

Eu²⁺ 掺杂浓度对 Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ 荧光粉 发光特性的影响*

曹仕秀[†] 韩涛 涂铭旌

(重庆文理学院材料交叉学科研究中心, 重庆 402168)

(2011年3月18日收到; 2011年6月8日收到修改稿)

采用化学共沉淀法制备了 Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺ 绿色荧光粉. 用 X 射线衍射仪、荧光分光光度计及光色综合测试系统对 Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺ 绿色荧光粉的相结构、发光性能进行了测试. 结果表明, 其激发光谱分布在 300—480 nm 波长范围, 谱峰位于 389, 430 nm 处, 可以被 InGaN 管芯产生的 360—480 nm 辐射有效激发; 在波长为 430 nm 蓝光激发下, 其发射光谱谱峰位于 531 nm 处. Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺ 绿色荧光粉的发光强度随 Eu²⁺ 掺杂量的增加而增强, 当 Eu²⁺ 掺杂量 x 为 0.04 时, 发光强度达到最大值, 而后开始降低, 发生浓度猝灭. 根据 Dexter 能量共振理论, 浓度猝灭是由电偶极-电偶极相互作用引起的.

关键词: Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, 绿色荧光粉, 发光特性, 白光发光二极管

PACS: 78.55.Hx

1. 引言

半导体发光二极管(LED)以寿命长、节能、环保、体积小、反应速度快等显著优点, 被誉为第四代绿色照明光源, 近年来得到迅速发展. 在目前获得白光 LED 的方法中, 用蓝光 LED 芯片配合 YAG:Ce 黄色荧光粉的技术最为成熟可靠, 但是, YAG:Ce 荧光粉存在稳定性差、光衰减严重、显色性低和色温高等问题, 极大地影响白光 LED 的光效和寿命^[1-3]. 因此, 人们开始研究采用近紫外 LED 芯片激发三基色荧光粉实现白光 LED. 该方法是将三种荧光粉涂在产生近紫外辐射的 LED 管芯上, 管芯激发荧光粉形成红、绿、蓝发射, 三色光相叠加得到白光^[4]. 因此, 研究适合近紫外—蓝光范围高效激发的 LED 用绿色荧光粉显得非常重要.

硅酸盐类物质作为发光材料基质, 发光中心和基质相互作用能量低, 可使发光中心离子直接吸收激发能量, 有利于提高发光效率, 因此, 硅酸盐基质具有较高的发光亮度, 且硅酸盐基质还具有较高的化学稳定性和热稳定性^[5]. 在探索适合近紫外—蓝

光范围激发的白光 LED 荧光粉方面, 稀土离子激活的硅酸盐发光材料引起了人们的高度关注. 对于 (Ca, Sr, Ba)₂(Mg, Zn)Si₂O₇ 系列焦硅酸盐, 其阴阳离子大部分以强共价性离子键相结合, 是性能优良的发光材料基质. 目前, (Ca, Sr, Ba)₂(Mg, Zn)Si₂O₇ 系列焦硅酸盐荧光粉主要采用溶胶凝胶法和高温固相法合成^[6]. 高温固相法合成工艺简单, 但合成温度较高, 对设备要求高, 且高温固相法合成的粉体物相杂, 颗粒分布不均, 同时还因粒径较大需经研磨处理, 造成晶体表面被破坏从而降低了发光效率. 因此, 提高粉体的发光强度、降低荧光粉的制备合成温度, 已成为人们关注和研究的一个热点.

本文采用化学共沉淀法, 在较低的温度下合成了单相 Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺ 绿色荧光粉. 探讨了 Eu²⁺ 激活的 Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺ 荧光粉的荧光性能, 且分析了 Eu²⁺ 掺杂量对荧光粉性能的影响及浓度猝灭机理.

2. 实验

按 Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺ 化学计量比称取原料

* 重庆市科技攻关计划(批准号:2009AB4171)和重庆市教育委员会科学技术研究基金(批准号:KJ111201)资助的课题.

[†] E-mail: zipushu@163.com

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , 其中 Eu_2O_3 纯度为 99.99%, 其余原料均为分析纯.

采用化学共沉淀法合成 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$. 首先, 将 Eu_2O_3 用 HNO_3 溶解. 然后, 将溶解后的溶液加入硅酸钠、硝酸钙和硝酸镁混合溶液中, 反应沉淀出硅酸钙、硅酸铈悬浮液, 再通过 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节悬浮液的 pH 值, 沉淀出氢氧化铈. 最后, 经陈化、过滤、洗涤、干燥后得到前驱物, 在还原气氛下煅烧得到 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉.

