

文章编号: 1000-7032(2018)09-1200-07

Mn²⁺ 离子掺杂的 NaTaOGeO₄:Tb³⁺ 的发光性能

于潘龙, 田莲花*

(延边大学理学院 物理系, 吉林 延吉 133002)

摘要: 采用高温固相法制备了颜色可调的 NaTaOGeO₄:Tb³⁺, Mn²⁺ 荧光粉, 并研究了其发光特性以及能量传递机理。在 244 nm 激发下, NaTaOGeO₄:Tb³⁺ 的发射光谱的发射峰分别位于 380, 413, 436, 492, 544 nm, 分别属于 Tb³⁺ 的 ⁵D₃→⁷F_J 和 ⁵D₄→⁷F_J (J=6, 5, 4) 能级跃迁, 为蓝光和绿光发射。在 280 nm 波长激发下, 在 492 nm 和 544 nm 处有较强的发射峰, 分别属于 Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₅ 能级跃迁, 为绿光发射。在 248 nm 波长激发下, NaTaOGeO₄:Mn²⁺ 的发射光谱由位于 576 nm 处的宽带组成, 属于 Mn²⁺ 的 ⁴T₁→⁶A₁ 能级跃迁。当在 NaTaOGeO₄:Tb³⁺ 荧光粉中共掺杂 Mn²⁺ 时, 可以同时观察到 Mn²⁺ 和 Tb³⁺ 的发射峰, 通过改变浓度掺杂比, 可以得到颜色可调控的荧光粉。

关键词: 稀土离子; 过渡金属; 荧光粉; 颜色可调; 发光特性

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183909.1200

Photoluminescence Properties and Color Tunable of NaTaOGeO₄:Tb³⁺ Co-doped with Mn²⁺ Ion

YU Pan-long, TIAN Lian-hua*

(Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

* Corresponding Author, E-mail: lhtian@ybu.edu.cn

Abstract: The photoluminescence properties and energy transfer mechanism of a color tunable phosphor NaTaOGeO₄:Tb³⁺, Mn²⁺ were investigated in this paper. NaTaOGeO₄:Tb³⁺, Mn²⁺ powder was synthesized successfully by solid state reaction method. The phase purity was checked using X-ray powder diffractometry (XRD). The excitation and emission spectra were recorded to elucidate the photoluminescence properties of NaTaOGeO₄:Tb³⁺, Mn²⁺. Furthermore, the fluorescence lifetime measurements were performed. The emission spectrum of NaTaOGeO₄:Tb³⁺ excited by 244 nm shows blue emissions at 380, 413, 436, 492, 544 nm, which are attributed to ⁵D₃→⁷F_J and ⁵D₄→⁷F_J (J = 6, 5, 4) transition of Tb³⁺, respectively. The emission spectrum of NaTaOGeO₄:Tb³⁺ excited by 277 nm shows green emissions at 492 nm and 544 nm, which are attributed to ⁵D₄→⁷F₆ and ⁵D₄→⁷F₅ transition of Tb³⁺. The emission spectrum of NaTaOGeO₄:Mn²⁺ shows orange-red emissions at 576 nm, owing to ⁴T₁→⁶A₁ transition of Mn²⁺. With varying the ratio of the concentration of Mn²⁺ and Tb³⁺, a color tunable phosphor NaTaOGeO₄:Tb³⁺, Mn²⁺ can be obtained.

Key words: rare earth ions; transition metal; phosphors; color tunable; luminescence

1 引言

锆酸盐作为一种新型荧光基质材料,因其合成温度较低、热稳定性好以及优良的电导率被广泛地应用于LED照明领域^[1-2]。锆酸盐作为发光基质与发光中心相互作用的能量较低,发射中心吸收的激发能量效率很高,这有利于提高锆酸盐发光材料的发光效率^[3]。稀土离子在等离子体显示、白光LED等领域有着广泛地应用,而 Tb^{3+} 作为稀土离子以其发光强度高、发光性能稳定等特性在无机固体荧光粉领域中得到了大量的开发和应用, Tb^{3+} 在紫外激发下可以发出蓝光和绿光,其发光通常属于 $4f-4f$ 禁戒跃迁以及 $4f^8-4f^75d^1$ 能级跃迁^[4-6]。近年来,过渡金属离子的发光材料被广泛地应用于照明、全息显示、数据存储等方面^[7]。 Mn^{2+} 特殊的 $d-d$ 能级跃迁导致 Mn^{2+} 掺杂的荧光材料容易被基质的晶体场和掺杂剂的电荷状态所影响,使 Mn^{2+} 作为激活剂的荧光材料的荧光光谱通常表现出宽带发射,发出的光可从 500 nm 的绿光(弱晶体场)延伸到 750 nm 的红光(强晶体场)^[8-11]。

