

文章编号: 1000-7032(2022)04-0536-09

ZnAl₂O₄/CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ 荧光粉制备与发光性能

林 贵, 罗 琦, 陈 茜, 刘燕婷, 蒙丽丽*

(南宁师范大学 化学与材料学院, 广西天然高分子化学与物理重点实验室, 广西 南宁 530001)

摘要: 采用传统高温固相法制备了系列 $x\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ ($x\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$) 混合相红光荧光粉, 研究了 ZnAl_2O_4 掺杂对 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 形貌和发光性能的影响。X 射线衍射 (XRD) 表征结果表明, 在 1 723 K 下煅烧 6 h 成功合成了 $x\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 混合相荧光粉, 随着 ZnAl_2O_4 掺杂量的增加依然保持两相共存。荧光光谱分析表明, 当 $x=1$ 时, $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 具有最大的荧光强度, 其值比 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 的荧光强度提高了 203%。相对于 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉, $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉具有更长的荧光寿命, 其内量子效率提高了 211%。在 298 ~ 418 K 温度范围内, $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的绝对灵敏度 (S_a) 为 $4.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; 在 418 K 时, 最大相对灵敏度 (S_r) 为 $3.65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。该荧光粉在光学测温方面具有潜在应用价值。

关键词: 荧光粉; 光学测温; 发光性能; Mn^{4+} ; $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210395

Preparation and Luminescent Properties of ZnAl₂O₄/CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ Phosphors

LIN Gui, LUO Qi, CHEN Qian, LIU Yan-ting, MENG Li-li*

(Guangxi Key Laboratory of Natural Polymer Chemistry and Physics, College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning 530001, China)

* Corresponding Author, E-mail: mll_0001@163.com

Abstract: A series of $x\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ ($x\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$) mixed-phase red-emit phosphors were prepared by traditional high-temperature solid-state method. The influence of ZnAl_2O_4 doping on the morphology and luminescence properties of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ was investigated. The X-ray diffraction (XRD) characterization results show that the mixed-phase phosphors were successfully synthesized after sintered at 1 723 K for 6 h, and the two-phase coexistence is maintained with the increase of ZnAl_2O_4 doping amount. Fluorescence spectrum shows that $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ has the largest fluorescence intensity when $x=1$, which is 203% higher than that of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$. Compared with $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor, the lifetime of $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ is improved and internal quantum yield of $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ is 211% higher than that of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$. An absolute sensitivity (S_a) of $4.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ of the $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor was obtained in the range of 298 – 418 K and the maximum relative sensitivity (S_r) was $3.65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ at 418 K, implying that it has potential application value in optical thermometry.

Key words: phosphor; optical thermometry; luminescent properties; Mn^{4+} ; $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$

收稿日期: 2021-12-16; 修订日期: 2021-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(51762008)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51762008)

1 引言

温度测量在工业生产、生活和科学研究等各个领域具有重要作用,寻找快速、准确的温度测量手段尤显迫切^[1-3]。传统的接触式温度测量法效率较低且存在温度平衡过程中测量值低于真实值的问题,另外其无法在纳/微米环境中进行测温^[4]。近年来,具有应用前景的光学测温技术因其快速响应、空间分辨率高和非接触式等优点得到了广泛的关注^[5-6]。

光学性质中的荧光强度、半峰宽、峰位置以及荧光寿命均与温度有关,可以通过测定其与温度的变化数值确定函数关系从而实现光学测温^[7-10]。在荧光强度比(FIR)光学测温中,FIR值主要依赖于温度,与激发光源功率等非温度因素无关且具有自校准机制,已经成为光学测温的首选手段。FIR测温要求光学材料的发射谱中存在热响应不同可区分的发射峰。光学测温核心的光学材料通常采用稀土离子单掺或稀土和过渡金属离子共掺杂的无机荧光粉^[11-12]。稀土离子单掺荧光粉利用稀土离子相邻热耦合能级的FIR随温度变化的函数关系进行光学测温,但其存在信号难于识别和相对灵敏度较低等问题^[13-15];稀土和过渡金属离子共掺杂的荧光粉通过两个独立发射中心的双发射热响应实现测温,过渡金属常选用 Mn^{4+} 离子,但由于缺乏满足 Mn^{4+} 窄峰发射的基质,限制了该类材料在光学测温的应用^[16-18]。 Mn^{4+} 单掺荧光粉的发射谱中通常包含多组发射峰,且每组峰在温度变化时通常表现不同的发射行为,因此过渡金属离子 Mn^{4+} 单掺荧光粉具有光学测温应用的潜力。Yang等^[19]采用共沉淀法合成了 $\text{SrAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉,并基于FIR研究了其在光学测温的应用,其在293~393 K范围内的 S_a 为 $4.17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$;Cai等^[20]通过两步湿化学法成功地合成了新型的 $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ 红光荧光粉,在10~500 K温度范围内讨论了其在光学测温的应用。对于 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 发射峰中主峰是源于 Mn^{4+} 的 ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 电子跃迁而产生,而两侧的肩峰为声子副带发射,这组峰的发射强度受温度影响不同,因此 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉可作为光学测温材料。 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 发光强度不高,影响其在光学测温上的响应信号,因此,提高 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 的发光强度是解决其在光学测温

上应用的关键问题。基于Wu等^[21]通过 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 掺杂 MgAl_2O_4 相增强其发光强度工作的启发,本课题组研究了掺杂 ZnAl_2O_4 相对 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉发光性能的影响,并对 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 在光学测温方面的应用进行了探讨。

