃(A. R.)、MgO(A. R.)、SiO₂(A. R.)、Tm₂O₃(99.9%)、Dy₂O₃(99.9%)。按化学计量比称取原料,将称取的原料放在玛瑙研钵内充分研磨均匀。将样品装入刚玉坩埚中;再放入箱式电阻炉中,在1350℃空气气氛下煅烧1.5 h;待样品自然冷却至室温,取出后研磨,即可得到白色的粉末样品。

2.2 表征

采用岛津XRD-6100型粉末衍射仪测量样品的晶体结构,辐射源为Cu靶Kα1射线,最大管电压为60 kV,最大管电流为40 mA,扫描步长为0.02°,扫描速度为5(°)/min,扫描范围为10°~70°。样品的激发-发射光谱及荧光寿命由英国爱丁堡公司的FLS920全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪测量,在测量过程中使用450 W的氙灯(Ushio UXL-500D)作为激发光源。在测试中,根据不同的样品发光测试条件,采用不同的滤光片放置在光栅入口以消除激发光源的杂散光。

3 结果与讨论

3.1 样品的物相分析

图1为样品Ca₂MgSi₂O₇: Dy³⁺, Tm³⁺的XRD图谱。通过与标准卡片(JCPDS No. 83-1815)的对比发现,样品结晶良好,为四方晶系结构,空间群为P-421m,晶格常数为a = b = 0.783 5 nm, c = 0.501 0 nm,晶面间距d = 0.955 nm, α = β = γ = 90°, Z = 2。样品的XRD图谱中没有Dy₂O₃和Tm₂O₃的衍射峰出现,说明实验没有破坏Ca₂MgSi₂O₇的晶体结构,少量的Dy³⁺、Tm³⁺已经成功进入Ca₂MgSi₂O₇基质中,对基质的晶体结构没有太大影响。并且在基质Ca₂MgSi₂O₇中八配位的Ca²⁺离子半径(r_{Ca²⁺} = 0.112 nm)、Dy³⁺离子

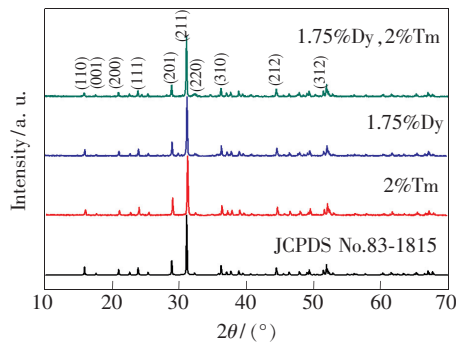


图 1 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

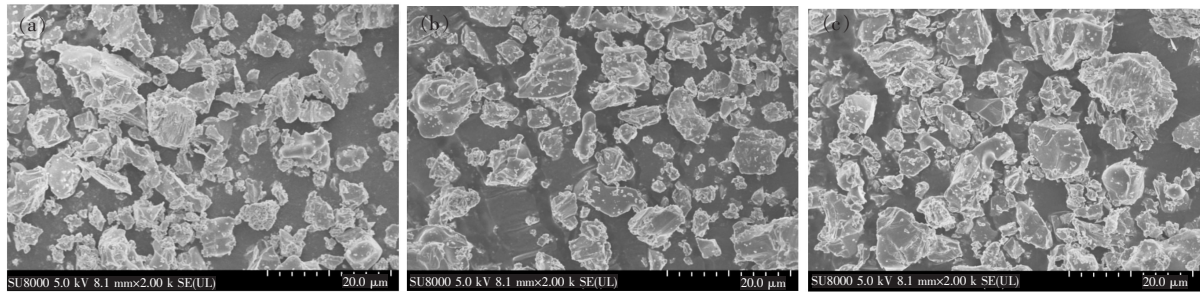


图 2 (a) $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 2\% \text{Tm}^{3+}$ 的 SEM 图; (b) $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}$ 的 SEM 图; (c) $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ 的 SEM 图。

Fig. 2 (a) SEM image of orthorhombic $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 2\% \text{Tm}^{3+}$ phosphor. (b) SEM image of orthorhombic $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}$ phosphor. (c) SEM image of orthorhombic $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ phosphor.