本文在 $NaTaOGeO_4$ 基质中掺杂 Tb^{3+} 离子,在 244 nm 激发下得到蓝光和绿光发射,在 277 nm 激发下得到绿光发射。由于晶体结构中同时存在八面体 TaO_6 (强晶体场)和四面体 GeO_4 (弱晶体场)两种结构,因此 $NaTaOGeO_4$ 作为基质同时也可能是一个合适的以 Mn^{2+} 为发光中心的发光材料选择。我们在 $NaTaOGeO_4$ 基质中掺杂 Mn^{2+} 离子,在 248 nm 激发下可发出橙光,这是由于 $NaTaOGeO_4$ 特殊的晶体环境导致。我们在 $NaTaOGeO_4:Tb^{3+}$ 中共掺杂 Mn^{2+} 离子,得到了颜色可控的 $NaTaOGeO_4:Tb^{3+},Mn^{2+}$ 荧光粉体系,并研究了其发光机理,在发光显示等领域存在潜在的开发价值。

2 实验

本文采用高温固相法制备了 $NaTaOGeO_4:Tb^{3+},Mn^{2+}$ 荧光材料。样品以 Na_2CO_3 (A. R. 99.99%)、 Ta_2O_5 (A. R. 99.99%)、 GeO_2 (A. R. 99.99%)、 $MnCO_3$ (A. R. 99.95%) 和 Tb_2O_3 (A. R. 99.9%) 为原材料,按化学计量比准确称量并充分研磨后装入坩埚,在高温煅烧炉中以 1 200 °C 加热 2 h 后

冷却至室温。

采用 D/max 2200VPC 型号 X 射线衍射仪分析物相,所用的阳极金属为 Cu 靶,其 X 射线的波长为 0.154 056 nm。激发光谱和发射光谱采用日立 F-7000 荧光光谱仪测定,监测电压为 450 W,监测光源为 Xe 灯。荧光衰减寿命采用 FLS-920 荧光光谱仪测定。样品变温光谱采用 FLS-980 荧光光谱仪测定。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

$NaTaOGeO_4$ 属于单斜晶系晶体,其晶格常数 $a = 0.6838$ nm, $b = 0.8907$ nm, $c = 0.7398$ nm。晶格内同时存在 TaO_6 八面体和 GeO_4 四面体结构,每个 Na^+ 与 7 个 O^{2-} 原子相连。 Tb^{3+} 离子在 7 配位中的半径为 0.098 nm,因此在该体系中, Tb^{3+} 离子替换的是 Na^+ 离子(0.112 nm)的格位。 Mn^{2+} 在八面体结构(强晶体场)中,常常展现出红光发射;在四面体结构(弱晶体场)中,常常展现出绿光发射。但在 $NaTaOGeO_4$ 基质中,Ta 离子在六配位中的半径为 0.064 nm,Ge 离子在四配位中的半径为 0.039 nm,均小于 Mn^{2+} 离子的离子半径,由于 Mn^{2+} 在七配位中的半径(0.083 nm)和 Na^+ 半径(0.112 nm)相似,因此我们初步判断 Mn^{2+} 替换 Na^+ 的格位。我们通过实验证明,当 Mn^{2+} 的掺杂摩尔分数达到 5% 时, $NaTa_{0.95}OGeO_4:0.05Mn^{2+}$ 和 $NaTaOGe_{0.95}O_4:0.05Mn^{2+}$ 荧光粉粉末变黑,发光强度远远低于替换 Na^+ 离子时

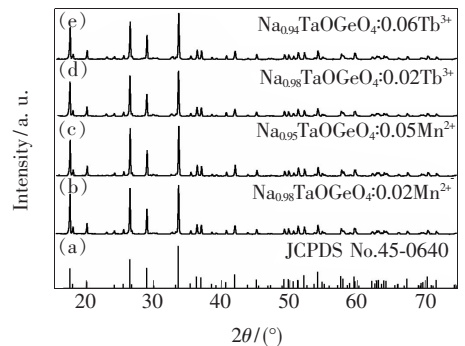


图1 标准的 JCPDS 卡片 No. 45-0640 (a) 以及 $NaTaOGeO_4:xMn^{2+}$ ($x = 0.02, 0.05$) (b, c)、 $NaTaOGeO_4:xTb^{3+}$ ($x = 0.02, 0.06$) (d, e) 的 X 射线衍射图谱。

Fig. 1 XRD patterns of $NaTaOGeO_4$ (JCPDS Card No. 45-0640) (a), $NaTaOGeO_4:xMn^{2+}$ ($x = 0.02, 0.05$) (b, c), and $NaTaOGeO_4:xTb^{3+}$ ($x = 0.02, 0.06$) (d, e), respectively.