本文采用传统的高温固相法合成了 $x\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 系列红光荧光粉,并对其形貌、晶体结构、发光性能以及浓度猝灭机理进行了研究,同时讨论了其在298~418 K范围内实现光学测温的可行性。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法制备了系列 $x\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_2\text{O}_9:0.04\text{Mn}^{4+}$ ($x=0,0.5,1,2,3$)和 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_2\text{O}_9:z\text{Mn}^{4+}$ ($z=0.02,0.04,0.06,0.08,0.1$)荧光粉(缩写为: $x\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$, x 为ZAO和CAO的物质的量比, z 为 Mn^{4+} 的浓度)。以分析纯 ZnO 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 MnCO_3 为原料,按照 $x\text{ZAO}/\text{CAO}:0.04\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{ZAO}/\text{CAO}:z\text{Mn}^{4+}$ 产物的化学计量比称取原料,以质量百分比5%加入 H_3BO_3 作为助溶剂,将以上原料在玛瑙研钵中研磨40 min,转移至刚玉坩埚后放置于马弗炉,在空气氛围下于1723 K下煅烧6 h。样品自然冷却至室温,再次研磨,以备后续表征使用。

2.2 样品表征

采用荷兰帕纳科公司X'Pert PRO型多晶X射线衍射仪测试样品 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内的XRD谱,管电流为40 mA,管电压为40 kV,辐射源为Cu靶($\lambda=0.154060 \text{ nm}$),采集步长为 0.013° ,每步停留时间40 s;采用日本日立公司F-4600荧光光谱仪测试样品的荧光性质,激发光源为150 W氙灯;通过Orient KOJI 300℃高温荧光(热猝灭)分析仪测试样品的变温光谱;采用日本日立公司S4800冷场发射扫描电镜显微镜进行样品形貌表征;采用英国爱丁堡仪器公司FLS980全功能型稳态/瞬态荧光光谱仪测试样品的荧光寿命和内量子效率。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与形貌分析

图1为采用Diamond程序绘制CAO和ZAO

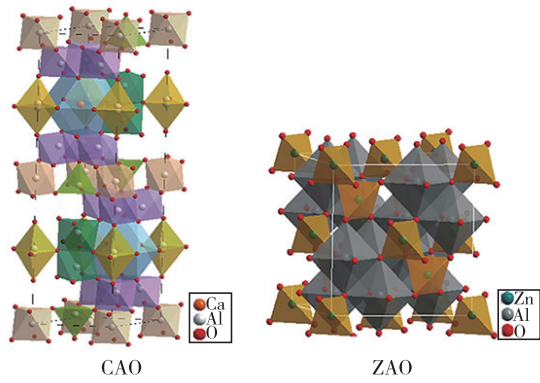


图 1 CAO 和 ZAO 的晶胞结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of crystal structure of the CAO and the ZAO host

的晶胞结构图。从图中看到, CAO 具有六方晶体结构, 空间群为 $P63/mmc$, 其中 Al^{3+} 分布在 5 种不同的配位环境, 包括 3 种不同的八面体配位、1 种四面体配位和 1 种五配位三角双锥位^[22-23]。ZAO 具有尖晶石结构, 属于立方晶体结构, 空间群为 $Fd-3m$, 其中 Zn^{2+} 占据四面体位置、 Al^{3+} 占据八面体位置^[24-25]。

$xZAO/CAO:0.04Mn^{4+}$ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) 荧光粉的 XRD 图谱见图 2(a)。由图 2 可以看到, $CAO:Mn^{4+}$ ($x=0$) 的所有衍射峰数目及位置与 $CaAl_2O_9$ 标准卡 (PDF#38-0470) 一致, 说明合成了 CAO 样品; 不同物质的量的 ZAO 掺入后, XRD 图谱中除了 $CaAl_2O_9$ 衍射峰外, 新的衍射峰与

