

文章编号: 1000-7032(2022)05-0691-11

Sn²⁺-Mn²⁺ 共掺杂 Gd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃 光致发光性能与能量传递

华哲浩¹, 唐 高^{1*}, 魏钦华¹, 秦来顺¹, 蔡培庆²,
林慧兴³, 周真真³, 钱 森⁴, 王志刚⁴

(1. 中国计量大学 材料与化学学院, 浙江 杭州 310018; 2. 中国计量大学 光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018;
3. 中国科学院上海硅酸盐研究所 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 201899;
4. 中国科学院高能物理研究所 核探测与核电子学国家重点实验室, 北京 100049)

摘要: 通过传统的高温熔融淬火技术制备了 Sn²⁺-Mn²⁺ 共掺杂的 Gd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺) 玻璃。研究了玻璃的光致发光特性和 Sn²⁺-Mn²⁺ 能量传递过程。在 365 nm 激发下, 随着 Mn²⁺ 浓度的增加 (1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%), 玻璃中 Sn²⁺ 的发光强度逐渐降低, 而 Mn²⁺ 的发光强度逐渐增大。Sn²⁺ 的衰减时间随着 Mn²⁺ 含量的增加而减小, 玻璃中产生了 Sn²⁺ 到 Mn²⁺ 离子的能量传递。GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ 玻璃的光致发光量子产率 (PLQY) 随着 Mn²⁺ 含量的增加而减小, 其最大值为 25.48%。玻璃中 Mn²⁺ 离子浓度达到 4.0% 时, 其发光属于准白光发射, 色坐标为 (0.323, 0.273)。另外, 本文还研究了 Sn²⁺-Mn²⁺ 共掺杂玻璃的发光猝灭现象, Sn²⁺ 发光中心电子跃迁所需克服的热激活能约为 0.23 eV。

关键词: 铝硅酸盐玻璃; Sn²⁺-Mn²⁺ 共掺; 能量传递; 白光发射

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220042

Photoluminescence Properties and Energy Transfer of Sn²⁺-Mn²⁺ Co-doped Gd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ Glass

HUA Zhe-hao¹, TANG Gao^{1*}, WEI Qin-hua¹, QIN Lai-shun¹, CAI Pei-qing², LIN Hui-xing³,
ZHOU Zhen-zhen³, QIAN Sen⁴, WANG Zhi-gang⁴

(1. School of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;
2. School of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;
3. Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;
4. State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, Beijing Institute of High Energy Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding Author, E-mail: gtang@cjl.u.edu.cn

Abstract: The Sn²⁺-Mn²⁺ co-doped Gd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺) glass was prepared by traditional high temperature melt-quenching technology. The photoluminescence properties of the glass and the energy transfer process of Sn²⁺-Mn²⁺ were studied. Under 365 nm excitation

收稿日期: 2022-02-06; 修订日期: 2022-02-17

基金项目: 国家自然科学基金(61505193, 11904345, 11975220, 51972291); 浙江省科技厅 2022 年度“尖兵”研发攻关计划(2022C01046); 浙江省自然科学基金(LGG22E020001); 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室开放项目(KLIFMD201808)资助
Supported by National Natural Science Foundation of China(61505193, 11904345, 11975220, 51972291); Department of Science and Technology of Zhejiang Province(2022C01046); Natural Science Foundation of Zhejiang(LGG22E020001); Opening Project of Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices, Chinese Academy of Sciences(KLIFMD201808)

wavelength, with the increase of Mn^{2+} content (1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%), the emission intensity of the Sn^{2+} center gradually decreases, and the emission intensity of the Mn^{2+} center gradually increases. Moreover, the decay time of the Sn^{2+} center decreases with the increase of Mn^{2+} content, indicating that energy transfer from Sn^{2+} to Mn^{2+} ions occurs in the glass. The photoluminescence quantum yield (PLQY) decreases with the increase of Mn^{2+} content, the maximum of PLQY of $\text{GAS: } 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ glass is 25.48%. When the Mn^{2+} ions concentration reaches 4.0%, the chromatic coordinate of the glass is (0.323, 0.273), which is close to the standard white light emission. In addition, the thermal quenching behavior of Sn^{2+} - Mn^{2+} co-doped glass was also studied. The thermal activation energy required to overcome the electronic transition of the Sn^{2+} emission center is approximately 0.23 eV.

Key words: aluminum-silicate glass; Sn^{2+} - Mn^{2+} co-doped; energy transfer; white light emission

1 引 言

近年来,以蓝光(紫外)发光二极管+荧光材料的组合技术在白光 LED(W-LED)固态照明、植物生长补光等领域取得了令人瞩目的进步^[1-2]。这些荧光材料的发光离子大多是稀土离子,随着研究的深入,非稀土离子的发光特性越来越引起研究者的关注。在非稀土离子中, ns^2 型($n \geq 5$)发光离子(Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Tl^+ 、 Pb^{2+})属于宇称允许的选律跃迁,具有较强的发光强度和量子效率^[3-7]。其中由于 Sn^{2+} 发光中心具有宽发射带,同时 Mn^{2+} 离子的激发光谱与 Sn^{2+} 离子的发射光谱存在重叠, Mn^{2+} 离子常用于共掺,主要源于其光吸收较弱,需要敏化离子,因此可通过加入 Mn^{2+} 阳离子来调谐宽带白光性能,近些年来受到了广泛关注^[4,8-15]。

2012年,Zhang等^[16]报道了 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂 $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 荧光粉的发光性能,250 nm 激发下,该荧光粉表现出冷白色发光,最大能量传递效率为 71.16%。2015年,熊晓波等^[17]探究了 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 荧光粉的能量传递机制,判断出该荧光粉中 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递机制主要为四极-四极相互作用。2014年,Masai等^[9]报道了 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的光致发光性能,该玻璃在 312 nm 激发下的发光色坐标为 (0.28, 0.33)。同年,Lv等^[18]制备了 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂的 $20\text{CaO-}50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{SiO}_2$ 玻璃,该玻璃的能量传递效率达到了 92%,305 nm 激发下玻璃的色坐标为 (0.321, 0.238)。2018年,

Wang等^[10]报道了 Mn^{2+} 掺杂 $35\text{SnF}_2\text{-}35\text{SnO-}30\text{P}_2\text{O}_5$ 玻璃的光致发光性能,该玻璃在 365 nm 激发下的色坐标为 (0.353, 0.368)。这些发光材料在紫外激发下表现出较好的白光发射性能。由于 Sn^{2+} - Mn^{2+} 等非稀土发光离子的发光性能容易受到荧光材料局域环境影响,而目前已研究的荧光玻璃基质大多是磷酸盐玻璃基质,还没有关于 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂铝硅酸盐玻璃白光发射特性的报道。