$\text{Na}_{0.95}\text{TaOGeO}_4:0.05\text{Mn}^{2+}$ 的发光强度。因此,我们认为在 NaTaOGeO_4 基质中, Mn^{2+} 替换的是 Na^+ 的格位。由于 Na^+ 价态比 Mn^{2+} 价态小,因此, Mn^{2+} 为了占据 Na^+ 的格位会俘获晶格间隙的 O^{2-} 来形成电子对^[8]。

图 1 为 NaTaOGeO_4 标准 JCPDS 卡片与 $\text{NaTaOGeO}_4:2\% \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{NaTaOGeO}_4:5\% \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{NaTaOGeO}_4:2\% \text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{NaTaOGeO}_4:6\% \text{Tb}^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱。这些样品的 X 射线衍射图谱基本与 NaTaOGeO_4 衍射标准联合委员会数据库 (JCPDS) 的卡片 (No. 45-0640) 相吻合,未观察到杂峰的出现。

3.2 $\text{NaTaOGeO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 荧光粉的发光性质

图 2 为 $\text{NaTaOGeO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 在不同条件下测得的激发光谱和发射光谱。在 544 nm 监测下的激发光谱中,200~300 nm 之间有一宽吸收带,根据拟合发现该激发带由 3 个激发峰叠加而成:220 nm 处属于基质激发,244 nm 附近的激发带属于 Tb^{3+} 离子的 $4f^75d$ 吸收带^[12],而在 280 nm 附近的宽带属于 Tb-过渡金属 Ta^{5+} 间的电荷迁移 (Inter-

valence charge transfer (IVCT))^[12-13]。同时在 350 nm 附近有几个微弱的激发峰,属于 Tb^{3+} 离子的 $4f \rightarrow 4f$ 电子跃迁。在 244 nm 波长激发下,在发射光谱中观察到位于 380,413,436,492,544 nm 处有较强的发射峰,分别来自于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 能级跃迁,位于 458,584,624 nm 处较弱的发射峰分别来自于 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 能级跃迁。在 280 nm 波长激发下,只有位于 492 nm 和 544 nm 处有较强的发射峰,分别属于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 能级跃迁。在 244 nm 激发下的发射光谱相对于 280 nm 激发下的发射光谱,其位于蓝光区的 $^5\text{D}_3$ 能级跃迁较强,而在 280 nm 处激发时几乎没有 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 能级跃迁,只观察到 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 能级跃迁。这是由于前者的能级高于 $^5\text{D}_3$ 能级,而后者 IVCT 的能级则低于 $^5\text{D}_3$,如图 3 所示,即由 IVCT 无辐射跃迁到 $^5\text{D}_4$ 能级,导致蓝光区的发射强度降低^[12-14]。

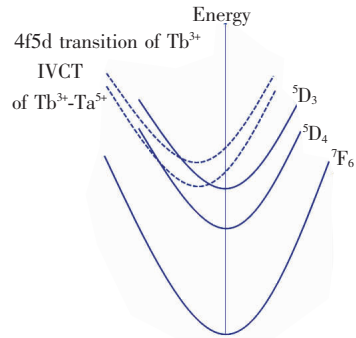


图 3 Tb^{3+} 离子在 NaTaOGeO_4 基质中的位形坐标图
Fig. 3 Configurational coordinate diagram of Tb^{3+} in NaTaOGeO_4

图 4(a) 为在 576 nm 监测下测得的 $\text{NaTaOGeO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$ 的激发光谱。从图中可以看到一个从 200 nm 到 300 nm 的宽带,其位于 228 nm 处的激发峰属于基质的激发,位于 248 nm 的激发峰属于 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ 电荷迁移跃迁。图 4(b) 为在 248 nm 激发下测得的发射光谱。在 576 nm 处有一条很强的发射宽带,属于 Mn^{2+} 离子的 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 跃迁。图 4(b) 插图给出了 Mn^{2+} 离子的 $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$ 跃迁的发射强度随温度变化的曲线。可以观察到,温度达到 500 K 时,其发射强度是温度为 300 K 时的 64%,因此可以判断该荧光粉有着良好的热稳定性,可以应用在 LED 领域。为了进一步证明基质到激活剂的能量传递机制,我们通过