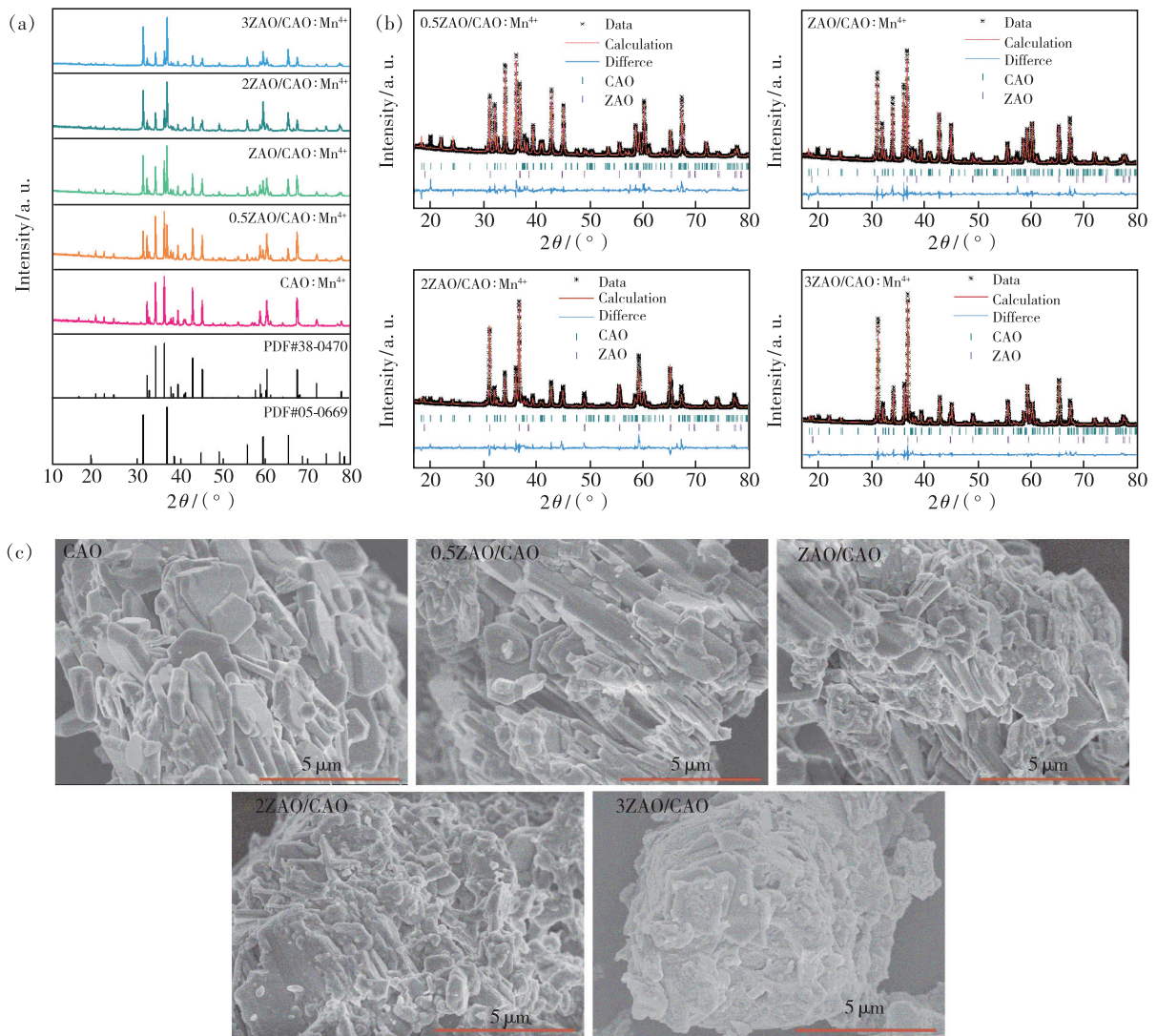


图 2 $xZAO/CAO:0.04Mn^{4+}$ 荧光粉的 XRD(a)、Rietveld 精修 XRD(b) 及 SEM(c) 图谱。

Fig. 2 (a) Powder XRD patterns of $xZAO/CAO:0.04Mn^{4+}$ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) phosphors. (b) Rietveld refinement XRD patterns of $xZAO/CAO:0.04Mn^{4+}$ ($x=0.5, 1, 2, 3$) phosphors. (c) SEM images of $xZAO/CAO:0.04Mn^{4+}$ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) phosphors.

ZnAl_2O_4 标准卡 (PDF#05-0669) 的衍射峰一致。图 2(b) 为混合相 $x\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 的 Rietveld 精修 XRD 图谱, 精修结果见表 1。由表 1 可以看到, 精修结果得到的混合相样品物质的量比值与理论物质的量比值接近, 说明合成了不同物质的量比的混合相荧光粉。图 2(c) 为 $x\text{ZAO}/\text{CAO}:$

Mn^{4+} ($x = 0, 0.5, 1, 2, 3$) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 可以看到 CAO 呈六方片状, 层层堆叠在一起; 掺杂 ZAO 后, 无规则颗粒状的晶粒无序堆积在六方片状的表面上, 增大 ZAO 的掺杂量, 颗粒状晶粒增多, 部分穿插在六方片的层之间, 部分六方片状晶体被晶粒所包覆。

表 1 $x\text{ZAO}/\text{CAO}:0.04\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉的 Rietveld 精修 XRD 结果

Tab. 1 Rietveld XRD results of $x\text{ZAO}/\text{CAO}:0.04\text{Mn}^{4+}$

样品编号	理论物质的量比 ($n_{\text{ZAO}}/n_{\text{CAO}}$)	Rietveld 精修后物质的量比 ($n_{\text{ZAO}}/n_{\text{CAO}}$)	$R_{\text{wp}}/\%$	$R_{\text{p}}/\%$
1	0.5:1	0.49:1.00	9.19	6.02
2	1:1	1.06:1.00	8.99	6.06
3	2:1	1.90:1.00	10.88	7.88
4	3:1	2.91:1.00	8.29	5.69

3.2 ZAO/CAO: Mn^{4+} 发光性能

通常认为 Mn^{4+} 占据八面体格位会产生红光发射, Mn^{4+} ($r = 53.0 \text{ pm}$) 和 Al^{3+} ($r = 53.5 \text{ pm}$) 的离子半径近似, 根据半径相似占据原则, 所以 Mn^{4+} 倾向于占据基质中 Al^{3+} 的八面体格位。从图 1 晶胞结构图可知, ZAO 和 CAO 基质中都含有 Al^{3+} 的八面体格位, 为此进行了 Mn^{4+} 选择性替代探究实验。在相同的实验条件下, 分别合成 ZAO、CAO、ZAO/CAO 为基质的锰离子掺杂荧光粉。图 3(a) ~ (c) 分别为以上三种基质的激发和发射谱图。由图 3(a) 可以看到, 锰离子掺杂 ZAO 的发射峰位于 520 nm, 说明在该基质中锰离子以

Mn^{2+} 存在。由图 3(b)、(c) 可以看到, 锰离子激活的 CAO 和 ZAO/CAO 荧光粉发射峰的形状和峰位置一致, 与 Zhu 等^[26-27] 报道的 CAO: Mn^{4+} 相符, 并且在 454 nm 的激发下, ZAO/CAO: Mn^{4+} 的发射谱图中没有检测到 520 nm 处的发射峰。由此判断, 在 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 混合相中, 红色荧光源于 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 。由 Chen 等^[28] 计算结果得到, 当 ZAO 基质中 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} 时, 吉布斯自由能的变化值为正值, 说明在该基质中 Mn^{2+} 无法自发氧化成 Mn^{4+} 。综上所述, 我们认为样品中的锰离子以 Mn^{4+} 形式存在并占据 CAO 中 Al^{3+} 的八面体格位, 而非占据 ZAO 中 Al^{3+} 的八面体格位。