采用 DX 型 X 射线衍射 (XRD) 仪 (辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$, 40 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° , 扫描范围为 $10^\circ - 80^\circ$) 测定样品的晶体结构. 采用日立 F-4600 型荧光分光光度计测试样品的激发光谱和发射光谱. 采用 HSP-6000 型光色综合测试系统测试样品的光色性能.

3. 结果及讨论

3.1. 样品的物相分析

图 1 所示为 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 谱. 通过与标准谱对比可知, 本文采用化学共沉淀法制备得到的样品 XRD 数据与国际标准卡片数据一致, 说明合成的样品为纯相 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 晶体.

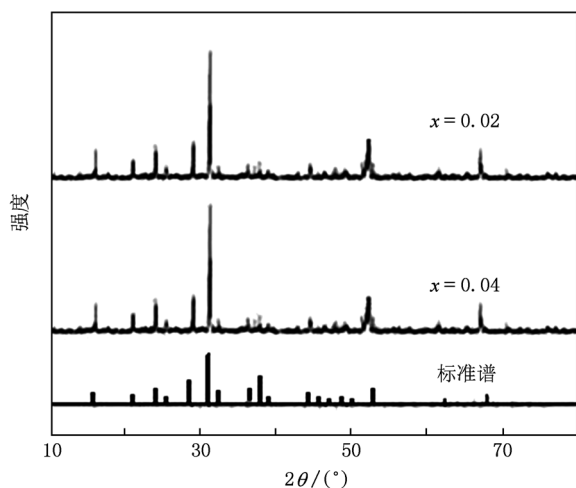


图 1 不同掺杂量的 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ 的 XRD 谱

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 属于四方晶系, 空间群为 $P-42_1m$, 晶胞参数取 $a = b = 7.8332$, $c = 5.0069$,

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 采用下列 Scherrer 公式估算晶粒尺寸^[7]:

$$D_{hkl} = K\lambda / (\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}), \quad (1)$$

其中 D_{hkl} 是 hkl 衍射方向上晶粒的平均厚度, 可作为晶粒尺寸的估算值; K 是与晶粒形状相关的常数 (通常取为 0.89 或 0.9); λ 是入射 X 射线的波长, $\lambda = 0.15406$ nm; $\cos\theta_{hkl}$ 是 hkl 衍射方向的余弦; β_{hkl} 是衍射峰在 $1/2$ 处的宽度. Eu^{2+} 掺杂量 $x = 0.02, 0.04$ 的样品的晶粒尺寸分别为 $D_1, D_2, D_1/D_2 \approx 1.0125$, 由此可知, 样品晶粒尺寸没有随着 Eu^{2+} 掺杂量的增加而增大.

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 晶体结构如图 2 所示. 2 个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体通过共用 1 个 O 原子连在一起, 形成孤立的 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 基团, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 基团再通过四配位的 Mg^{2+} 和八配位的 Ca^{2+} 结合在一起. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体与 $[\text{MgO}_4]^{6-}$ 四面体连接形成层状结构, 阳离子 Ca^{2+} 位于层间. 一个晶胞共包含 4 个 Ca 原子, 2 个 Mg 原子, 4 个 Si 原子和 14 个 O 原子. 双四面体群之间由 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 联系. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 的这种强共价键结合, 使得晶体具有比较强的热稳定性和化学稳定性. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 结构中 Ca^{2+} 的离子半径为 0.112 nm, Mg^{2+} 的离子半径为 0.065 nm, Si^{4+} 的共价半径为 0.117 nm, Eu^{2+} 的离子半径为 0.109 nm. 因为 Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 的半径比较接近, 所以 Eu^{2+} 进入晶格中取代基质中八配位 Ca^{2+} 的位置. 在四方晶系 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 中八配位的 Ca^{2+} 处于四方晶系中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体层间的独特位置, 这也决定了 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 发射出特定波长范围的可见光.