铝硅酸盐玻璃具有良好的热稳定性、优异的化学耐久性,在紫外和可见光区域有较高的透明度。与磷酸盐玻璃和硼酸盐玻璃相比,铝硅酸盐玻璃具有更好的物理和化学稳定性,稀土氧化物可以增加玻璃的密度而有利于潜在的闪烁发光应用^[19]。本文选用稀土铝硅酸盐玻璃作为玻璃基质,研究了 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的荧光特性、 Sn^{2+} - Mn^{2+} 的能量传递过程及相互作用机制,通过调整 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 的浓度比例获得了较好的白光发射,并且探究了玻璃的发光热猝灭行为。

2 实验与表征

按照氧化物的量比精确配料,以氧化钇、硝酸铝、正硅酸乙酯为原料,用无水乙醇、硝酸、去离子水溶解,经 80 °C 恒温磁力搅拌器加热搅拌成溶胶凝胶;将溶胶凝胶在 100 °C 恒温烘干 24 h 后放入高温炉,在 500 °C 下煅烧 2 h 研磨成粉得到 $20\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{SiO}_2$ 玻璃前驱体粉末。将前驱体粉末与 SnC_2O_4 、 MnC_2O_4 、 Si_3N_4 置于刚玉坩

坩中混合并搅拌均匀。在 1 400 °C、大气气氛下熔化,并保温 3 h,随后自然冷却得到玻璃^[19-20]。经过机械抛光得到 GAS: 0.5 Sn^{2+} , $y\text{Mn}^{2+}$ ($y = 0, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%, 4.0\%$) 玻璃样品。由于原料中 Sn^{2+} 、 Mn^{2+} 在玻璃的高温制备过程中易被氧化成高价态,根据玻璃制备过程中 Si_3N_4 还原机理^[21],本文通过加入 Si_3N_4 来抑制高温制备过程中 Sn^{2+} 、 Mn^{2+} 的氧化。

通过紫外-可见分光光度计 (UV2600, SDP-TOP) 在 200 ~ 900 nm 范围内测量玻璃的吸收光谱。使用荧光分光光度计 (F_{97pro}, 上海棱光) 测量玻璃光致发光的激发和发射光谱。通过瞬态稳态荧光分光光度计 (FLS-1000, 爱丁堡) 测量玻璃的光致发光量子产率 (PLQY) η 。 η 表征荧光材料将吸收的激发光转化为发射光的能力,通过下列公式计算玻璃的 η ^[22]:

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\alpha} = \frac{\int L_{\text{emission}}}{\int E_{\text{solvet}} - \int E_{\text{sample}}}, \quad (1)$$

其中 ε 是样品发射的光子, α 是样品吸收的光子。 $\int L_{\text{emission}}$ 是样品的发射光子数, $\int E_{\text{solvet}}$ 是积分球中存在的激发光子数, $\int E_{\text{sample}}$ 是样品中未吸收的激发光子数。

通过荧光分光光度计 (QM8075-11, Horiba) 测试光致发光的衰减时间。使用荧光分光光度计 (F-4600, HITACH) 和高温荧光控制器 (TAP-02, Orient KOJI) 测试了玻璃的热猝灭行为。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图 1(a) 为不同 Mn^{2+} 含量的 GAS: 0.5 Sn^{2+} , $y\text{Mn}^{2+}$ ($y = 0, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%, 4.0\%$) 玻璃和 GAS 玻璃基质的吸收光谱。由于 Sn^{2+} 离子宇称允许的选择跃迁导致玻璃产生强烈的吸收,玻璃的光学吸收边出现明显的红移,因此我们认为玻璃中可能形成了 Sn^{2+} 发光中心。图 1(b) 是 GAS: 0.5 Sn^{2+} , $y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的光学吸收边,随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加,玻璃的光学吸收边从 320 nm 红移至 350 nm,表明玻璃的光学吸收边受到 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的影响,这种趋势与 Masai 报道的 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂的 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$

玻璃相同, Mn^{2+} 离子影响了 Sn^{2+} 的局部配位场^[14]。锰元素在玻璃中主要以 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} 存在^[11],在图 1(a) 测试范围内没有 Mn^{3+} 的吸收带 (550 nm 附近, ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$ 跃迁^[23]),表明在玻璃中几乎不存在 Mn^{3+} 离子。 Mn^{2+} 离子的 ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow [{}^4\text{A}_1(4\text{G}), {}^4\text{E}(4\text{G})]$ 跃迁在 420 nm 左右表现出弱吸收特性^[23]。玻璃在 310 nm 附近存在弱吸收峰,这是 Gd^{3+} 的 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ 和 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$ 跃迁^[24]。另外,玻璃基质在 250 ~ 280 nm 附近还存在几个吸收峰,是 Gd^{3+} 的 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$ 跃迁^[25]。图 1(c)

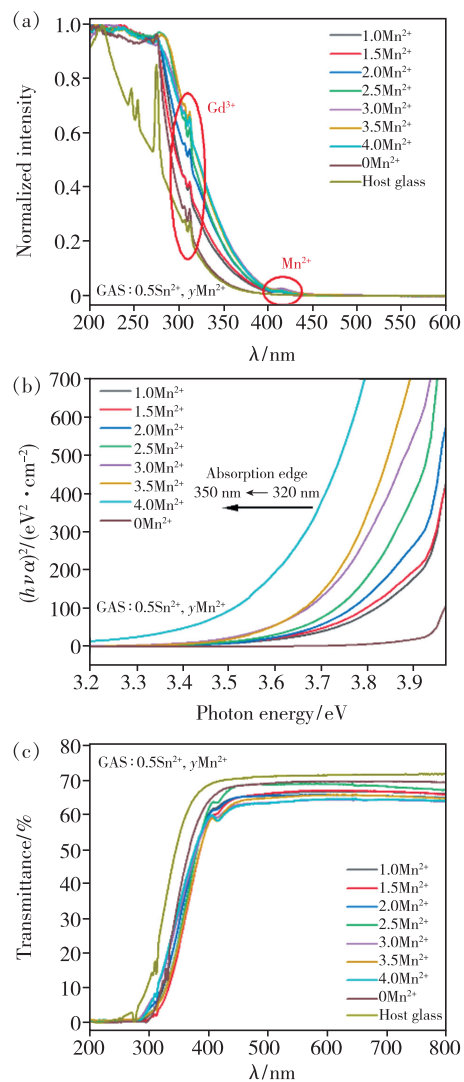


图 1 GAS: 0.5 Sn^{2+} , $y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的归一化吸收光谱 (a)、光学吸收边 (b)、透射光谱 (c) ($y = 0, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%, 4.0\%$)。

Fig. 1 Normalized absorption spectra (a), optical absorption edge (b), transmission spectra (c) of GAS: 0.5 Sn^{2+} , $y\text{Mn}^{2+}$ glass ($y = 0, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%, 4.0\%$).