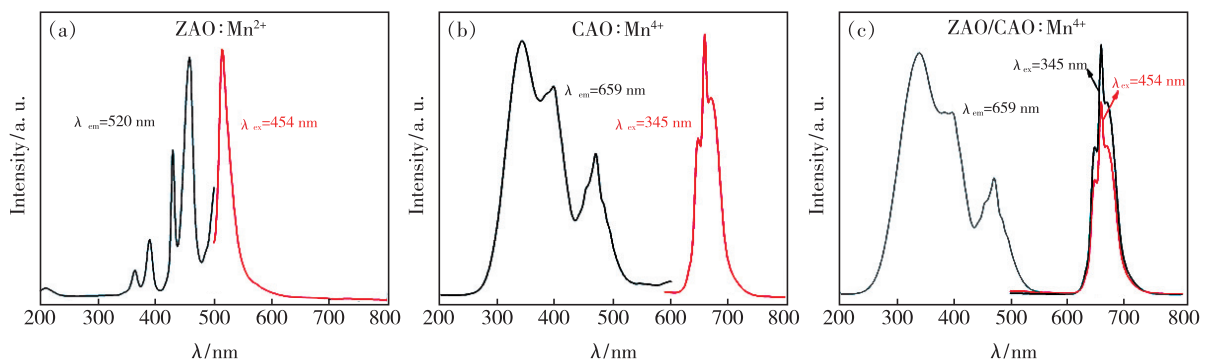


图 3 Mn 离子掺杂不同基质荧光粉的激发和发射光谱。(a)ZAO;(b)CAO;(c)ZAO/CAO。

Fig. 3 The excitation and emission spectra of Mn ion-doped phosphors with different substrates. (a) ZAO. (b) CAO. (c) ZAO/CAO.

图 4(a) 给出了 ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} 的激发和发射光谱, 经分峰拟合, 该激发谱包含 345, 400, 471 nm 三组激发峰。其中, 位于 345 nm (28986 cm^{-1}) 的激发峰是由自旋允许的 Mn^{4+}

的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 能级跃迁产生; 而 400 nm 以及 471 nm (21231 cm^{-1}) 处的激发峰分别由 Mn^{4+} 的 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ 和 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 能级跃迁产生^[29]。在 345 nm 光激发下, 659 nm (15175 cm^{-1}) 处的最强发射峰以

及 648,667 nm 处的两个肩峰均可归属为 Mn^{4+} 离子的 ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_2$ 电子跃迁^[30]。 Mn^{4+} 是一种过渡金属离子,具有 $3d^3$ 电子结构,由于缺少最外层电子的屏蔽作用,其很容易受晶场环境的影响。根据晶场理论和哈密顿矩阵元方程,可以得到

$$Dq = E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})/10, \quad (1)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15(x-8)}{x^2-10x}, \quad (2)$$

$$x = \frac{E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}) - E({}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g})}{Dq}, \quad (3)$$

$$\frac{E({}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g})}{B} = \frac{3.05C}{B} + 7.9 - \frac{1.8B}{Dq}, \quad (4)$$

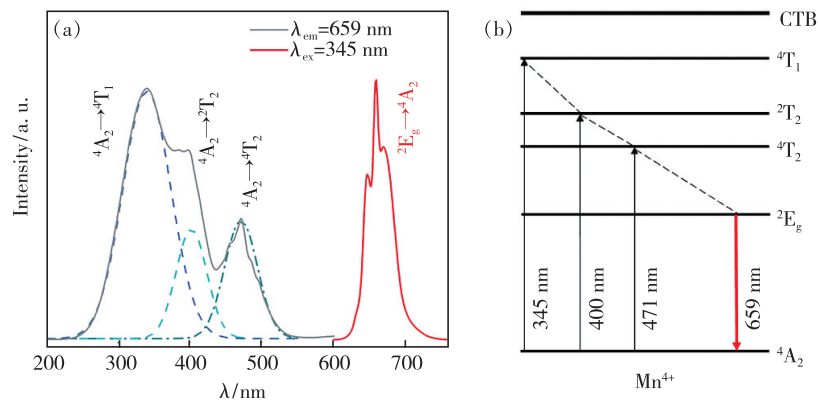


图 4 (a) ZAO/CAO:0.04 Mn^{4+} 荧光粉的激发和发射光谱及高斯拟合曲线;(b) Mn^{4+} 的简单能级图。

Fig. 4 (a) The excitation and emission spectra and Gaussian fitting of ZAO/CAO:0.04 Mn^{4+} phosphor. (b) The simple energy level diagram of Mn^{4+} .

x ZAO/CAO:0.04 Mn^{4+} 在室温下的发射谱图如图 5(a) 所示,相对于 CAO:0.04 Mn^{4+} 荧光粉,掺杂不同物质的量的 ZAO 样品的荧光强度明显增强,发射光谱的形状和峰位置与 CAO:0.04 Mn^{4+} 保持一致。随着 ZAO 掺杂量的增大,样品的荧光强度先增大后减小;当 ZAO 与 CAO 物质的量比值为 1 时,ZAO/CAO: Mn^{4+} 荧光粉的荧光强度最大,其荧光强度为 CAO: Mn^{4+} 荧光强度的 303%。产生上述现象的原因有两个,首先 CAO 基质中掺杂 ZAO 改变了 Mn^{4+} 的晶场环境;其次由于 Mn^{4+} 取代 Al^{3+} 引起的电荷失衡通过少量 Zn^{2+} 代基质中的 Al^{3+} ,起到电荷补偿的作用^[31]。继续增大 ZAO 加入量,荧光强度开始下降,原因是过多的 ZAO 包覆了 CAO: Mn^{4+} ,阻碍激活离子 Mn^{4+} 对光的吸收。

图 5(b) 为 345 nm 激发、659 nm 检测下, x ZAO/CAO:0.04 Mn^{4+} ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) 的荧光衰减曲线。所有样品的荧光寿命为双指数方式