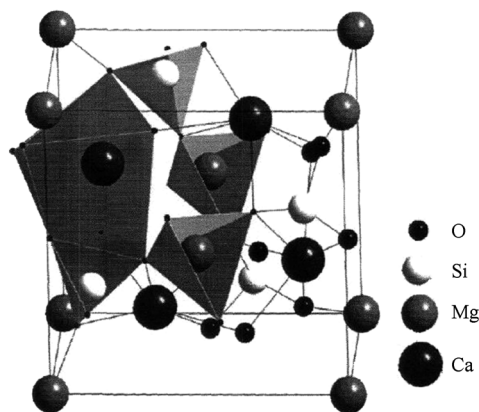


图 2 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构

3.2. 样品的光谱特性

图3所示是在监控波长为531 nm下得到的Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺荧光粉的激发光谱和拟合的发射光谱.从图3可以看出,Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺样品的激发光谱有三个明显的激发峰,分别位于305,389,430 nm处,属于Eu²⁺的4f—5d跃迁吸收带,能够有效吸收的波长范围为360—480 nm.这表明Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺适合作为从近紫外光到蓝光激发的LED用荧光粉.

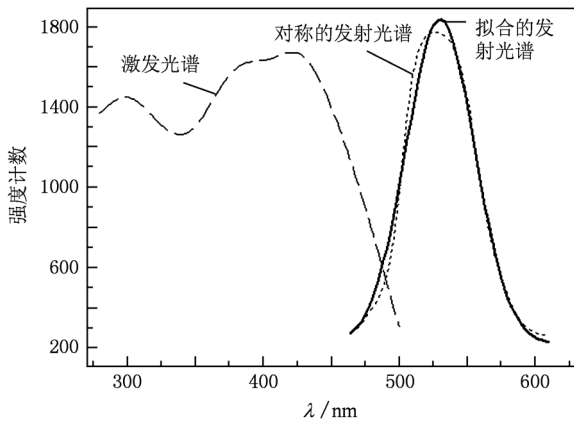


图3 Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺的激发光谱和拟合的发射光谱
监控波长为531 nm

图4所示是在波长为430 nm光激发下得到的Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺荧光粉的发射光谱.从图4可以看出,Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺样品的发射光谱的最大发射峰位于531 nm,半峰宽为78 nm,属于Eu²⁺的4f⁶5d¹—4f⁷(⁸S_{7/2})宽带允许跃迁,这是Eu²⁺的特征发射.由于Eu²⁺的5d态能级较低,和4f态的较高能级相互重叠,所以在某些晶体中电子易被激发到5d态,它的跃迁是从5d态的能级回到4f的基态⁸S_{7/2},这种5d—4f跃迁符合选择定则^[8].由晶体结构得知,Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺只有八配位的Ca²⁺,Eu²⁺只取代这个八配位的Ca²⁺,因此只存在单个发光中心.通常情况下,Eu²⁺中心的4f⁶5d¹—¹S_{7/2}的特征辐射表现为对称的高斯型分布^[9].但是,发射峰两边稍不对称,可能是由于激发光谱与发射光谱有部分重叠,发射光谱产生了再吸收现象.Eu²⁺的4f电子对晶格环境不敏感,5d态能级裸露在外,受晶体场的影响显著,且容易与晶格发生强烈的耦合作用,不同强度晶体场对5d能级劈裂程度不同,从而使得Eu²⁺在不同晶体结构中发射

从紫外到可见光区不同波长的光^[10].

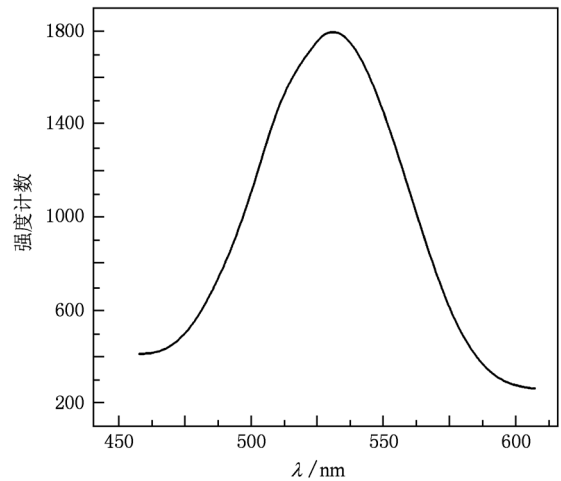


图4 Ca_{1.96}MgSi₂O₇:0.04Eu²⁺的发射光谱 激发波长为430 nm

3.3. 掺杂量对发光强度的影响

图5为Eu²⁺的掺杂量x对Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺发光强度的影响.荧光粉的发光强度主要取决于掺入的激活剂稀土离子的含量,即取决于发光中心的数量.因此,Eu²⁺掺杂量x是影响绿色荧光粉Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺发光强度的主要因素.从图5可以看出,在相同的烧结条件下,随着x的增加,Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺发光强度呈现先增加后降低的趋势,当掺杂量x=0.04时,Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺发光强度达到最大值.