所示是 $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 以及基质玻璃的透射光谱,可以看出玻璃的结构是无定形的,玻璃的透过率均在 60% ~ 70% 之间。

3.2 光致发光发射光谱

图 2(a) 是 $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, 4.0\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的三维发光图,清楚地表明玻璃中存在两种不同类型的发光,发射峰分别位于 440 nm 和 630 nm 附近。图 2(b) 是 $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的光致发光 (PL) 发射光谱,激发波长为 365 nm,对应于 Sn^{2+} 发光中心的激发峰。 Sn^{2+} 的发光位于 450 nm 附

近,随着 Mn^{2+} 掺杂浓度的增加,其发光强度降低。而在 630 nm 附近的 Mn^{2+} 发光强度逐渐增大。图 2(c) 为 $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的归一化光致发光发射光谱,通过计算发现 Sn^{2+} 中心的发射峰与发射带的半高全宽 (FWHM) 变化不大。图 2(d) 是 $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃在 630 nm 监测下的归一化激发光谱,随着 Mn^{2+} 浓度的增加,玻璃的激发峰位置与半高全宽几乎不发生变化。说明 Mn^{2+} 并不会影响 Sn^{2+} 中心与发射相关的能级^[11]。

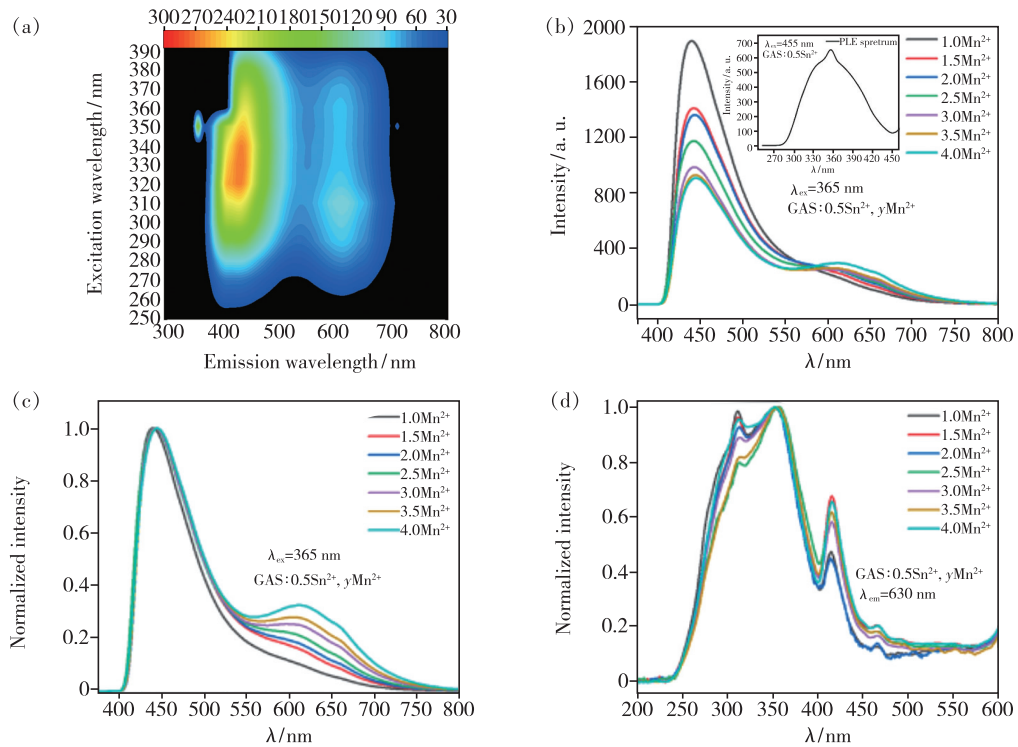


图 2 (a) $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, 4.0\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的三维发光图; $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的发射光谱 (b)、归一化发射光谱 (c)、激发光谱 (d) ($y = 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%, 4.0\%$)。

Fig. 2 (a) Contour plots of $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, 4.0\text{Mn}^{2+}$ glass. PL spectra (b), normalized PL spectra (c), PL excitation spectra (d) of $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ glass ($y = 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%, 2.5\%, 3.0\%, 3.5\%, 4.0\%$).

图 3(a) 比较了 $\text{GAS}: \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{GAS}: \text{Sn}^{2+}$ 玻璃的激发和发射光谱,可以发现 Mn^{2+} 激发光谱中的 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow [{}^4\text{A}_1 (4\text{G}), {}^4\text{E} (4\text{G})]$ 、 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2 (4\text{G})$ 和 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1 (4\text{G})$ 跃迁与激发波长为 365 nm 的 $\text{GAS}: \text{Sn}^{2+}$ 玻璃的发射带之间有部分光谱重叠。因此,可以预计 $\text{GAS}: x\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃中存在 Sn^{2+} 到 Mn^{2+} 的能量传递。图 3(b) 为 $\text{GAS}: 0.5\text{Sn}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃的能量传递示意图,揭示了玻璃中 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 可能存在的能量传递过程:

Sn^{2+} 从激发态无辐射跃迁至基态,并将能量传递给邻近的 Mn^{2+} 离子,使 Mn^{2+} 从 ${}^6\text{A}_1 (\text{S})$ 基态激发到不同的激发能级,激发能级上的 Mn^{2+} 离子经过多声子弛豫,最后通过辐射跃迁回到 ${}^6\text{A}_1 (\text{S})$ 基态,发射出 Mn^{2+} 的红光^[18]。此外,随着 Mn^{2+} 离子含量的增加, Mn^{2+} 的发射峰逐渐红移。这是因为随着 Mn^{2+} 离子含量的增加, $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ 的距离减小, $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ 与 Mn^{2+} 周围配位场的相互作用增强,使 Mn^{2+} 的激发态接近基态,最后产生长波长的发射^[26]。

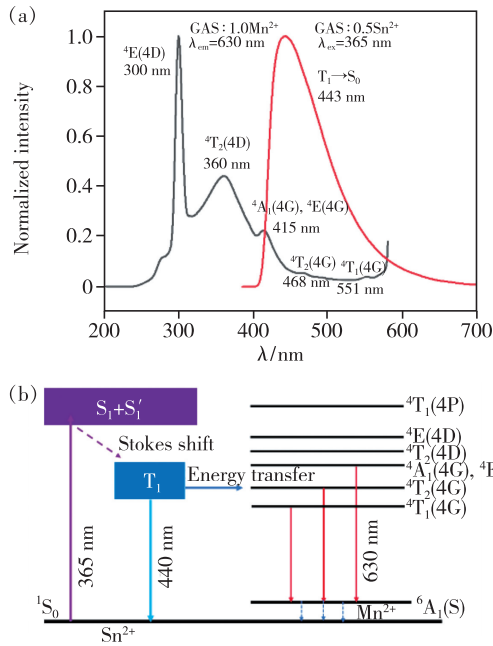


图 3 (a) GAS: 1.0Mn²⁺ 和 GAS: 0.5Sn²⁺ 玻璃的激发和发射光谱; (b) GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ 玻璃的能量传递示意图。

Fig. 3 (a) Excitation and emission spectra of GAS: 1.0Mn²⁺ and GAS: 0.5Sn²⁺ glass. (b) Schematic diagram of energy transfer of GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ glass.