根据公式(1)~(4)计算出 $ZnAl_2O_4/CaAl_2O_9$:0.04 Mn^{4+} 荧光粉中位于八面体场的 Mn^{4+} 离子晶体场强度数值, Dq 、 B 和 C 的数值分别为 2 123,757,3 175 cm^{-1} ;由于 $Dq/B=2.8 > 2.2$,该晶体场属于强场。图 4(b) 为 Mn^{4+} 的简单能级图,在八面体晶体场中, Mn^{4+} 的 $3d$ 电子组态可以劈裂为两重简并态 T_{2g} 和三重简并态 E_g ,电子吸收能量后跃迁到激发态能级 4T_1 、 2T_2 和 4T_2 ,激发态电子通过非辐射跃迁弛豫到 2E_g 能级,并通过发射光子的方式释放剩余能量回到基态。

衰减,符合下列公式:

$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, (5)
 $I(t)$ 表示时间 t 时的发光强度, τ_1 、 τ_2 为荧光寿命, A_1 、 A_2 为拟合常数,有效寿命常数 τ 可以用公式(6)来计算:

$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$, (6)
 通过公式(5)和(6)计算得到 x ZAO/CAO: Mn^{4+} ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) 样品的荧光寿命分别为 730.42,861.48,1 011.36,1 093.53,1 173.09 μs ,样品的荧光寿命随着 ZAO 掺杂量的增加而增大,其原因由公式(7)可知:

$$\tau = \frac{1}{A_r + A_{nr}}, \quad (7)$$

其中, A_r 为辐射跃迁速率, A_{nr} 为非辐射跃迁速率。ZAO 的加入降低了非辐射跃迁速率 A_{nr} ,从而增加了荧光寿命。非辐射跃迁速率降低的可能原因有两个,首先,ZAO 相的存在降低了混合相荧光粉缺陷,减少了非辐射跃迁渠道;其次,由于 Zn^{2+} 存

在而形成的 Zn²⁺-Mn⁴⁺ 离子对的存在减少了 Mn⁴⁺-Mn⁴⁺ 离子对,降低了非辐射跃迁。图 5(c) 为 345 nm 激发下,CAO: 0.04Mn⁴⁺ 和 ZAO/CAO: 0.04Mn⁴⁺ 的内量子效率 (IQE) 柱形图,内量子效率值可以通过公式(8)进行计算:

$$\eta_{IQE} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_S}, \quad (8)$$

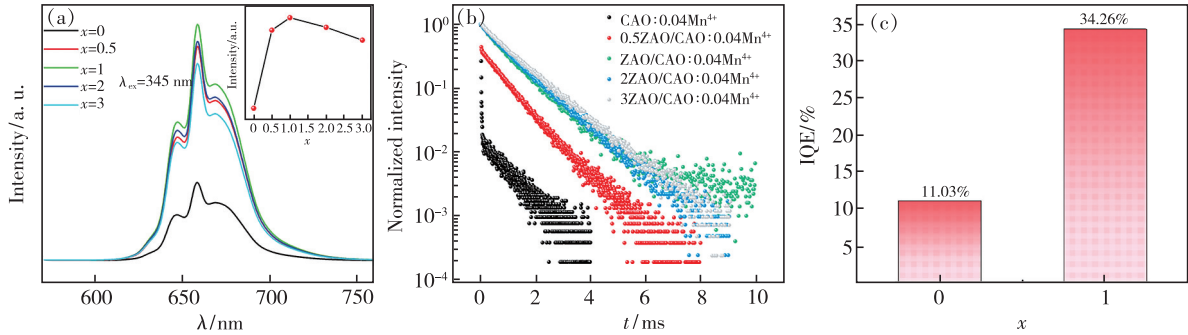


图 5 (a) x ZAO/CAO:0.04Mn⁴⁺ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) 荧光粉的发射光谱,插图是荧光强度与物质的量的比值关系;(b) x ZAO/CAO:0.04Mn⁴⁺ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) 荧光粉的荧光衰减曲线;(c) CAO:0.04Mn⁴⁺ 和 ZAO/CAO:0.04Mn⁴⁺ 荧光粉的内量子效率。

Fig. 5 (a) Emission spectra for a series of x ZAO/CAO:0.04Mn⁴⁺ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) phosphors and inset shows the fluorescence intensity as a function of x value. (b) Normalized decay curves of x ZAO/CAO:0.04Mn⁴⁺ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3$) phosphors. (c) Internal quantum yield of x ZAO/CAO:0.04Mn⁴⁺ ($x=0, 1$) phosphors.

图 6(a)、(c) 分别为不同浓度 Mn⁴⁺ 掺杂 ZAO/CAO 和 CAO 荧光粉的发射谱图。由图可知,随着 Mn⁴⁺ 掺杂浓度的增加,ZAO/CAO 和 CAO 荧光粉的荧光强度逐渐增强,当 Mn⁴⁺ 掺杂浓度为 0.04 时,样品的荧光强度达到最大,继续增大掺杂浓度,荧光强度降低,发生了浓度猝灭现