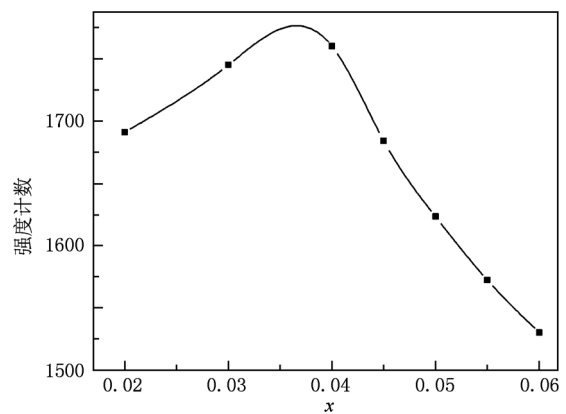


图5 Eu²⁺掺杂量x对Ca_{2-x}MgSi₂O₇:xEu²⁺发光强度的影响

在低浓度掺杂时,发光强度正比于发光中心数量,各个发光中心之间的距离较远,可以看作是相对独立的,它们之间没有相互作用.随着Eu²⁺

浓度的增加,发光中心的数量增加,发光强度提高.随着 Eu^{2+} 掺杂浓度的继续提高,发光中心之间 ($\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{2+}$) 的平均距离缩短,处于激发态的激活剂离子间发生相互作用,则相互间发生了能量的传递,当能量传递速率与 Eu^{2+} 发射速率相同时, $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 发光强度达到最大值.当能量传递速率大于 Eu^{2+} 发射速率时,增加新的能量损耗机理,遇到了猝灭通道,能量就会从这个通道被释放,从而不再对发光作贡献.猝灭中心密度越大,能量损失就越多,相应的发光亮度下降就越明显,发生浓度猝灭, $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 发光强度逐渐降低.此外,如果掺杂浓度过大,激发能量在发光中心之间传递的概率要大大高于转化为辐射的概率,在这个多次传递过程中发生浓度猝灭的概率自然会增加,也会导致发光亮度的降低.

根据 Dexter 能量共振理论^[11],非导电性无机材料中激活剂离子的浓度猝灭机理属于电多极相互作用,即在试样弱吸收光激发下,若激活剂离子的掺杂量 x 足够大,则发光强度 I 与掺杂量 x 的关系遵循下列公式:

$$I/x \propto (r x^{m/3})^{-1}, \quad (2)$$

$$\lg(I/x) = c - (m/3)\lg x,$$

式中 r 为常数, $m = 6, 8, 10$ 分别代表电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用.由图 5 可知, $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 的激活剂 Eu^{2+} 的猝灭浓度为 0.04.根据图 5 得到 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线如图 6 所示.从图 6 可以看出, Eu^{2+} 的掺杂量大于猝灭浓度 0.04 后, $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系呈线性,可以得出该直线的斜率 $-m/3 = -2.12, m \approx 6$,说明

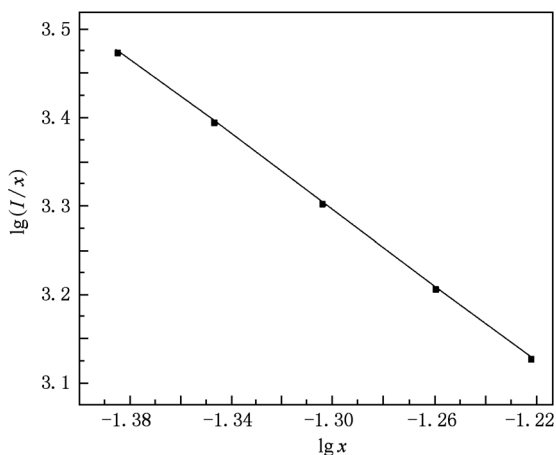


图 6 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 的关系曲线

Eu^{2+} 发射的自身浓度猝灭机理为电偶极-电偶极相互作用.