3.3 CIE 色坐标

图 4 所示是 GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%) 玻璃的照片以及玻璃在 365 nm 紫外激发下的照片。随着 Mn²⁺ 掺杂浓度的增加, 玻璃的发光由蓝至红连续变化, Mn²⁺ 浓度大于 2.5% 时, 玻璃产生准白光发射。图 5 显示了 GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ 玻璃的色坐标配位图。样品的组分与色坐标如表 1 所

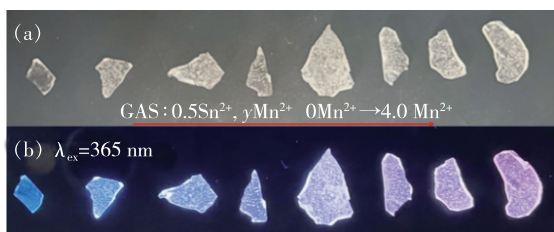


图 4 GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ 玻璃的常规状态 (a) 以及 365 nm 激发下的照片 (b) (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

Fig. 4 Photos of GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ glass under conventional state (a) and excitation at 365 nm (b) (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

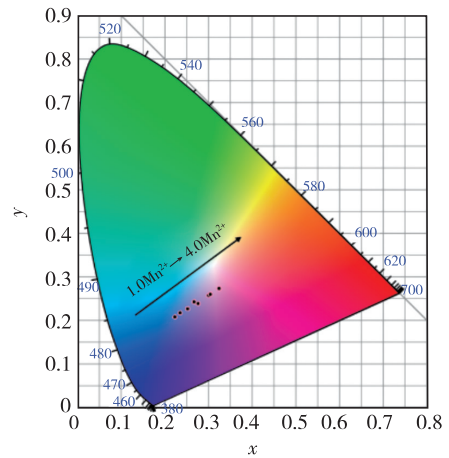


图 5 GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ 玻璃的 CIE 色坐标 (y = 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

Fig. 5 CIE chromaticity diagrams of GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ glass (y = 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

表 1 GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ 玻璃的 CIE 色坐标 (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)、能量传递效率 (η_{ET}) 以及 Sn²⁺ 发光中心的衰减时间

Tab. 1 CIE color coordinates, energy transfer efficiency (η_{ET}) and decay time of Sn²⁺ luminescent centers of GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ glass (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

GAS: 0.5Sn ²⁺ , yMn ²⁺	CIE coordinates	η _{ET} / %	Decay time / μs
y = 0	(0.187, 0.165)	/	11.72
y = 1.0	(0.235, 0.217)	4.52	11.19
y = 1.5	(0.253, 0.226)	11.69	10.35
y = 2.0	(0.267, 0.243)	18.60	9.54
y = 2.5	(0.276, 0.239)	19.37	9.45
y = 3.0	(0.300, 0.257)	22.35	9.10
y = 3.5	(0.305, 0.260)	23.46	8.97
y = 4.0	(0.323, 0.273)	26.54	8.61

示。通过添加 Mn²⁺, 玻璃的色坐标从蓝色到红色连续变化。y = 4.0 时, 玻璃的色坐标为 (0.323, 0.273), 接近准白光发射。另外, 玻璃中 Sn²⁺ 的发射峰在 440 nm 附近, 不需要额外的蓝色荧光粉提高其显色性, 这也是目前 Sn²⁺ 掺杂发光玻璃的一个显著优势^[12]。因此, GAS: 0.5Sn²⁺, yMn²⁺ 共掺杂玻璃材料在 W-LED 中具有潜在的应用前景。

3.4 光致发光量子产率

表 2 所示为激发波长为 365 nm、发射范围 200 ~ 800 nm 下 GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ 玻璃的光致发光量子产率 (PLQY)。如表 2 所示,在所有的 Sn²⁺-Mn²⁺ 共掺杂玻璃中,PLQY 范围为 25.48% ~ 13.79%,其中 GAS:0.5Sn²⁺ 的 PLQY 为 30.92%。随着 Mn²⁺ 浓度的增加,玻璃的 PLQY 逐渐减小,这种随着共掺杂离子含量增加 PLQY 减小的趋势和 Zhang^[27] 报道的 Sn²⁺-Dy³⁺ 共掺 FPG 玻璃的情况类似。

表 2 GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ 玻璃的 PLQY (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

Tab.2 PLQY of GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ glass (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

Composition	PLQY/%	Refer
GAS:0.5Sn ²⁺	30.92	This work
GAS:0.5Sn ²⁺ ,1.0Mn ²⁺	25.48	This work
GAS:0.5Sn ²⁺ ,1.5Mn ²⁺	23.04	This work
GAS:0.5Sn ²⁺ ,2.0Mn ²⁺	17.89	This work
GAS:0.5Sn ²⁺ ,2.5Mn ²⁺	17.52	This work
GAS:0.5Sn ²⁺ ,3.0Mn ²⁺	15.85	This work
GAS:0.5Sn ²⁺ ,3.5Mn ²⁺	14.61	This work
GAS:0.5Sn ²⁺ ,4.0Mn ²⁺	13.79	This work
YAG:Ce ³⁺	88.56	This work as standard sample
α-Sr ₂ P ₂ O ₇ :Sn ²⁺ ,Mn ²⁺	56	[16]
FPG glass:Sn ²⁺ ,Dy ³⁺	56.3	[27]