象。由于以上两种基质中 Mn⁴⁺ 最佳掺杂浓度均为 0.04,说明相对于 CAO: Mn⁴⁺ 荧光粉,ZAO/CAO: Mn⁴⁺ 发光增强并不是因为 Mn⁴⁺ 浓度的改变。为了进一步了解混合相中 Mn⁴⁺ 浓度猝灭机理,由公式(9)计算 Mn⁴⁺ 浓度猝灭的临界距离(R_c):

$$R_c = 2 (3V/4\pi y_c N)^{1/3}, \quad (9)$$

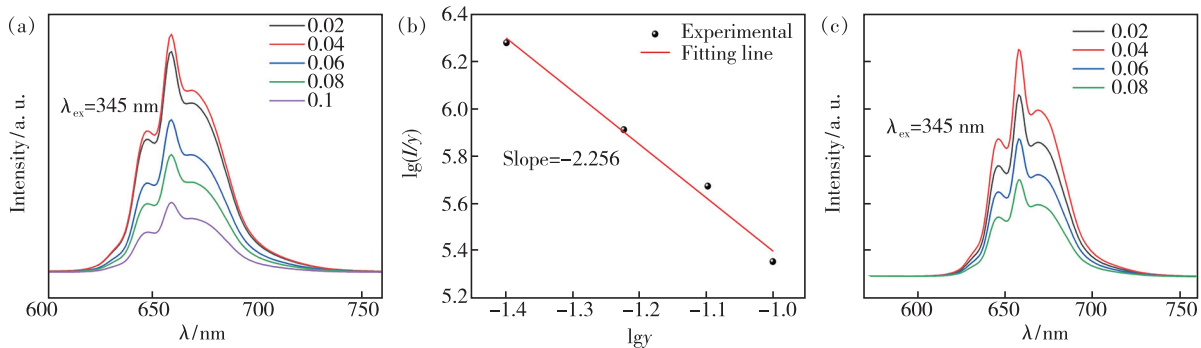


图 6 (a) 不同掺杂浓度 ZAO/CAO: z Mn⁴⁺ ($z=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) 荧光粉的发射光谱;(b) ZAO/CAO: y Mn⁴⁺ ($y=0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) 荧光粉的 $\lg(I/y)$ 随 $\lg y$ 变化关系;(c) 不同掺杂浓度 CAO: k Mn⁴⁺ ($k=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 荧光粉的发射光谱。

Fig. 6 (a) Emission spectra of the ZAO/CAO: z Mn⁴⁺ phosphors with various Mn⁴⁺ concentration ($z=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$). (b) The dependence of $\lg(I/y)$ versus $\lg y$ for ZAO/CAO: y Mn⁴⁺ ($y=0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) phosphors. (c) Emission spectra of the CAO: k Mn⁴⁺ phosphors with various Mn⁴⁺ concentration ($k=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$).

其中 R_c 是临界距离, V 是晶胞体积, y_c 是最佳掺杂浓度, N 为晶胞中阳离子的数量。在基质 CAO 中 $V=0.586 \text{ nm}^3$, $N=2$, 计算出 R_c 的值为 2.41 nm , 大于 0.5 nm , 临界距离较大, 所以 Mn^{4+} 浓度猝灭机制是属于多极相互作用。相互作用的类型可用公式(10)推算:

$$I/y = K/1 + \beta (y)^{\theta/3}, \quad (10)$$

I 表示发射光谱的积分强度, K 和 β 为常数, y 为 Mn^{4+} 离子浓度(大于等于猝灭浓度), θ 值为 6, 8, 10 时分别表示电偶极-电偶极、电偶极-电四极和电四极-电四极相互作用。对公式(10)取对数作图并线性拟合如图 6(b) 所示, 拟合直线的斜率为 -2.256 , 算得 θ 值为 6.768, 最接近于 6, 所以 Mn^{4+} 之间的相互作用为电偶极-电偶极相互作用。

3.3 ZAO/CAO: Mn^{4+} 在光学测温上的应用

图 7(a) 为 ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} 在 298 ~ 418 K 范围的变温发射光谱图。从图中可以看出, 荧光强度与温度有依赖性, 随着温度的升高, 荧光强度开始降低。定义主峰(659 nm) 荧光强度为 I_1 , 左肩峰(648 nm) 荧光强度为 I_2 , 其中 FIR (R_{FI})、 S_a

以及 S_r 的定义如下:

$$R_{\text{FI}} = \frac{I_1}{I_2}, \quad (11)$$

$$S_a = \left| \frac{\partial R_{\text{FI}}}{\partial T} \right|, \quad (12)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{R_{\text{FI}}} \times \frac{\partial R_{\text{FI}}}{\partial T} \right|, \quad (13)$$

图 7(b) 为荧光强度随温度变化曲线图以及相对灵敏度随温度变化图。通过拟合曲线, 得到 R_{FI} 与温度的线性关系函数为: $R_{\text{FI}} = -4.32 \times 10^{-3} T + 3.01$ 。图 7(c) 为 ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} 荧光粉 S_r 和 S_a 与温度的关系。 R_{FI} 与温度为线性关系, 所以 ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} 在 298 ~ 418 K 温度范围内的 S_a 为 $4.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 优于 Yang 等^[19] 报道的 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ ($S_a = 4.17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$); 相对灵敏度随温度升高而增大, 在 418 K 时达到最大值, S_r 为 $3.65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。图 7(d) 为在 298 K 和 418 K 下连续 5 个周期的 R_{FI} 值, 该结果表现出很好的重复性。总之, 该样品具有灵敏度高、重复性好等特点, 在光学测温上具有应用潜力。