随着掺杂离子浓度的增加,离子之间的距离逐渐缩短,当距离小于 1 nm 时常会发生浓度猝灭现象,荧光粉的发光强度急剧降低.发生浓度猝灭的原因主要有四个方面.一是激活离子间的交叉弛豫,即随着激活离子浓度的增加,激发态与基态之间的相互作用增强,如 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的发射随着 Tb^{3+} 浓度增加就可能发生 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 或者 $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ 与 $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ 的交叉弛豫过程,导致荧光发射猝灭^[12,13].二是激活能在离子之间迁移,最终传递到

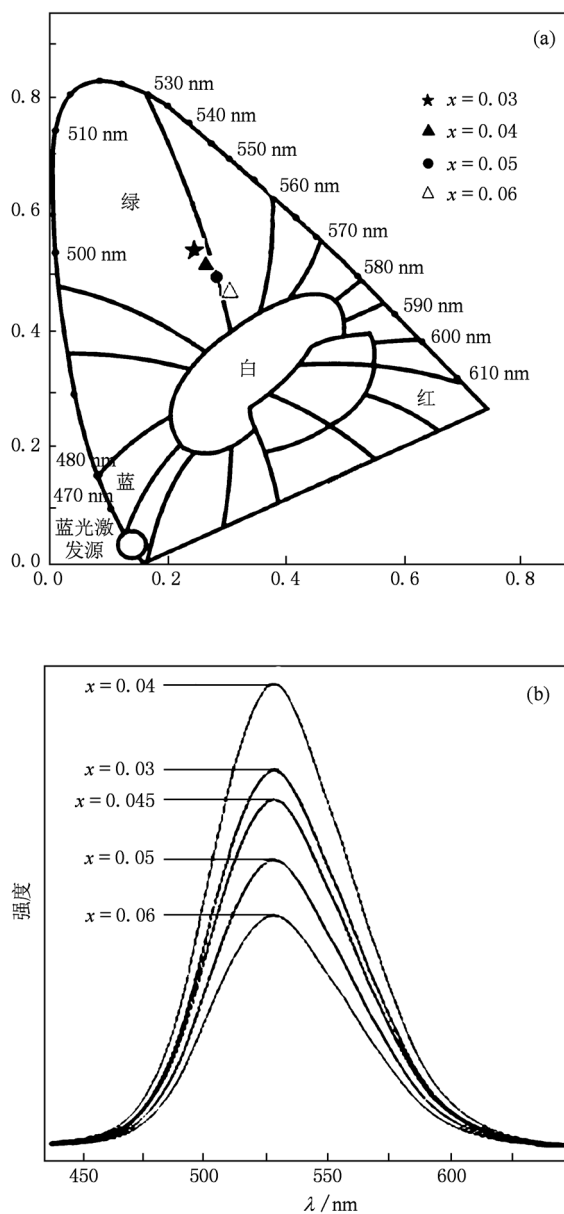


图 7 不同 Eu^{2+} 浓度的 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 的色坐标和发射光谱 (a) 色坐标, (b) 发射光谱

杂质离子形成猝灭中心. 三是基质与激活离子的相互作用, 将能量传递到晶格缺陷^[14]. 四是在材料中由于其他晶格缺陷的大量存在, 可能吸收激活能而形成猝灭中心^[15,16]. 在 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 中引起浓度猝灭的原因可能是稀土激活离子 Eu^{2+} 浓度过高, 使得离子间距变短, 相互作用增强, 发生能量转移.

3.4. 不同 Eu^{2+} 浓度样品的色坐标

图 7 所示为 430 nm 蓝光激发下不同 Eu^{2+} 浓度样品的色坐标和发射光谱. 由图 7(a) 可以看出, 随着浓度的增加, $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 色坐标不断变化. 在 Eu^{2+} 的掺杂量 $x = 0.04$ 时, 色坐标为 (0.2650, 0.5014), 说明 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 是一种较好的绿色荧光粉.

4. 结 论

利用化学共沉淀法合成了 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉. 在波长为 430 nm 蓝光激发下, 其发射主峰位于 531 nm 附近. 监测 531 nm 的发射峰, $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 的激发光谱主要由位于 430 nm 附近的宽带峰构成, 可以被 300—480 nm 范围的近紫外到蓝光有效激发. 随着 Eu^{2+} 掺杂量的增加, $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度先增强后减弱, 当 Eu^{2+} 的掺杂量 $x = 0.04$ 时, 发光强度达到最大值, 这是由 Eu^{2+} 的电偶极-电偶极跃迁引起的. 实验测量了蓝光激发下 $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7: x\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的色坐标, 当 Eu^{2+} 的掺杂量 $x = 0.04$ 时, 色坐标为 (0.2650, 0.5014), 说明其是一种较好的绿色荧光粉.