3.5 能量传递效率

图 6 所示为激发波长为 365 nm、监测发射波长为 455 nm 时 GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ 玻璃中 Sn²⁺ 发光中心的 PL 衰减时间曲线。衰减时间曲线表明,加入 Mn²⁺ 离子后,Sn²⁺ 的衰减时间随着 Mn²⁺ 含量的增加而减小。Sn²⁺ 中心的 PL 发射强度和衰减时间的减小清楚地表明在光致发光过程中从 Sn²⁺ 到 Mn²⁺ 中心的能量传递 (ET)。为了定量讨论,发射过程中的 ET 效率 (η_{ET}) 由下式给出^[12]:

$$\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}, \quad (2)$$

其中 τ_{DA} 和 τ_D 分别是具有和不具有激活剂 Mn²⁺ 阳离子的 Sn²⁺ 中心的衰减时间。表 1 显示了不同 GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ 玻璃的 Sn²⁺ 发光中心的衰减时间数值和能量传递效率。

图 7(a) 显示了 GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ 玻璃中 Sn²⁺ 中心的衰减时间和 ET 效率的函数关系。随

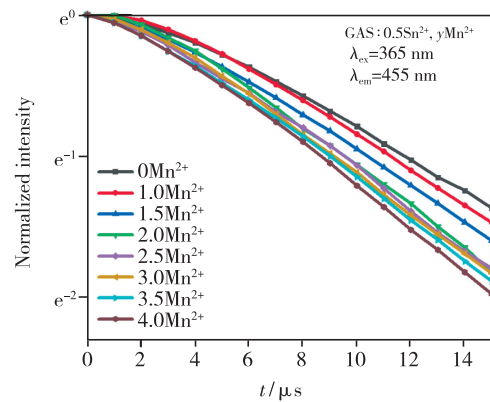


图 6 GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ 玻璃的衰减时间曲线 (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

Fig.6 Decay time curves of GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ glass (y = 0, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)

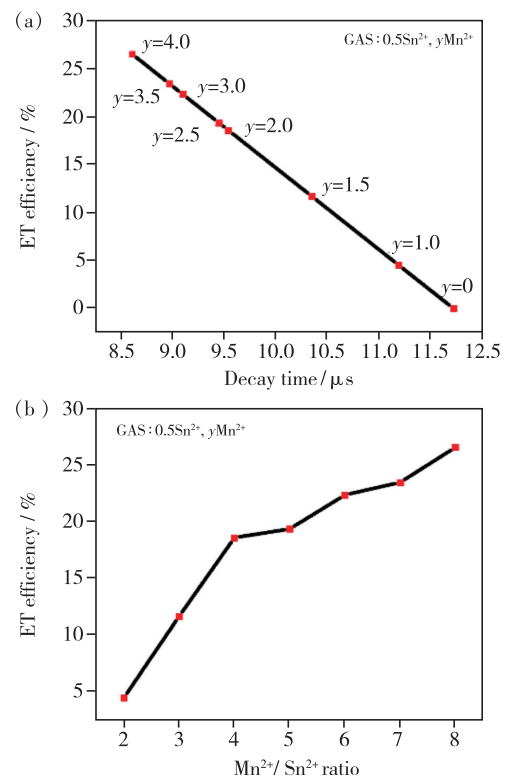


图 7 GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ 玻璃的衰减时间与能量传递效率的关系 (a)、Mn²⁺ 与 Sn²⁺ 比率与能量传递效率的关系 (b) (y = 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)。

Fig.7 Relationship between decay time and energy transfer efficiency (a), Mn²⁺ and Sn²⁺ ratio and energy transfer efficiency (b) of GAS:0.5Sn²⁺,yMn²⁺ glass (y = 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0%)。

着 Mn^{2+} 含量的增加, ET 效率逐渐增加。当 Mn^{2+} 含量大于 4.0% 时, ET 效率超过 25%。图 7(b) 显示了 $\text{Mn}^{2+}/\text{Sn}^{2+}$ 比与 ET 效率的函数关系, 它表明敏化剂与激活剂之间的距离缩短了。由于 η_{ET} 值取决于 $\text{Sn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 比, 但是该玻璃中 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递效率不高(与之相比, Mn^{2+} - Sn^{2+} 共掺杂的 $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ 玻璃的能量传递效率超过 90%^[11]), 因此我们认为 GAS 玻璃中 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 中心几乎均匀地分散在玻璃中, 并未形成 Sn^{2+} - Mn^{2+} 簇状结构^[14]。

3.6 能量传递机制

在交换相互作用或者多级相互作用中, 有 Dexter 的敏化剂与激活剂之间的能量传递公式^[28], 即:

$$\ln \frac{I_{\text{Sn}0}}{I_{\text{Sn}}} \propto C, \quad (3)$$

$$\frac{I_{\text{Sn}0}}{I_{\text{Sn}}} \propto C^{\frac{\alpha}{3}}, \quad (4)$$

$I_{\text{Sn}0}$ 是单掺 Sn^{2+} 玻璃的积分强度, I_{Sn} 是 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺玻璃中 Sn^{2+} 部分的积分强度, C 是 Mn^{2+} 的浓度。公式(3)对应了交换相互作用, 而公式(4)中

$\alpha = 6, 8, 10$, 分别对应偶极-偶极相互作用、偶极-四极相互作用和四极-四极相互作用。

图 8 给出了 $\ln \frac{I_{\text{Sn}0}}{I_{\text{Sn}}}$ 对 C 以及 $\frac{I_{\text{Sn}0}}{I_{\text{Sn}}}$ 对 $C^{\frac{\alpha}{3}}$ 的实际计算值和拟合曲线。图 8(a)、(b) 的拟合曲线为直线, 图 8(c) 的拟合曲线接近直线。这说明从 Sn^{2+} 到 Mn^{2+} 的能量传递机制有可能是通过交换相互作用、偶极-偶极相互作用或偶极-四极相互作用进行的。根据 Dexter 公式^[29]:

$$R_c^8 = \frac{3.024 \times 10^{12} \lambda_s^2 P_A}{E_s^4} \int F_s(E) F_A(E) dE, \quad (5)$$

R_c 表示敏化剂到激活剂能量传递的距离; λ_s 是敏化剂 Sn^{2+} 的发射波长; P_A 是 Mn^{2+} 离子的光吸收跃迁振子强度, 在此取为 10^{-10} ; E_s 为敏化剂 Sn^{2+} 的发射能量; $F_s(E)$ 和 $F_A(E)$ 分别表示敏化剂的发射光谱和激活剂的激发光谱能量归一化后的函数, 即 1。通过公式计算 R_c 为 0.56 nm, 由此可知在 Sn^{2+} 到 Mn^{2+} 的能量传递过程中, 偶极-偶极相互作用起主要作用^[30]。由于极高的能量传递效率, Masai 等认为磷酸盐玻璃中交换相互作用在 Sn^{2+} 到 Mn^{2+} 的能量传递过程中起重要作用^[14]。