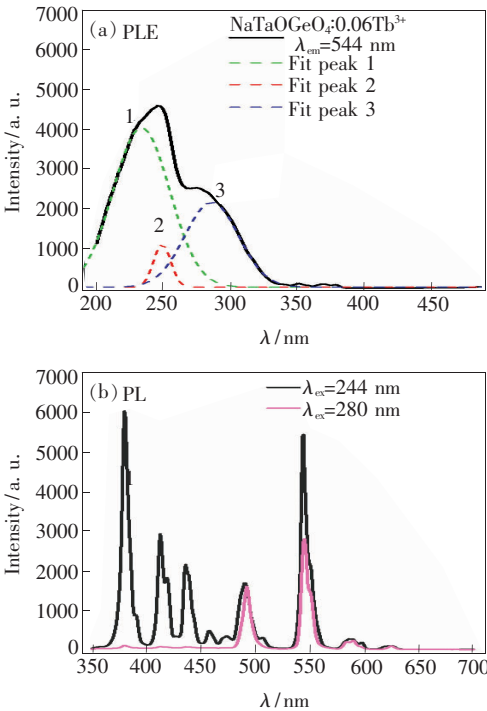


图 2 (a) $\text{NaTaOGeO}_4:0.06\text{Tb}^{3+}$ 在 544 nm 监测下测得的激发光谱;(b) 分别在 244 nm 和 280 nm 波长激发下测得的发射光谱。

图 2 Excitation spectra monitored at 544 nm (a) and emission spectra excited by 244 nm and 280 nm (b) of $\text{NaTaOGeO}_4:0.06\text{Tb}^{3+}$

Blasse 公式^[15] 计算了其最佳迁移距离 (R_c):

$$R_c \approx 2 [3V/(4\pi X_c N)]^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

其中, V 代表基质 ($NaTaOGeO_4$) 的单位晶格体积, X_c 代表临界浓度, N 为单位晶格内有效的掺杂离子数目。对于 $NaTaOGeO_4$ 基质, $V = 0.412 \times 10 \text{ nm}^3$, $X_c = 0.02$, $N = 4$, 通过计算得到临界迁移距离 $R_c = 2.143 \text{ nm}$ 。根据无辐射能量迁移原理, 我们可以得到 Mn^{2+} 离子的能量转移机制属于电多级作用^[10,16-17]。由于这种无辐射跃迁的存在, 激发态电子跃迁到较低能级之后, 会在 4T_1 (4G) 到 6A_1 (6S) 间发生交叉驰豫现象。

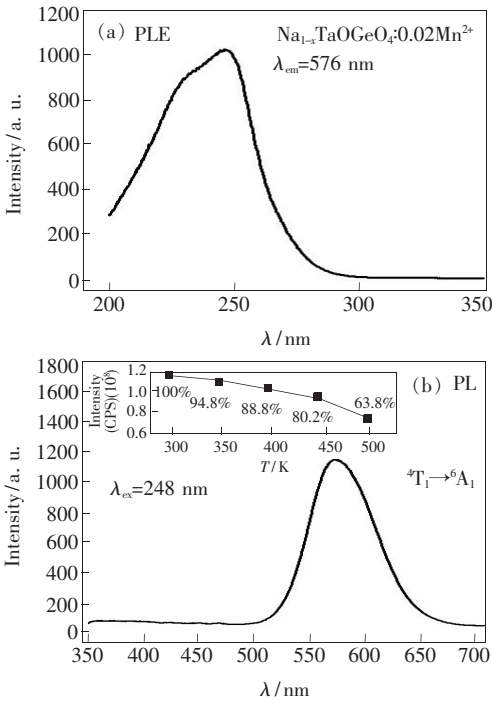


图 4 (a) 在 576 nm 波长监测下的 $NaTaOGeO_4:0.02Mn^{2+}$ 的激发光谱。(b) 在 248 nm 波长激发下的 $NaTaOGeO_4:0.02Mn^{2+}$ 的发射光谱, 插图为 Mn^{2+} 的 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 在 248 nm 激发下随温度变化的相对强度。

图 4 Excitation spectra monitored at 576 nm (a) and emission spectra excited by 248 nm (b) of $NaTaOGeO_4:0.02Mn^{2+}$. Inset is the intensity of ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ of Mn^{2+} excited by 248 nm at different temperature.