3.3 样品的光谱特性

图 3 是 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 2\% \text{Tm}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱,以 451 nm 波长监测的激发光谱,在 355 nm 处的激发峰归属于 Tm^{3+} 离子 4f 结构内部的 $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$ 跃迁,与以前的文章所报道的 $\text{CaZrO}_3:\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ 的结论相同。从图 3(右侧)中观察到属于 Tm^{3+} 的发射峰是一个窄带峰,该发射峰位于 451 nm 处,归属于 Tm^{3+} 离子的 f-f 跃迁当中的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁。在纳米晶 $\text{ZrO}_2:\text{Tm}^{3+}$ 的研究中,

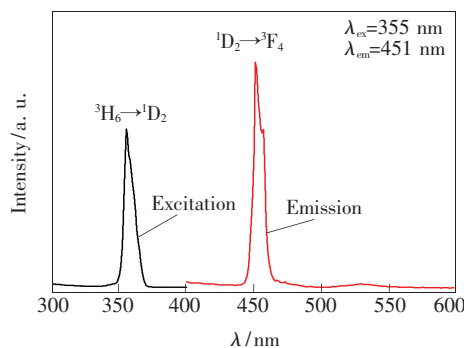


图 3 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 2\% \text{Tm}^{3+}$ 的激发和发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 2\% \text{Tm}^{3+}$

半径($r_{\text{Dy}^{2+}} = 0.1027 \text{ nm}$)、 Tm^{3+} 的离子半径($r_{\text{Tm}^{3+}} = 0.0994 \text{ nm}$)大致相当,而四配位的 Mg^{2+} 离子半径($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.056 \text{ nm}$)与 Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 离子半径相比较小,因此,预计少量的 Dy^{3+} 、 Tm^{3+} 将占据八配位 Ca^{2+} 的格位^[11-12]。

3.2 样品的形貌分析

图 2 为高温固相法合成的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 2\% \text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ 的形貌图。通过图片可以看出合成后的样品颗粒形状不规则且有团聚现象。

发现了位于 359 nm(受激粒子直接激发到 $^1\text{D}_2$) 的发射峰,本文各样品中只有属于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁^[15],这一结果与刘丽艳等对 Tm^{3+} 单掺杂 ZnB_4O_7 磷光体^[16] 的研究一致。

图 4(左)是监测波长为 573 nm 的激发光谱,该激发光谱是由一系列从基态 $^6\text{H}_{15/2}$ 到 4f^9 电子组态的激发跃迁谱线组成的 Dy^{3+} 的特征激发峰,来源于 Dy^{3+} 的 323 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{K}_{15/2}$)、337 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$)、349 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{15/2}, ^6\text{P}_{7/2}$)、365 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$)、379 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2, 5/2}$)、386 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{K}_{17/2}, ^4\text{M}_{19/2, 21/2}, ^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{F}_{7/2}$) 能级跃迁。其结果与文献[17-18]的测试结果一致。图 4(右侧)为样品的发射光谱,在 349 nm 的紫外光激发下,得到 Dy^{3+} 掺杂镁方柱石 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的发射光谱,该发射光谱由两组发射带组成属于 Dy^{3+} 离子 4f-4f 跃迁的特征发射。573 nm 处的发射峰位于黄光区域,479,490 nm 的发射带位于蓝光区域,分别归属于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁。479,490 nm 这两个发射峰的产生可能是由于 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的晶体场能级分裂造成的。其中,