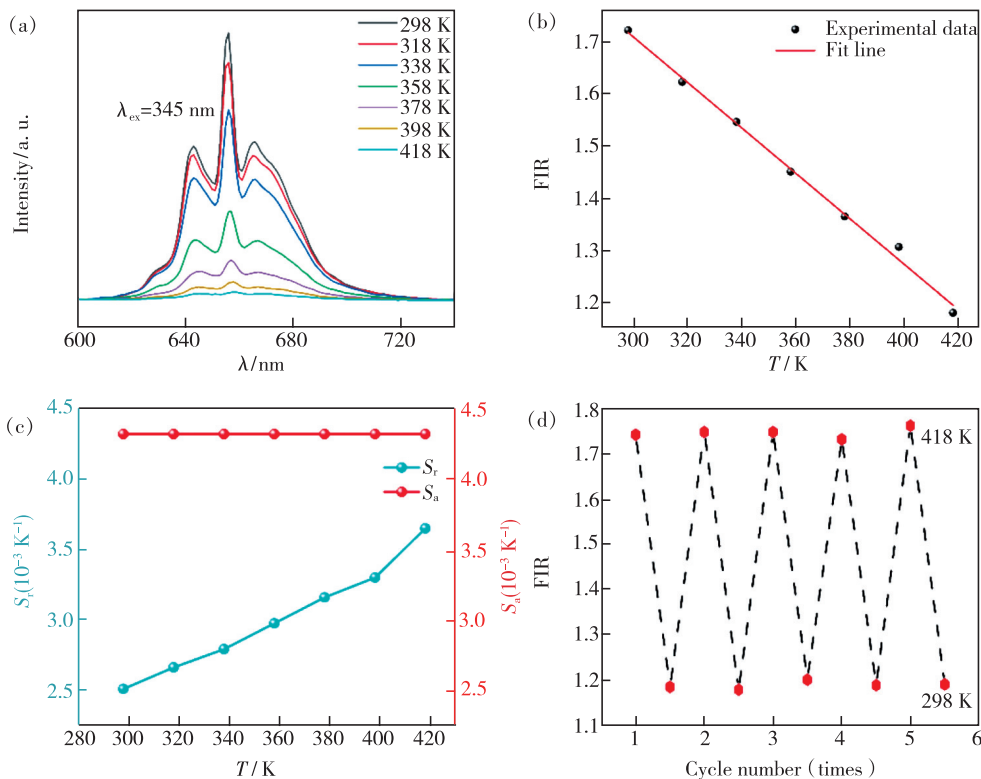


图 7 (a) ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} 荧光粉在 298 ~ 418 K 下的发射光谱; (b) I_1 与 I_2 的荧光强度比与温度的关系; (c) ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} 荧光粉 S_r 和 S_a 与温度的关系; (d) ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} 连续 5 个周期的 FIR 值循环变化图。

Fig. 7 (a) Emission spectra of ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} phosphor in the range of 298 – 418 K. (b) Fluorescence intensity ratio of I_1 and I_2 as a function of temperature. (c) The S_r and the S_a as a function of temperature of ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} phosphor. (d) Cyclic variation of the FIR value in five consecutive cycles of ZAO/CAO: 0.04Mn^{4+} .

4 结 论

本文采用传统高温固相法成功合成了系列 $x\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 红光荧光粉。由 XRD 分析可知,样品在不同 ZAO 掺入量下依然保持 ZAO 和 CAO 两相共存;ZAO 的存在改变 Mn^{4+} 晶体场环境的同时少量 Zn^{2+} 取代了 CAO 中的 Al^{3+} ,起到电荷补偿的作用,从而提高了 $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 的发光强度。总之,ZAO 的加入对于改善 $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光强度和荧光寿命以及提高内量子

效率方面起着重要的作用。应用 FIR 光学测温, $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在 298 ~ 418 K 温度范围内, S_a 为 $4.32 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$;在 418 K 时,最大 S_r 为 $3.65 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。显然, $\text{ZAO}/\text{CAO}:\text{Mn}^{4+}$ 荧光粉在 298 ~ 418 K 温度范围内是一种有应用前景的光学测温材料。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210395>。

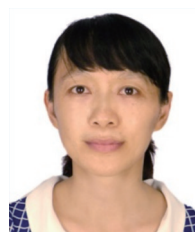
参 考 文 献:

- [1] ZHENG Z G,ZHANG J F,LIU X Y,*et al.* Luminescence and self-referenced optical temperature sensing performance in $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(5):6154-6159.
- [2] SONG Y Y,GUO N,LI J,*et al.* Photoluminescence and temperature sensing of lanthanide Eu^{3+} and transition metal Mn^{4+} dual-doped antimonate phosphor through site-beneficial occupation [J]. *Ceram. Int.*, 2020,46(14):22164-22170.
- [3] 王艺蒙,舒浩文,韩秀友. 高精度硅基集成光学温度传感器研究 [J]. 中国光学, 2021,14(6):1355-1361.
WANG Y M,SHU H W,HAN X Y. High-precision silicon-based integrated optical temperature sensor [J]. *Chin. Opt.*, 2021,14(6):1355-1361. (in Chinese)
- [4] BRIK M G,SRIVASTAVA A M,AVRAM N M. Comparative analysis of crystal field effects and optical spectroscopy of six-coordinated Mn^{4+} ion in the $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlores [J]. *Opt. Mater.*, 2011,33(11):1671-1676.
- [5] WEI Y,YANG H,GAO Z Y,*et al.* Strategies for designing antithermal-quenching red phosphors [J]. *Adv. Sci.*, 2020,7(8):1903060-1-9.
- [6] BAO G C,WONG K L,JIN D Y,*et al.* A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer:energy transfer properties [J]. *Light:Sci. Appl.*, 2018,7(1):96-1-10.
- [7] AMARASINGHE D K,RABUFFETTI F A. Bandshift luminescence thermometry using $\text{Mn}^{4+}:\text{Na}_4\text{Mg}(\text{WO}_4)_3$ phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2019,31(24):10197-10204.
- [8] KATUMO N,GAO G J,LAUFER F,*et al.* Smartphone-based luminescent thermometry via temperature-sensitive delayed fluorescence from $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020,8(19):2000507-1-7.
- [9] LUO H Y,LI X Y,WANG X,*et al.* Highly thermal-sensitive robust $\text{LaTiSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ with a single-band emission and its topological architecture for single/dual-mode optical thermometry [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020,384:123272.
- [10] XU M,ZOU X M,SU Q Q,*et al.* Ratiometric nanothermometer in vivo based on triplet sensitized upconversion [J]. *Nat. Commun.*, 2018,9(1):2698-1-7.
- [11] MCLAURIN E J,BRADSHAW L R,GAMELIN D R. Dual-emitting nanoscale temperature sensors [J]. *Chem. Mater.*, 2013,25(8):1283-1292.
- [12] NIKOLIĆ M G,ANTIĆ Ž,ČULUBRK S,*et al.* Temperature sensing with Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles [J]. *Sens. Actuators B:Chem.*, 2014, 201:46-50.
- [13] SHI R,LIN L T,DORENBOS P,*et al.* Development of a potential optical thermometric material through photoluminescence of Pr^{3+} in $\text{La}_2\text{MgTiO}_6$ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017,5(41):10737-10745.
- [14] MARCINIAK L,PILCH A,ARABASZ S,*et al.* Heterogeneously Nd^{3+} doped single nanoparticles for NIR-induced heat conversion,luminescence,and thermometry [J]. *Nanoscale*, 2017,9(24):8288-8297.
- [15] 李晓晓,李蕴乾,汪欣,等. 高灵敏度下转换光学测温材料: $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [J]. 中国光学, 2019,12(3): 596-605.
LI X X,LI Y Q,WANG X,*et al.* Highly sensitive down-conversion optical temperature-measurement material: $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:$