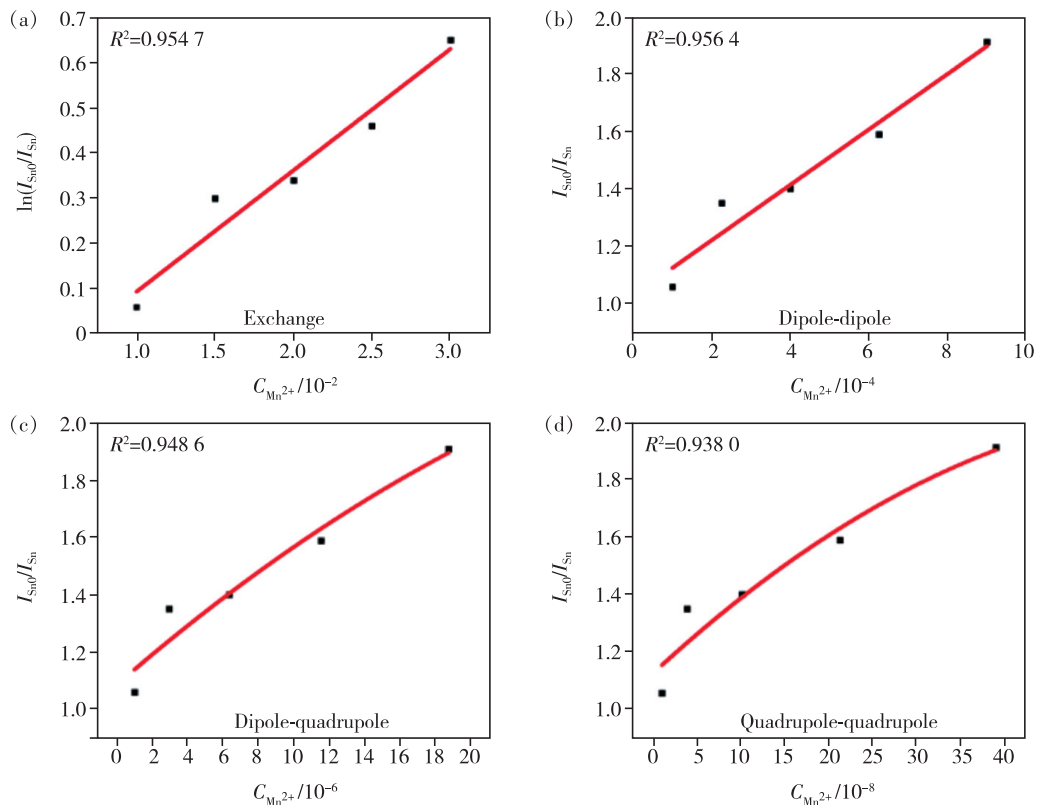


图 8 Sn^{2+} 的 $\ln(I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}})$ 对 $C_{\text{Mn}^{2+}}$ (a)、 $I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}}$ 对 $C_{\text{Mn}^{2+}}^{6/3}$ (b)、 $I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}}$ 对 $C_{\text{Mn}^{2+}}^{8/3}$ (c)、 $I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}}$ 对 $C_{\text{Mn}^{2+}}^{10/3}$ (d) 的依赖关系。

Fig. 8 Dependence of $\ln(I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}})$ vs $C_{\text{Mn}^{2+}}$ (a), $I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}}$ vs $C_{\text{Mn}^{2+}}^{6/3}$ (b), $I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}}$ vs $C_{\text{Mn}^{2+}}^{8/3}$ (c), $I_{\text{Sn}0}/I_{\text{Sn}}$ vs $C_{\text{Mn}^{2+}}^{10/3}$ (d) of Sn^{2+} ions.

另外, Masai 研究了 Sn^{2+} 到稀土离子 (RE^{3+}) 的能量传递过程, 同样认为交换相互作用起主要作用^[31]。

3.7 热猝灭

通常白光 LED 由于大功率应用会导致温度升高, 造成发光强度降低或波长漂移的现象^[20], 因此荧光材料需要保持在一定温度下的发光稳定性。图 9 是 GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} 与 GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} 玻璃在 30 ~ 250 °C 温度范围内随温度变化的发射光谱。在 365 nm 激发下, 随着温度升高, 玻璃的整体发射强度逐渐降低。在 210 °C 时, GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} 与 GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} 玻璃的发光强度分别是室温下的 37.20% 和 37.28%。另外, 随着温度升高, 玻璃的色坐标几乎没有发生变化, 说明该玻璃的热猝灭行为不会影响 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递过程。

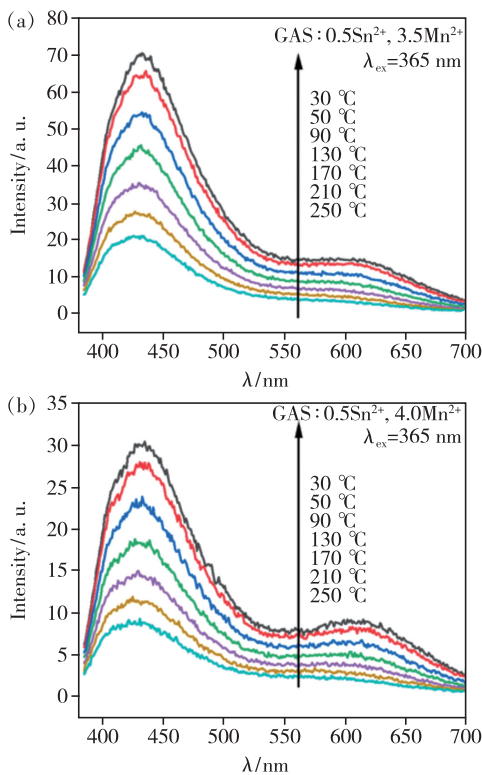


图 9 365 nm 激发下, GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} 玻璃 (a) 与 GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} 玻璃 (b) 的变温发射光谱 (303.15 ~ 523.15 K)。

Fig. 9 Variable temperature emission spectra of GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} glass (a), GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} glass (b) under excitation at 365 nm (303.15 ~ 523.15 K).