蓝光发射峰 479, 490 nm 的⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}跃迁为磁偶极跃迁,对 Dy³⁺ 周围晶体场环境不敏感;另一个黄光发射峰 573 nm 的⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}跃迁为电偶极跃迁,ΔJ=2,属于超灵敏跃迁,容易受到周围晶体场的环境影响。这一实验与文献[19]中 Dy³⁺ 在可见光区呈现出两种发射,它们均从⁴F_{9/2}能级开始,即⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}(470~500 nm)、⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}(570~600 nm)结果一致。当 Dy³⁺ 位于反演中心时,蓝光发射占主导地位;Dy³⁺ 位于非反演中心时,黄光发射更强。由发射光谱得知,573 nm 处的黄光发射比较强,说明 Dy³⁺ 离子在 Ca₂MgSi₂O₇ 晶体中占据非反演对称中心格位。这一结果与杨志平等在研究 Ba₃La_{2-x}(PO₄)₃:x Dy³⁺ 荧光粉中得到位于 575 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}) 的黄光发射强于 482 nm (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}) 的蓝光发射,表明在 Ba₃La₂(PO₄)₃ 基质中 Dy³⁺ 离子占据非反演对称中心格位^[20]的结论一致。

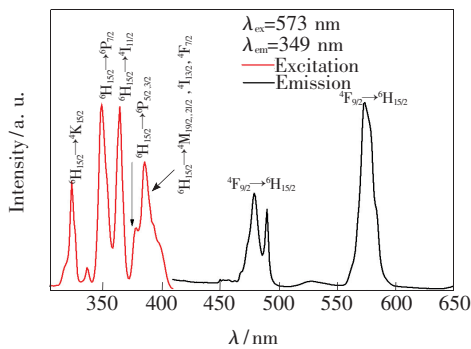


图 4 Ca₂MgSi₂O₇: 1.75% Dy³⁺ 的激发和发射光谱
Fig. 4 Excitation and emission spectra of Ca₂MgSi₂O₇: 1.75% Dy³⁺

在 CIE1931 色坐标图中, Tm³⁺ 的为 x = 0.166, y = 0.082 (图 5 所示 a 位置), Dy³⁺ 的为 x = 0.367 8, y = 0.404 9 (图 5 所示 b 位置)。对比发现 Tm³⁺ 的色坐标 (x = 0.166, y = 0.082) 与 EBU (European Broadcasting Union) (x = 0.157, y = 0.030) 和 NTSC (National Television System Committee) (x = 0.14, y = 0.08) 的蓝色发光色坐标相接近^[21]。用该方程计算色纯度 (R)^[22]:

$$R = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\% \quad (1)$$

其中 x_s、y_s 是样品色坐标, x_i、y_i 是标准白光的色坐标, x_d、y_d 是主波长的色坐标。由此计算出色纯度为 89%, 色纯度主要是由 Tm³⁺ 的蓝色发射波

长¹D₂→³F₄ 所影响。

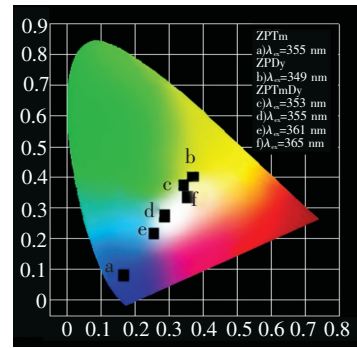


图 5 Ca₂MgSi₂O₇: Tm³⁺, Dy³⁺ 的 CIE1931 色度坐标图
Fig. 5 CIE1931 chromaticity graph of Ca₂MgSi₂O₇: Tm³⁺, Dy³⁺

图 6 为 Ca₂MgSi₂O₇: 1.75% Dy³⁺, 2% Tm³⁺ 的激发光谱,用 Dy³⁺ 的⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} (λ_{em} = 573 nm) 和 Tm³⁺ 的¹D₂→³F₄ (λ_{em} = 451 nm) 的波长监测。激发光谱在 Dy³⁺ 的发射 (573 nm) 监测下显现出 Dy³⁺ 的特征激发谱带在 324, 337, 349, 365, 379, 386, 426, 453, 477 nm 处, 相关的跃迁是从⁶H_{15/2} 分别到⁴K_{15/2}、⁴I_{9/2}、(⁴M_{15/2}, ⁶P_{7/2})、⁴I_{11/2}、⁶P_{3/2, 5/2}、(⁴K_{17/2}, ⁴M_{19/2, 21/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴F_{7/2})、⁴G_{11/2}、⁴I_{15/2}、⁴F_{9/2}。另一边,用 Tm³⁺ 的发射 (451 nm) 去监测,显示出与图 3 相同的激发带在 355 nm 处,属于 Tm³⁺ 的³H₆→¹D₂ 的跃迁。通过比较 Dy³⁺ 和 Tm³⁺ 的激发谱带,我们可以注意到激发在 340~370 nm 区域有交叠,因此我们通过不同激发来调节 Dy³⁺ 和 Tm³⁺ 的共同发射^[23-24]。