3.3 $NaTaOGeO_4:Tb^{3+}, Mn^{2+}$ 荧光粉的发光性质

为了获得一个可调控光谱颜色的荧光粉, 我们将 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 共同掺入 $NaTaOGeO_4$ 体系中, 如图 5 所示。在 244 nm 波长的激发下, $NaTaO-$

$GeO_4:0.06Tb^{3+}, yMn^{2+}$ ($y = 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 的发射光谱中可以同时看到单掺 Tb^{3+} 和单掺 Mn^{2+} 时的特征发射峰。随着 Mn^{2+} 浓度的增大, Tb^{3+} 特征峰逐渐减弱, Mn^{2+} 特征峰先增强后减弱, 因此我们认为可能存在 Tb^{3+} 到 Mn^{2+} 之间的能量传递。通过改变 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 的掺杂浓度比例, 可以使该荧光体系达到光谱可调节的目的。

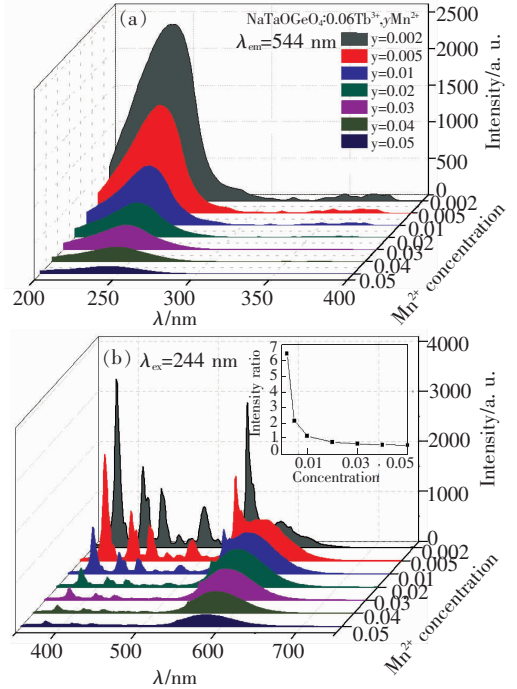


图 5 (a) $NaTaOGeO_4:0.06Tb^{3+}, yMn^{2+}$ ($y = 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 在 544 nm 监测下的激发光谱; (b) $NaTaOGeO_4:0.06Tb^{3+}, yMn^{2+}$ ($y = 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) 在 244 nm 激发下的发射光谱。插图为 544 nm 和 576 nm 处的强度比变化曲线。

图 5 Excitation spectra monitored at 544 nm (a) and emission spectra excited at 244 nm (b) of $NaTaOGeO_4:0.06Tb^{3+}, yMn^{2+}$ ($y = 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$). Inset is the intensity ratio at 544 nm and 576 nm.

图 6(a) 为 $Na_{1-x}TaOGeO_4:xMn^{2+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07$) 在监测波长为 576 nm、激发波长为 248 nm 条件下的荧光寿命衰减曲线以及衰减时间。图 6(b)、(c) 为 $NaTaOGeO_4:0.06Tb^{3+}, xMn^{2+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 在 244 nm 激发波长激发下, 分别在 544 nm 处和 576 nm 波长监测下的荧光寿命衰减曲线以及衰减时间。通过二次指数衰减拟合公式^[18]:

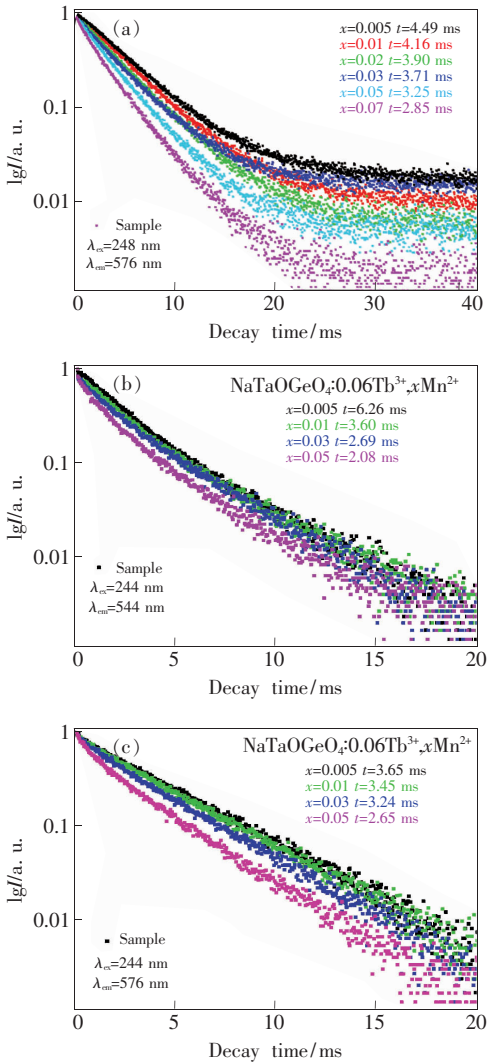


图 6 (a)在激发波长 248 nm、发射波长 576 nm 条件下,测得的 $\text{NaTaOGeO}_4: x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07$) 的荧光寿命衰减曲线;(b)在激发波长 244 nm、发射波长 544 nm 条件下,测得的 $\text{NaTaOGeO}_4: 0.06\text{Tb}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) 的荧光寿命衰减曲线;(c)发射波长 576 nm 下的荧光寿命衰减曲线。

图 6 Decay time curves of $\text{NaTaOGeO}_4: x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07$) monitored at 576 nm (a), decay time curves of $\text{NaTaOGeO}_4: 0.06\text{Tb}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) monitored at 544 nm (b) and at 576 nm (c), respectively.

$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) + A, \quad (2)$$

其中 I 是 t 时刻的发光强度, A, I_1 和 I_2 是拟合参数,随着不同的拟合而改变, τ_1 和 τ_2 是样品的荧光衰减寿命,分别对应快的衰减时间和慢的衰减时间的指数成分^[19-20]。通过计算得到下列

公式:

$$t = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2}, \quad (3)$$

随着 Mn^{2+} 离子的掺杂摩尔分数从 0.5% ~ 7% 增加,样品的荧光寿命从 4.49 ms 降低到 2.85 ms。这证明了 Mn^{2+} 和 Mn^{2+} 之间存在着能量传递,同时也证明了 Mn^{2+} 在 $\text{NaTaOGeO}_4: \text{Mn}^{2+}$ 中只有一种发光中心^[21]。通过公式 (3),我们计算得到随着 Mn^{2+} 离子的掺杂摩尔分数从 0.5% ~ 5% 的增加,样品 $\text{NaTaOGeO}_4: 0.06\text{Tb}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 位于 544 nm 处监测的衰减寿命由 6.26 ms 降低到 2.08 ms,位于 576 nm 处监测的衰减寿命由 3.65 ms 降低到 2.65 ms。与图 6(a) 单掺 Mn 的情况相比,共掺时 Mn^{2+} 离子的衰减时间的降低趋势明显变缓,进一步证明了 Tb^{3+} 到 Mn^{2+} 的能量传递。

图 7 为 $\text{NaTaOGeO}_4: x\text{Tb}^{3+}, y\text{Mn}^{2+}$ 的 CIE 色坐标图。 $\text{NaTaOGeO}_4: 0.06\text{Tb}^{3+}$ 的色坐标在 244 nm 激发下为 (0.220 6, 0.349 6), 在 280 nm 激发下为 (0.258 6, 0.554 2)。 $\text{NaTaOGeO}_4: 0.02\text{Mn}^{2+}$ 在 248 nm 激发下色坐标为 (0.487 6, 0.491 6)。 $\text{NaTaOGeO}_4: x\text{Tb}^{3+}, y\text{Mn}^{2+}$ 体系通过改变 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 的掺杂比例,在紫外激发下其发出的光可以从橙光区调控到白光区。

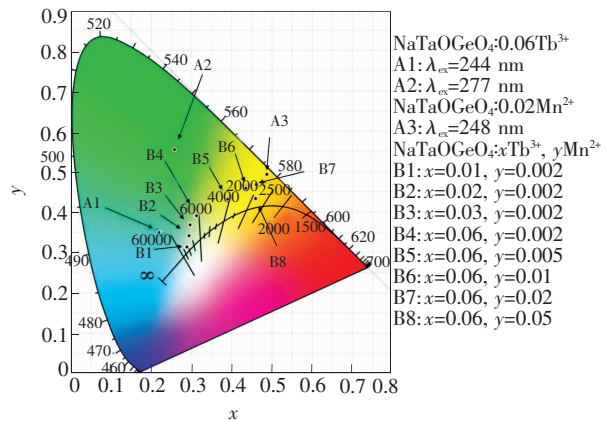


图 7 $\text{NaTaOGeO}_4: 0.06\text{Tb}^{3+}, \text{NaTaOGeO}_4: 0.02\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{NaTaOGeO}_4: x\text{Tb}^{3+}, y\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.06; y = 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$) 在不同条件激发下的 CIE 色坐标示意图。