根据 Arrhenius 公式^[32], 荧光光谱发光强度与温度的关系由下述公式表示:

$$\frac{I_0}{I_{(T)}} = 1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (6)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数 (8.617×10^{-5} eV/K), I_0 为室温下玻璃的发光强度, $I_{(T)}$ 为不同温度下玻璃的发光强度, ΔE 为 Sn^{2+} 发光中心电子跃迁所需克服的热激活能, A 为常数。以 $-\frac{1}{k_B T}$ 为纵坐标、以 $\ln\left(\frac{I_0}{I_{(T)}} - 1\right)$ 为横坐标拟合得到图 10, 斜率即为 $A * \Delta E$, 再通过 MATLAB 拟合得到玻璃的常数 A 与热激活能 ΔE 的值。表 3 为拟合后得到的玻璃常数 A 与热激活能 ΔE 的值, 可知 GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} 与 GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} 玻璃中 Sn^{2+} 发光中心电子跃迁所需克服的热激活能约为 0.227 eV 和 0.245 eV。即当环境温度升高时, Sn^{2+} 中心的电子获得的热激活能如果大于该能量时, 就能到达³P 能级与电荷迁移态的交点处以无辐射跃迁的形式回到基态。通常来说, 热激活能越大, 材料的热稳定性越好。GAS 玻璃的热激活能高于氮氧化物荧光材料 ($\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:0.05\text{Ce}^{3+}$), 与硅酸盐荧光材料 ($\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{1.4}\text{SiO}_4:0.1\text{Ce}^{3+}, 0.1\text{Na}^+$) 相当^[33], 在

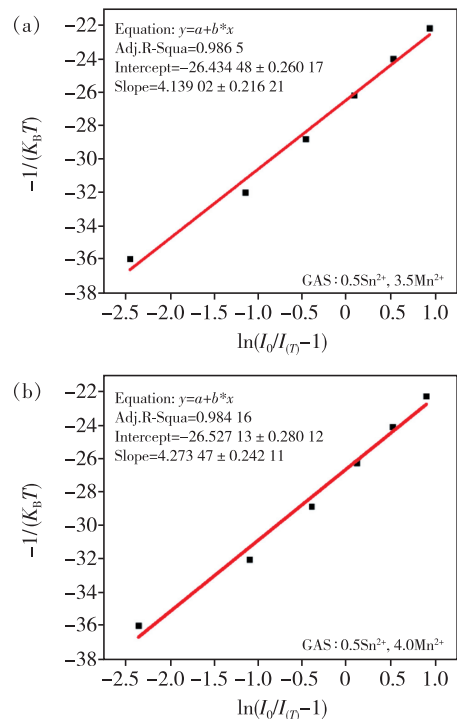


图 10 GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} 玻璃 (a)、GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} 玻璃 (b) 的激活能线性拟合曲线。

Fig. 10 Thermal activation energy linear fitting curve of GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} glass (a) and GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} glass (b)

表 3 MATLAB 拟合 GAS:0.5 Sn^{2+} , $y\text{Mn}^{2+}$ 玻璃后的 A 与 ΔE 值

Tab.3 The data of A , ΔE of GAS:0.5 Sn^{2+} , $y\text{Mn}^{2+}$ glass obtained by MATLAB fitting

Composition	A	$\Delta E/\text{eV}$
GAS:0.5 Sn^{2+} ,3.5 Mn^{2+}	18.27	0.227
GAS:0.5 Sn^{2+} ,4.0 Mn^{2+}	17.41	0.245
$\text{K}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ [33]	/	0.51
$\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{1.4}\text{SiO}_4:0.1\text{Ce}^{3+}$, 0.1 Na^+ [33]	/	0.239
$\text{Li}_2\text{CaSi}_2\text{N}_4:0.05\text{Ce}^{3+}$ [33]	/	0.13

W-LED中具有潜在的应用前景。

4 结 论

本文通过传统的高温熔融淬火法制备了 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂 Gd_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 玻璃。 Mn^{2+} 离子的加入会影响 Sn^{2+} 发光中心的局部配位场, 但不会影响 Sn^{2+} 发光中心的发射能级。在光致发光过程中, 清楚地观察到了从敏化剂 Sn^{2+} 到激活剂 Mn^{2+} 的能量传递。加入 Mn^{2+} 离子后, Sn^{2+}

的衰减时间随着 Mn^{2+} 含量的增加而减小, Mn^{2+} 离子浓度为 4.0% 时, 能量传递效率超过 25%。阐述了铝硅酸盐玻璃中 Sn^{2+} - Mn^{2+} 的能量传递机制, 在 Sn^{2+} 到 Mn^{2+} 的能量传递过程中, 偶极-偶极相互作用起主要作用。玻璃中 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 中心几乎均匀地分散在这些玻璃中。 Sn^{2+} - Mn^{2+} 共掺杂玻璃中最大光致发光量子产率为 25.48%, 随着 Mn^{2+} 离子浓度的增加而减小。GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} 玻璃的色坐标为 (0.323, 0.273), 接近准白光发射。且 GAS:0.5 Sn^{2+} , 3.5 Mn^{2+} 、GAS:0.5 Sn^{2+} , 4.0 Mn^{2+} 玻璃中 Sn^{2+} 发光中心电子跃迁所需克服的热激活能大约为 0.227 eV 和 0.245 eV, 与常见的硅酸盐荧光材料相当。因此 GAS: $x\text{Sn}^{2+}$, $y\text{Mn}^{2+}$ 共掺杂玻璃材料在 W-LED 中具有潜在的应用前景。

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.20220042>。

参 考 文 献:

- [1] TONZANI S. Lighting technology: time to change the bulb [J]. *Nature*, 2009, 459(7245):312-314.
- [2] PHILLIPS J M, COLTRIN M E, CRAWFORD M H, *et al.* Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2007, 1(4):307-333.
- [3] GUO H, WEI R F, WEI Y L, *et al.* $\text{Sb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped tunable white emitting borosilicate glasses for LEDs [J]. *Opt. Lett.*, 2012, 37(20):4275-4277.
- [4] MASAI H, TANIMOTO T, FUJIWARA T, *et al.* Correlation between emission property and concentration of Sn^{2+} center in the $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ glass [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(25):27319-27326.
- [5] OOMEN E W J L, PEETERS R C M, SMIT W M A, *et al.* The luminescence of the Sb^{3+} ion in $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) [J]. *J. Solid State Chem.*, 1988, 73(1):151-159.
- [6] TREFILOVA L N, CHARKINA T, KUDIN A, *et al.* Radiation defects creation in $\text{CsI}(\text{Tl})$ crystals and their luminescence properties [J]. *J. Lumin.*, 2003, 102-103:543-550.
- [7] 徐扬宇, 胡鹤. Mn^{2+} , Pb^{2+} 共掺杂 ZnS 纳米材料制备及光致发光 [J]. *发光学报*, 2007, 28(4):589-593.
XU Y Z, HU H. Preparation and photoluminescence properties of ZnS nanocrystals co-doped with Mn^{2+} and Pb^{2+} [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2007, 28(4):589-593. (in Chinese)
- [8] MAO W, CAI M Z, XIE W Q, *et al.* Tunable white light in trivalent europium single doped tin fluorophosphates ultra-low melting glass [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 805:205-210.
- [9] MASAI H, FUJIWARA T, MATSUMOTO S, *et al.* Emission property of Sn^{2+} -doped $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2014, 383:184-187.
- [10] WANG Y J, LI Y, HAN S, *et al.* Continuously tunable broadband emission of Mn^{2+} -doped low-melting point Sn-F-P-O glasses for warm white light-emitting diodes [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(12):5564-5570.
- [11] MASAI H, HINO Y, YANAGIDA T, *et al.* Photoluminescence and radioluminescence properties of MnO-doped $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2015, 42:381-384.
- [12] MASAI H, FUJIWARA T, MATSUMOTO S, *et al.* White light emission of Mn-doped $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ glass containing no