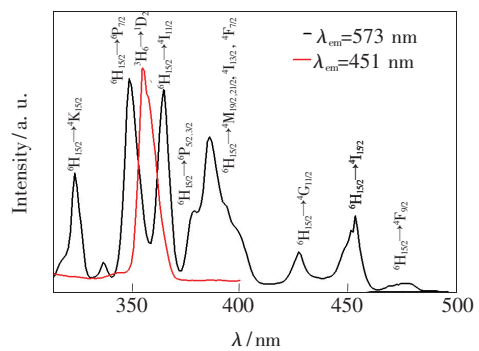


图 6 Ca₂MgSi₂O₇: 1.75% Dy³⁺, 2% Tm³⁺ 的激发光谱
Fig. 6 Excitation spectra of Ca₂MgSi₂O₇: 1.75% Dy³⁺, 2% Tm³⁺

图 7 是用不同波长激发下的发射光谱,该发射光谱由 3 个发射带构成,分别位于 440~460 nm、460~500 nm、550~600 nm 处。根据上述对 Dy³⁺ 和 Tm³⁺ 两个离子的分析结果,这 3 个发射带

可归结为 Tm^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 和 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 的发射。它们可以混合成白光。这 3 个发射带的强度随激发波长的变化而变化。当激发波长为 349 nm 时,样品的发射光谱的主峰为 573 nm,是典型的 Dy^{3+} 离子黄光发射的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁,除了黄光发射还有属于 Dy^{3+} 离子蓝光发射的 (479, 490 nm) $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和 (450 nm) $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁。在由 Tm^{3+} 激发光谱和 Dy^{3+} 激发光谱交叠的 353 nm 波长激发下,样品的发射光谱中包含了 Dy^{3+} 离子 573 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$) 处半高宽为 9.7 nm 的黄光发射和 Tm^{3+} 离子 451 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$) 处半高宽为 12.6 nm 的蓝光发射以及由 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 组成的蓝色发射带。从图中可看出,属于 Tm^{3+} (451 nm) 的蓝光与 Dy^{3+} (573 nm) 的黄光发射强度与半高宽相差不多,但由于在 460 ~ 500 nm 处的蓝光发射是一个相对较宽的发射,所以导致发光可能为冷白光。在 355 nm 的激发下,样品的发射光谱的主峰为 451 nm,是 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 蓝光发射,同时 Dy^{3+} 离子蓝光发射的 (479, 490 nm) $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 和黄光发射的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 也存在,但是相对强度较低。在激发波长为 361 nm 时,从图中可以看出,相比于 355 nm 的激发波长的发射光谱,样品在 600 ~ 650 nm 波段有荧光发射,该发射对应于 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ 跃迁。同时在 365 nm 的激发下,观察到 Dy^{3+} 的本征发射峰更为明显,同时发现较弱的 Tm^{3+} 的发射峰。

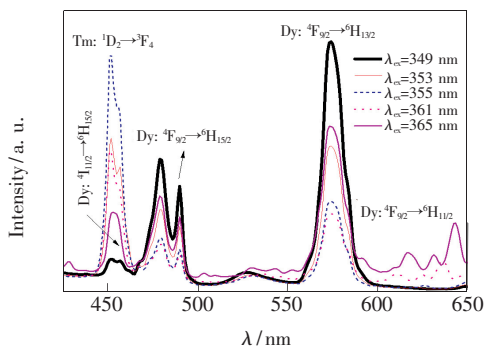


图 7 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ 的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$

以上分析表明,利用不同的激发波长改变样品发射光谱中黄光和蓝光发射强度的比值,从而达到调整样品的发光颜色的目的。将样品在不同激发波长下的色坐标分别用黑色正方形标注在