- [1] Shen C, Shao Q Y, Han X L, Dong Y, Jing J Q 2010 *Chin. J. Lumin.* **31** 44 (in Chinese) [沈超、邵起越、韩学林、董岩、蒋建清 2010 发光学报 **31** 44]
- [2] Park J K, Kim C H, Park S H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1647
- [3] Zhang X M, Li W L, Shi L, Qiao X B, Seo H J 2010 *Appl. Phys. B* **99** 279
- [4] Yang Z P, Liu Y F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4946 (in Chinese) [杨志平、刘玉峰 2006 物理学报 **55** 4946]
- [5] Wang Z J, Li P L, Wang G, Yang Z P, Guo Q L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4575 (in Chinese) [王志军、李盼来、王刚、杨志平、郭庆林 2008 物理学报 **57** 4575]
- [6] Zhang S H, Hu J F, Zhou M B, Wang J J, Xie B 2010 *Chin. J. Lumin.* **31** 54 (in Chinese) [章少华、胡江峰、周明斌、王建军、谢冰 2010 发光学报 **31** 54]
- [7] Guo J L, Shen Y N 2009 *J. Inner Mongolia Normal Univ.* (Nat. Sci. Ed.) **38** 366 (in Chinese) [郭金玲、沈岳年 2009 内蒙古师范大学学报 (自然科学汉文版) **38** 366]
- [8] Fang Y, Ye X Y 2008 *J. Jiangxi Normal Univ.* (Nat. Sci.) **32** 273 (in Chinese) [方英、叶信宇 2008 江西师范大学学报 (自然科学版) **32** 273]
- [9] Zhang X Y, Zhang L L, Zhang Y P, Dong F, Yu C C 2010 *J. Chin. Ceram. Soc.* **38** 206 (in Chinese) [张希艳、张亮亮、张云鹏、董飞、于冲冲 2010 硅酸盐学报 **38** 206]
- [10] Ma M X, Zhu D C, Tu M J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5826 (in Chinese) [马明星、朱达川、涂铭旌 2009 物理学报 **58** 5826]
- [11] Dexter D L, Schulman J H 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1063
- [12] Yang Z P, Ma X, Zhao P P, Song Z F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5387 (in Chinese) [杨志平、马欣、赵盼盼、宋兆丰 2010 物理学报 **59** 5387]
- [13] Wang Z J, Liu H Y, Yang Z P, Guo Q L, Li P L 2009 *J. Chin. Ceram. Soc.* **37** 1585 (in Chinese) [王志军、刘海燕、杨志平、郭庆林、李盼来 2009 硅酸盐学报 **37** 1585]
- [14] Yang Z P, Ma S Y, Yu H W, Ma X 2010 *J. Func. Mater.* **41** 1228 (in Chinese) [杨志平、马淑媛、于红伟、马欣 2010 功能材料 **41** 1228]
- [15] Aitasalo T, Hölsä J, Kirm M 2007 *Radiat. Meas.* **42** 644
- [16] Zhang X G, Zhang J L, Wang R 2010 *Am. Ceram. Soc.* **93** 1368

The effect of Eu^{2+} doping concentration on luminescence properties of $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ green phosphor*

Cao Shi-Xiu[†] Han Tao Tu Ming-Jing

(Research Center for Material Interdisciplinary Science, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402168, China)

(Received 18 March 2011; revised manuscript received 8 June 2011)

Abstract

The $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ green phosphor is synthesized by chemical coprecipitation. X-ray diffraction and the fluorescence spectrophotometry are used to investigate the structural and the luminescent properties of the $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ green phosphor. The result shows that the excitation spectrum of the $\text{Ca}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Eu}^{2+}$ green phosphor extends from 300 nm to 480 nm, and the peaks appear around 389 and 430 nm, thus the phosphor can be excited effectively by InGaN chip in a range of 360—480 nm. The peak of the emission spectrum appears around 531 nm. The emission spectrum intensity first increases and then decreases with Eu^{2+} doping concentration increasing. The strongest emission intensity is obtained when Eu^{2+} doping concentration reaches 0.04. The concentration self-quenching is attributed to the d-d interaction according to the Dexter theory.

Keywords: $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$, green phosphors, luminescence properties, white light emitting diodes

PACS: 78.55.Hx

* Project supported by the Science and Technology Key Program of Chongqing, China (Grant No. 2009AB4171) and the Science and Technology Research Foundation of the Education Committee of Chongqing, China (Grant No. KJ111201).

[†] E-mail: zipushu@163.com