图 7 CIE chromaticity coordinates of $\text{NaTaOGeO}_4: 0.06\text{Tb}^{3+}, \text{NaTaOGeO}_4: 0.02\text{Mn}^{2+}$ and $\text{NaTaOGeO}_4: x\text{Tb}^{3+}, y\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.06; y = 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05$), respectively.

4 结 论

本文研究了颜色可调的 $NaTaOGeO_4:Tb^{3+}$, Mn^{2+} 荧光粉的发光性质。 $NaTaOGeO_4:Tb^{3+}$ 激发带主要由基质激发(220 nm)、Tb 离子的 $4f5d$ 激发跃迁(244 nm)和 Tb-Ta 的 IVCT(280 nm)组成,

当以 244 nm 波长激发时,有很强的 5D_3 能级发射;而以 280 nm 为激发波长时,只得到蓝光和绿光发射。 $NaTaOGeO_4:Mn^{2+}$ 主要为橙光发射,且具有良好的热稳定性。在紫外激发下,基质中共掺入 Tb^{3+} 和 Mn^{2+} 离子时可获得颜色可调的发光材料,并有望获得白光。

参 考 文 献:

- [1] WAN M H, WANG Y H, WANG X S, *et al.* . The properties of a novel green long afterglow phosphor $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}, Pr^{3+}$ [J]. *Opt. Mater.* , 2014, 36:650-654.
- [2] YANG H M, WANG Z L, GONG M L, *et al.* . Luminescence properties of a novel red emitting phosphor, $Mg_2GeO_4:Sm^{3+}$ [J]. *J. Alloys Compd.* , 2009, 488:331-333.
- [3] 王飞, 田一光, 张乔. 白光 LED 用 $Ba_{0.955}Al_2Si_{2-x}Ge_xO_8:Eu^{3+}$ 荧光粉的晶体结构和光谱特性研究 [J]. *光电子·激光*, 2013, 24(12):2349-2354.
WANG F, TIAN Y G, ZHANG Q. Crystal structure and luminescent properties of $Ba_{0.955}Al_2Si_{2-x}Ge_xO_8:Eu^{2+}$ phosphors for white LED [J]. *J. Optoelectron. · Laser*, 2013, 24(12):2349-2354. (in Chinese)
- [4] 臧雪梅, 田亚蒙, 赵昕, 等. 铽掺杂波导适用型锆酸盐玻璃上转换荧光光子定量 [J]. *光子学报*, 2016, 45(9):0916002.
ZANG X M, TIAN Y M, ZHAO X, *et al.* . Quantification of photon upconversion in holmium and ytterbium doped waveguide-typed germanate glasses [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2016, 45(9):0916002. (in Chinese)
- [5] 娜米拉, 王福明, 王喜贵, 等. $CaMoO_4:Tb^{3+}$ 发光材料的制备与发光性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(1):53-57.
NAMILA, WANG F M, WANG X G, *et al.* . Preparation and luminescent properties of $CaMoO_4:Tb^{3+}$ luminescent materials [J]. *J. Synth. Cryst.* , 2014, 43(1):53-57. (in Chinese)
- [6] 贺明睿, 肖林久, 田彦文, 等. $BaAl_{12}O_{19}$ 中和 Tb^{3+} 的发光及 Tb^{3+} 对 Mn^{2+} 的能量传递 [J]. *稀土*, 2009, 30(1):10-13.
HE M R, XIAO L J, TIAN Y W, *et al.* . Luminescence properties and energy transfer of Tb^{3+}, Mn^{2+} ions in $BaAl_{12}O_{19}$ [J]. *Chin. Rare Earths*, 2009, 30(1):10-13. (in Chinese)
- [7] ZORENKO Y, GORBENKO V, VOZNYAK T, *et al.* . Luminescence of Mn^{2+} ions in $Tb_3Al_5O_{12}$ garnet [J]. *J. Lumin.* , 2010, 130:380-386.
- [8] CAO R P, ZHANG J L, WANG W D, *et al.* . Preparation and photoluminescence characteristics of $Li_2Mg_3SnO_6:Mn^{4+}$ deep red phosphor [J]. *Mater. Res. Bull.* , 2017, 87:109-113.
- [9] ZHU H M, LIN C C, LUO W Q, *et al.* . Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes [J]. *Nat. Commun.* , 2014, 5:4312.
- [10] CAO R P, PENG D P, XU H D, *et al.* . Synthesis and luminescence properties of $NaAl_{11}O_{17}:Mn^{2+}$ green phosphor for white LEDs [J]. *J. Lumin.* , 2016, 178:388-391.
- [11] 袁曦, 郑金桔, 李海波, 等. Mn 掺杂 ZnSe 量子点变温发光性质研究 [J]. *中国光学*, 2015, 8(5):806-813.
YUAN X, ZHENG J J, LI H B, *et al.* . Temperature-dependent photoluminescence properties of Mn-doped ZnSe quantum dots [J]. *Chin. Opt.* , 2015, 8(5):806-813. (in Chinese)
- [12] BOUNTINAUD P, BETTINELLI M, DIAZ F. Intervalence charge transfer in Pr^{3+} - and Tb^{3+} -doped double tungstate crystals $KRE(WO_4)_2$ ($RE = Y, Gd, Yb, Lu$) [J]. *Opt. Mater.* , 2010, 32:1659-1663.
- [13] KRUMPEL A H, BOUTINAUD P, KOLK E, *et al.* . Charge transfer transitions in the transition metal oxides $ABO_4:Ln^{3+}$ and $APO_4:Ln^{3+}$ ($A = La, Gd, Y, Lu, Sc; B = V, Nb, Ta; Ln = lanthanide$) [J]. *J. Lumin.* , 2010, 130:1357-1365.
- [14] 付作岭, 董晓睿, 盛天琦, 等. 纳米晶体中稀土离子的发光性质及其变化机理研究 [J]. *中国光学*, 2015, 8(1):139-144.