CIE 色坐标图中,序号为 c、d、e 分别代表了 353, 361, 365 nm 激发下的色坐标。

表 1 不同波长激发下的 CIE 图

Tab. 1 CIE diagram under different wavelength excitation

excitation wavelength/nm	Proportion(x, y)
349	(0.341 1, 0.375 8)
353	(0.285 7, 0.280 7)
355	0.252 3, 0.220 0)
361	(0.295 4, 0.268 5)
365	(0.351 9, 0.339 4)

如表 1 所示,在 Tm^{3+} 、 Dy^{3+} 掺杂浓度不变的前提下,在不同波长的激发下,荧光粉的颜色可以从蓝光区到白光区移动。在 349, 353, 361, 365 nm 下获得的发射可以通过下列方程计算相关色温值 (Correlated color temperature, CCT) [17]:

$$T_{\text{CCT}} = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514.3, \quad (2)$$

其中 $n = (x - 0.3320)/(y - 0.1858)$, 计算出与之对应的色温值分别为 5 193 K (暖白光), 9 672 K (冷白光), 6 384 K (冷白光), 4 685 K (暖白光)。

3.4 Dy、Tm 能量传递分析

图 8 是 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 1.75\% \text{Dy}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ 中 Dy^{3+} 的 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁 (573 nm) 的衰减曲线。 Dy^{3+} 离子荧光寿命曲线可以用衰减函数拟合得到平均寿命:

$$\bar{\tau} = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)}, \quad (3)$$

其中 τ_1 和 τ_2 是长寿命和短寿命, A_1 和 A_2 是拟合参数。单掺 Dy^{3+} 样品的寿命为 0.867 ms, 而共掺时, 样品的寿命为 0.851 ms。明显发现荧光寿命随 Tm^{3+} 掺入而减少, 该现象证明了样品发光过程中 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 之间存在能量传递。稀土离子间能量传递机理可能为辐射再吸收、共振传递。 Dy^{3+} 离子发射在 400 ~ 650 nm 之间, 不能与 Tm^{3+} 离子的激发光谱重叠, 因此不会发生辐射再吸收 [25]。这一机理可以由 Blasse 给出的下述方程计算出能量传递的临界距离:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

其中 V 是晶胞体积, X_c 是激活剂离子的临界浓度, N 为晶胞中激活剂离子可占的晶格配位数。在 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 中 $V = 0.30112 \text{ nm}^3$, $X_c = 0.02$, $N = 8$, 根据式 (4) 获得的临界距离 $R_c = 1.532 \text{ nm}$ 。

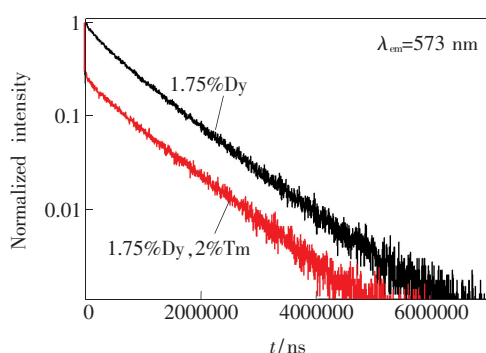


图 8 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 的荧光寿命衰减曲线

Fig.8 Decay curve of fluorescence lifetime of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+},\text{Tm}^{3+}$

$R_c = 1.532 \text{ nm}$ 远大于 0.5 nm , 可以排除很短距离的交换作用, 因此 $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 能量传递机理为多

极子相互作用的共振传递^[25-27]。

4 结 论

采用高温固相法合成系列 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉。 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:2\%\text{Tm}^{3+}$ 在 355 nm 激发下呈现出蓝光发射, 色纯度为 89% , 色坐标为 $x = 0.1659, y = 0.082$ 。 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:1.75\%\text{Dy}^{3+}$ 在 349 nm 激发下, 发射峰 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (573 nm) 占主导地位, 属于超灵敏跃迁, 呈现出黄白光, 色坐标为 $x = 0.3678, y = 0.4049$ 。 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:1.75\%\text{Dy}^{3+},2\%\text{Tm}^{3+}$ 在 $349, 353, 355, 361, 365 \text{ nm}$ 激发下呈现出不同的发射, 可以得到暖白光和冷白光。