- $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [J]. *Chin. Opt.*, 2019,12(3):596-605. (in Chinese)
- [16] CAI P Q, QIN L, CHEN C L, *et al.* Optical thermometry based on vibration sidebands in $\text{Y}_2\text{MgTiO}_6:\text{Mn}^{4+}$ double perovskite [J]. *Inorg. Chem.*, 2018,57(6):3073-3081.
- [17] SEKULIĆ M, ĐORĐEVIĆ V, RISTIĆ Z, *et al.* Highly sensitive dual self-referencing temperature readout from the $\text{Mn}^{4+}/\text{Ho}^{3+}$ binary luminescence thermometry probe [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018,6(17):1800552-1-7.
- [18] TAKEDA Y, KATO H, KOBAYASHI M, *et al.* Photoluminescence properties of double perovskite tantalates activated with Mn^{4+} , $\text{AE}_2\text{LaTaO}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017,121(34):18837-18844.
- [19] YANG S H, LEE Y C, HUNG Y C. Thermometry of red nanoflaked $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ synthesized with boric acid flux [J]. *Ceram. Int.*, 2018,44(10):11665-11673.
- [20] CAI P Q, QIN L, CHEN C L, *et al.* Luminescence, energy transfer and optical thermometry of a novel narrow red emitting phosphor: $\text{Cs}_2\text{WO}_2\text{F}_4:\text{Mn}^{4+}$ [J]. *Dalton Trans.*, 2017,46(41):14331-14340.
- [21] WU Y B, ZHUANG Y X, XIE R J, *et al.* Novel Mn^{4+} doped red phosphors composed of MgAl_2O_4 and $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ phases for light-emitting diodes [J]. *Dalton Trans.*, 2020,49(11):3606-3614.
- [22] COSTA G, RIBEIRO M J, HAJJAJI W, *et al.* Ni-doped hibonite ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$): a new turquoise blue ceramic pigment [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009,29(13):2671-2678.
- [23] 王细凤, 夏威, 肖志国. 一种新型红色荧光粉 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}, \text{Mn}$ 的制备及发光性能 [J]. *发光学报*, 2009,30(3):405-408.
- WANG X F, XIA W, XIAO Z G. Synthesis and luminescent properties of a novel red phosphor $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}, \text{Mn}$ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2009,30(3):405-408. (in Chinese)
- [24] SINGH V, CHAKRADHAR R P S, RAO J L, *et al.* Characterization, EPR and luminescence studies of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2008,128(3):394-402.
- [25] 黄尚攀, 魏智强, 武晓娟, 等. Cu^{2+} 掺杂 ZnAl_2O_4 纳米颗粒的光学性能 [J]. *发光学报*, 2019,40(11):1386-1393.
- HUANG S P, WEI Z Q, WU X J, *et al.* Optical properties of Cu^{2+} doped ZnAl_2O_4 nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019,40(11):1386-1393. (in Chinese)
- [26] ZHU Y J, QIU Z X, AI B Y, *et al.* Significant improved quantum yields of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor by co-doping Bi^{3+} and B^{3+} ions and dual applications for plant cultivations [J]. *J. Lumin.*, 2018, 201:314-320.
- [27] MURATA T, TANOUE T, IWASAKI M, *et al.* Fluorescence properties of Mn^{4+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ compounds as red-emitting phosphor for white LED [J]. *J. Lumin.*, 2005,114(3-4):207-212.
- [28] CHEN Y B, CHEN J Q, LIANG J H, *et al.* Localized charge accumulation driven by Li^+ incorporation for efficient LED phosphors with tunable photoluminescence [J]. *Chem. Mater.*, 2020,32(22):9551-9559.
- [29] LU J, PAN Y X, WANG J G, *et al.* Reduction of Mn^{4+} to Mn^{2+} in $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ by co-doping charge compensators to obtain tunable photoluminescence [J]. *RSC Adv.*, 2013,3(14):4510-4513.
- [30] SINGH V, NATARAJAN V, ZHU J J. Luminescence and EPR investigations of Mn activated calcium aluminate prepared via combustion method [J]. *Opt. Mater.*, 2007,30(3):468-472.
- [31] ZHAO Y, SHI L, HAN Y J, *et al.* Luminescent properties of Zn^{2+} -doped $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ deep-red phosphor for indoor plant cultivation [J]. *Ceram. Int.*, 2019,45(7):8265-8270.



林贵(1996 -),男,广西玉林人,硕士研究生,2019年于南宁师范大学获得学士学位,主要从事发光材料的研究。
E-mail: lingui60@163.com



蒙丽丽(1972 -),女,广西上林人,博士,教授,2015年于广西大学获得博士学位,主要从事发光材料的研究。
E-mail: mll_0001@163.com