- rare earth cation [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(15):2868-2870.
- [13] 陈肖慧,季宇航,袁曦,等. Mn 掺杂 CsPbCl₃ 钙钛矿量子点的发光性质 [J]. 发光学报, 2018, 39(5):609-614.
CHEN X H,JI S H,YUAN X, *et al.* Photoluminescence properties of Mn doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(5):609-614. (in Chinese)
- [14] MASAI H,HINO Y,YANAGIDA T, *et al.* High energy-transfer rate from Sn²⁺ to Mn²⁺ in phosphate glasses [J]. *Opt. Mater. Express*, 2015, 5(3):617-622.
- [15] 朱红波,师学丽,吴素玉,等. Sr₆Ca₄(PO₄)₆F₂:Eu²⁺,Mn²⁺ 的发光性能调控 [J]. 发光学报, 2020, 41(6):670-678.
ZHU H B,SHI X L,WU S Y, *et al.* Manipulation of luminescence properties of Sr₆Ca₄(PO₄)₆F₂:Eu²⁺,Mn²⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6):670-678. (in Chinese)
- [16] ZHANG X M,JIANG W,PAN Q, *et al.* Preparation of Sn²⁺,Mn²⁺ co-doped α-Sr₂P₂O₇ as rare-earth-free possible white emitting phosphor [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 128:89-92.
- [17] 熊晓波,刘万里,袁曦明,等. SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺,Mn²⁺ 荧光粉的发光性质及其能量传递机理 [J]. 物理学报, 2015, 64(24):247801-1-8.
XIONG X B,LIU W L,YUAN X M, *et al.* Photoluminescence properties and energy transfer of SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺,Mn²⁺ phosphor [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2015, 64(24):247801-1-8. (in Chinese)
- [18] LV T S,XU X H,ZHOU D C, *et al.* Deep-UV-driven emission-tailorable borosilicate glasses by utilization of Sn²⁺ cations as versatile energy-transfer establishers [J]. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2014, 3(5):R89-R94.
- [19] HUA Z H,TANG G,WEI Q H, *et al.* Photoluminescence and scintillation of Sn²⁺-doped gadolinium aluminum-silicate glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2022, 125:112102.
- [20] 徐曼,唐高,史宏声,等. 白光 LED 用 Phosphor-on-Glass (PoG) 材料的制备与表征 [J]. 人工晶体学报, 2019, 48(7):1218-1224.
XU M,TANG G,SHI H S, *et al.* Preparation and characterization of Phosphor-on-Glass (PoG) materials for white LEDs [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2019, 48(7):1218-1224. (in Chinese)
- [21] SUN X Y,GAO P,ZHENG Y Q, *et al.* Enhanced emission intensity of Ce³⁺ ions in Li₂O-B₂O₃-Gd₂O₃ scintillating glasses by adding carbon and Si₃N₄ agent [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, 422:12-15.
- [22] YUAN Y,ZHENG R L,LU Q, *et al.* Excellent color rendering index and high quantum efficiency of rare-earth-free fluosilicate glass for single-phase white light phosphor [J]. *Opt. Lett.*, 2016, 41(13):3122-3125.
- [23] JIMÉNEZ J A. Sensitized red emission from Mn²⁺ ions in phosphate glass *via* silicon-induced defects [J]. *J. Lumin.*, 2021, 231:117771.
- [24] ZHANG Y,LV J W,DING N, *et al.* Tunable luminescence and energy transfer from Gd³⁺ to Tb³⁺ ions in silicate oxyfluoride scintillating glasses *via* varying Tb³⁺ concentration [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2015, 423-424:30-34.
- [25] LATYNINA A,WATANABE M,INOMATA D, *et al.* Properties of Czochralski grown Ce,Gd:Y₃Al₅O₁₂ single crystal for white light-emitting diode [J]. *J. Alloys Compd.*, 2013, 553:89-92.
- [26] ZHENG R L,ZHANG Q,YU K H, *et al.* Continuous tunable broadband emission of fluorophosphate glasses for single-component multi-chromatic phosphors [J]. *Opt. Lett.*, 2017, 42(20):4099-4102.
- [27] ZHENG J J,LU Q,ZHENG R L, *et al.* Highly efficient and tunable white light emission of Sn²⁺-Dy³⁺ co-doped fluorophosphate glasses [J]. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8(7):1780-1787.
- [28] GUO N,YOU H P,SONG Y H, *et al.* White-light emission from a single-emitting-component Ca₉Gd(PO₄)₇:Eu²⁺,Mn²⁺ phosphor with tunable luminescent properties for near-UV light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(41):9061-9067.
- [29] HSU C H,DAS S,LU C H. Color-tunable, single phased MgY₄Si₃O₁₃:Ce³⁺,Mn²⁺ phosphors with efficient energy transfer for white-light-emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159(5):J193-J199.
- [30] CALDIÑO U G. On the Ce-Mn clustering in CaF₂ in which the Ce³⁺→Mn²⁺ energy transfer occurs [J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2003, 15(22):3821-3830.
- [31] MASAI H,HINO Y,YANAGIDA T, *et al.* Energy transfer from Sn²⁺ to RE³⁺ Cations in ZnO-P₂O₅ glass [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2014, 87(4):556-563.
- [32] XIE R J,HIROSAKI N,KIMURA N, *et al.* 2-phosphor-converted white light-emitting diodes using oxynitride/nitride

phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007,90(19):191101-1-3.

- [33] 张曦月,张乐,孙炳恒,等. 高功率密度激发荧光材料的反常热猝灭效应 [J]. *发光学报*, 2021,42(10):1458-1481.

ZHANG X Y,ZHANG L,SUN B H,*et al.* Abnormal thermal quenching effect of high power density excited fluorescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021,42(10):1458-1481. (in Chinese)



华哲浩(1996-),男,浙江舟山人,硕士研究生,2019年于中国计量大学获得学士学位,主要从事闪烁玻璃应用的研究。

E-mail: huazh@ihep.ac.cn



唐高(1981-),男,湖南株洲人,博士,副研究员,2009年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,主要从事闪烁材料的研究。

E-mail: gtang@cjl.u.edu.cn