参 考 文 献:

- [1] 潘政薇, 何洪, 宋秀峰, 等. LED用稀土 Eu 掺杂硅酸盐基荧光粉的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(9): 1590-1596.
PAN Z W, HE H, SONG X F, *et al.*. Research progress of rare earth Eu doped silicate based phosphors for LED [J]. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2009, 37(9):1590-1596. (in Chinese)
- [2] 陈永虎, 施朝淑. 长余辉材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu},\text{Dy}$ 中稀土离子的发光特性 [J]. 发光学报, 2006, 27(1):41-46.
CHEN Y H, SHI Z S. Long persistence material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ emission characteristics of rare earth ions in Eu and Dy [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(1):41-46. (in Chinese)
- [3] 林莹, 高绍康, 王桂美. 新型荧光粉 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及发光特性的研究 [C]. 中国化学会学术年会, 长春, 2006.
LIN Y, GAO S K, WANG G M. Preparation and luminescent properties of new phosphor $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ [C]. *Annual Meeting of Chinese Chemical Society, Changchun*, 2006. (in Chinese)
- [4] 夏威, 雷明凯, 罗昔贤, 等. 宽激发带稀土激活碱土金属硅酸盐发光材料特性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1):41-46.
XIA W, LEI M K, LUO X X, *et al.*. Study on characteristics of rare earth activated alkaline earth metal silicate luminescent materials [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2008, 28(1):41-46. (in Chinese)
- [5] 马红萍. 溶胶-凝胶法制备的 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce},\text{Tb}$ 荧光粉的光学特性 [J]. 光学学报, 2009, 29(2):432-437.
MA H P. Optical properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce},\text{Tb}$ phosphors prepared by a sol-gel method [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2009, 29(2):432-437. (in Chinese)
- [6] 章少华, 胡江峰, 王建军, 等. Ce^{3+} 和 Y^{3+} 掺杂对 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响 [J]. 材料导报, 2010, 24(6):8-10.
ZHANG S H, HU J F, WANG J J, *et al.*. Effects of Ce^{3+} and Y^{3+} doping on luminescence properties of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphors [J]. *Mater. Rev.*, 2010, 24(6):8-10. (in Chinese)
- [7] 翟永清, 王莉莉, 马健, 等. 微波辅助凝胶燃烧法合成红色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 及性质研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(1):78-83.
ZHAI Y Q, WANG L L, MA J, *et al.*. Synthesis of red phosphor $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ by microwave assisted gel combustion method and its properties [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2013, 42(1):78-83. (in Chinese)
- [8] ZHANG X Q, DONG L M, TANG X C, *et al.*. Preparation and luminescent properties of single white $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ phosphor for WLED [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2014, 989-994:395-398.
- [9] SAHU I P, BISEN D P, BRAHME N, *et al.*. Enhancement of the photoluminescence and long afterglow properties of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ phosphor by Dy^{3+} co-doping [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 2015, 42(3):1823-1843.
- [10] PANDEY D, BRAHME N, SHARMA R, *et al.*. Synthesis photoluminescence study of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce},\text{Dy},\text{Eu}$ micro