- FU Z L, DONG X R, SHENG T Q, *et al.*. Luminescence properties and various mechanisms of rare earth ions in the nanocrystals [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(1):139-144. (in Chinese)
- [15] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Radiative Return to The Ground State; Emission. Luminescent Materials* [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1994:37-70.
- [16] SVANCAREK P, KLEMENT R, GALUSEK D. Photoluminescence of $(\text{ZnO})_{x-z}(\text{SiO}_2)_y:(\text{MnO})_z$ green phosphors prepared by direct thermal synthesis; the effect of ZnO/SiO₂ ratio and Mn²⁺ concentration on luminescence [J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42:16852-16860.
- [17] ZHANG X G, HE P, ZHOU L Y, *et al.*. Sr₃La(PO₄)₃:Eu²⁺, Mn²⁺; a single-phased color-tunable phosphor and its energy transfer behavior [J]. *J. Lumin.*, 2015, 157:352-356.
- [18] HAN Z Z, REN L L, CHEN L, *et al.*. Synthesis and optical properties of water-soluble CdTe_{1-x}Se_x quantum dots with ultra-long fluorescence lifetime [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 699:216-221.
- [19] 邱桂明, 许成科, 黄翀. Ca₂SnO₄:Tb³⁺ 绿色荧光粉的制备及光致发光研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(11):2906-2909.
- QIU G M, XU C K, HUANG C. Preparation and luminescent properties of a green Ca₂SnO₄:Tb³⁺ phosphor [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2011, 31(11):2906-2909. (in Chinese)
- [20] LI K, LIU X M, ZHANG Y, *et al.*. Host-sensitized luminescence properties in CaNb₂O₆:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Eu³⁺/Tb³⁺/Dy³⁺/Sm³⁺) phosphors with abundant colors [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54:323-333.
- [21] FU A J, GUAN A X, YU D Y, *et al.*. Synthesis, structure, and luminescence properties of a novel double-perovskite Sr₂LaNbO₆:Mn⁴⁺ phosphor [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 88:258-265.



于潘龙(1993 -),男,吉林省吉林市人,硕士研究生,2015年于延边大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。

E-mail: 307822540@qq.com



田莲花(1972 -),女,吉林延吉人,博士,教授,2005年于韩国亚洲大学获得博士学位,主要从事发光材料的研究。

E-mail: lhtian@ybu.edu.cn