- phosphor [J]. *Adv. Phys. Lett.*, 2016, 3(2):18-23.
- [11] KANG F W, HAN J, PENG M Y. Verifying the “controversial” available sites *via* typical Bi^{3+} luminescent feature: exemplarily based on the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ phosphor [J]. *Appl. Chem.*, 2016, 12:1421-1427.
- [12] SAHU I P, BIEN D P, BRAHME N, *et al.* Luminescence studies of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor prepared by solid state reaction method [J]. *Int. J. Lumin. Appl.*, 2015, 5(4):414-422.
- [13] ZHANG H, FU X, NIU S, *et al.* Blue luminescence of nanocrystalline $\text{CaZrO}_3:\text{Tm}$ phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(8):1348-1352.
- [14] 宋峰, 苏静, 谭浩, 等. 钨酸铈钠晶体中 Tm^{3+} 的光谱特性 [J]. *物理学报*, 2004, 53(10):3591-3595.
SONG F, SU J, TAN H, *et al.* Spectral characteristics of Tm^{3+} in yttrium tungstate crystal [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2004, 53(10):3591-3595. (in Chinese)
- [15] 刘金霞, 吕树臣. 纳米晶 $\text{ZrO}_2:\text{Tm}^{3+}$ 制备与发光性质研究 [J]. *人工晶体学报*, 2006, 35(5):1129-1132.
LUI J X, LU S C. Study on preparation and luminescence properties of nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Tm}^{3+}$ [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2006, 35(5):1129-1132. (in Chinese)
- [16] 刘丽艳, 孙一丹, 于湛, 等. 稀土 $\text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 单掺杂的 ZnB_4O_7 磷光体的热释光 [J]. *应用化学*, 2014, 31(7):835-840.
LIU L Y, SUN Y D, YU Z, *et al.* Thermoluminescence of rare earth Dy^{3+} and Tm^{3+} single doped ZnB_4O_7 phosphors [J]. *Appl. Chem.*, 2014, 31(7):835-840. (in Chinese)
- [17] CALDIÑO U, LIRA A, MEZA-ROCHA A N, *et al.* White light generation in Dy^{3+} and $\text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ doped zinc-sodium-aluminosilicate glasses [J]. *J. Lumin.*, 2015, 167:327-332.
- [18] LAKSHMINARAYANA G, YANG H, QIU J. White light emission from $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, co-doped oxyfluoride germanate glasses under UV light excitation [J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, 182(4):669-676.
- [19] 孙家跃, 社海燕, 胡文祥. 固体发光材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
SUN J Y, DU H Y, HU W X. *Solid Luminescent Material* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [20] 杨志平, 刘鹏飞, 宋延春, 等. 白光 LED 用 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的制备与发光性能 [J]. *发光学报*, 2013, 34(1):35-39.
YANG Z P, LIU P F, CONG Y C, *et al.* The preparation and luminescence properties of $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor powder were used in white LED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(1):35-39. (in Chinese)
- [21] HAN B, ZHANG J, LI P J, *et al.* $\text{KBaBP}_2\text{O}_8:\text{Tm}^{3+}$ a novel blue-emitting phosphor with high color purity [J]. *Jetp Lett.*, 2014, 99(10):561-564.
- [22] FERHI M, HORCHANI-NAIFER K, FÉRID M. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of the monophosphate $\text{LaPO}_4:\text{Eu}(5\%)$ [J]. *J. Lumin.*, 2008, 128(11):1777-1782.
- [23] HE H, FU R, SONG X, *et al.* Observation of fluorescence and phosphorescence in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(3):J69-J73.
- [24] 赵谡玲, 侯延冰, 徐征. 不同波长激发下 $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 的发光 [J]. *发光学报*, 2006, 27(2):191-195.
ZHAO J L, HOU Y B, XU Z. Luminescence of $\text{YLiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+} excited by different wavelengths [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2006, 27(2):191-195. (in Chinese)
- [25] 王齐祖, 田军, 杨晓鸿, 等. $\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ 激活的 LaBO_3 的发光和能量传递 [J]. *发光学报*, 1995, 16(1):57-62.
WANG Q J, TIAN J, YANG X H, *et al.* Luminescence and energy transfer of the activated [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1995, 16(1):57-62. (in Chinese)
- [26] MEZA-ROCHA A N, SPEGHINI A, LOZADA-MORALES R, *et al.* Blue and white light emission in Tm^{3+} , and $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, doped zinc phosphate glasses upon UV light excitation [J]. *Opt. Mater.*, 2016, 58:183-187.
- [27] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994:95.



胡莲莲 (1992 -), 女, 河南沈丘县人, 硕士研究生, 2014 年于新疆师范大学获得学士学位, 主要从事固体发光方面的研究。
E-mail: 694215892@qq.com



艾尔肯·斯地克 (1964 -), 男, 新疆阿克陶人, 教授, 硕士研究生导师, 2003 年于日本冈山大学获得博士学位, 主要从事固体发光方面的研究。
E-mail: 2380721490@qq.com