

Ce³⁺, Mn²⁺ 共掺的 Ca₄Y₆(SiO₄)₆F₂ 的发光性质和能量传递*

米瑞宇 夏志国† 刘海坤

(中国地质大学(北京)材料学院, 北京 100083)

(2013年2月26日收到; 2013年3月12日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 Ca_{4-x}Y_{5.95}(SiO₄)₆F₂: 0.05Ce³⁺, xMn²⁺ 系列荧光粉, 并对其发光性质以及 Ce³⁺, Mn²⁺ 在 Ca₄Y₆(SiO₄)₆F₂ (CYSF) 基质中的能量传递过程进行了研究. 相结构研究表明: CYSF 属于一种基于磷灰石结构的类质同象化合物. CYSF: 0.05Ce³⁺, xMn²⁺ 荧光粉在 200—373 nm 为宽带激发光谱, Ce³⁺ 和 Mn²⁺ 在 408 nm 和 602 nm 的发射峰分别由 Ce³⁺ 的 5d → 4f 的跃迁和 Mn²⁺ 的 ⁴T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S) 的跃迁产生. 光谱重叠现象以及荧光寿命测试结果证明了 Ce³⁺ 对 Mn²⁺ 具有敏化作用, 能级结构分析进一步证实该体系中存在 Ce³⁺ → Mn²⁺ 的能量传递过程, 可有效地将 Ce³⁺ 的蓝光转换为红橙光.

关键词: 磷灰石, 发光性质, 能量传递

PACS: 78.55.Hx

DOI: 10.7498/aps.62.137802

1 引言

磷灰石是一族以钙磷酸盐为代表的矿物, 主要包括氟磷灰石、羟磷灰石、氯磷灰石. 磷灰石的晶体化学通式为 A₁₀[PO₄]₆Z₂, 式中 A 是以 Ca²⁺ 为代表的 2 价阳离子, 如 Mg²⁺, Fe²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, 稀土元素离子、碱土金属离子 Na⁺, K⁺ 以及 Ag⁺ 也可进入 A 位, 形成耦合类质同像替换. 结构中 A 离子可占据两种配位位置: 配位数为 9 的 Ca1 与配位数为 7 的 Ca2 位置. 其中 [PO₄]³⁻ 可被 [SiO₄]⁴⁻, [SO₄]²⁻, [CO₃]²⁻, [AsO₄]³⁻, [VO₄]³⁻, [CrO₄]²⁻ 等络阴离子团取代. Z 主要由 O²⁻, F⁻, OH⁻, Cl⁻ 组成, 被称之为通道离子. 磷灰石结构的同质多像变体有很多种类, 并且是作为研究发光特性很好的基质材料^[1-4].

Mn²⁺ 为过渡金属离子, 具有不完全充满的 d 层, 其电子组态为 ³d₅. 其基态为 ⁶S_{5/2}, 第一激发态为 ⁴G. 独立存在时, ⁶S_{5/2} → ⁴G 的跃迁是自旋禁戒

的, 两者之间的跃迁吸收和发射都很弱. 但当 Mn²⁺ 作为激活剂进入基质晶格后, ⁶S_{5/2} 和 ⁴G 能级受晶场干扰发生劈裂, 自旋禁戒部分解除, 增大跃迁概率, 使发光成为可能. 随晶场对跃迁禁戒性的解除程度的大小, 以及 Mn²⁺ 所处基质的不同, Mn²⁺ 的荧光光谱的波长范围在 490—750 nm 之间变化^[5-7]. 目前所了解的以 Mn²⁺ 为发光中心的无机化合物发光材料已经超过了 500 种, 这些材料很多已经被广泛的应用于照明和显示领域. Mn²⁺ 也已经用于磷灰石结构及其类质同像变体基质中作为激活剂. 同时, Ce³⁺, Eu²⁺, Pr³⁺ 等均对 Mn²⁺ 的发光具有敏化作用, 选择合适的敏化剂可提高 Mn²⁺ 的发光效率. 其中以 Ce³⁺ 对 Mn²⁺ 的敏化应用较为广泛, 例如周济等^[8] 对 Ce, Mn 激活氟磷酸钙的发光特性及其相互作用进行了相关研究; Zhang 等^[9] 研究了 Ca₃Gd₇(PO₄)(SiO₄)₅O₂: Ce³⁺/Tb³⁺/Mn²⁺ 荧光粉的发光性质; Li 等^[10] 对 Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂: Ce³⁺/Mn²⁺ 荧光粉的颜色调变和能量传递的一系列深入的讨论.

* 国家自然科学基金(批准号: 51002146, 51272242), 北京市自然科学基金(批准号: 2132050) 和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-12-0950) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xiazg@cugb.edu.cn

但对于 $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ (CYSF) 为基质的荧光粉, 还没有相关深入的研究. Ce^{3+} 离子具有强而宽的 4f-5d 吸收带, 该吸收带能有效地吸收能量, 使 Ce^{3+} 离子本身发光或将能量传递给其他离子起敏化作用, 且应用广泛. 本文采用高温固相法合成 $\text{Ca}_{4-x}\text{Y}_{5.95}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2: 0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x \leq 0.5$) 系列荧光粉, 对其发光性质及其能量传递进行了研究, 光谱测试以及寿命测试结果证明了能量传递过程的发生.

2 实验部分

2.1 样品的制备

实验主要是以 CaCO_3 (A.R.), Y_2O_3 (A.R.), SiO_2 (A.R.), CeO_2 (99.999%), MnCO_3 (A.R.) 和 NH_4HF_2 (A.R.) 为原料. 过量 100% 的 NH_4HF_2 (A.R.) 为氟源, 防止其在高温下氟的损失. 采用高温固相法, 按所设定好的化学计量比用分析天平准确称量各原料, 在玛瑙研钵中将其混合并研磨均匀, 转入刚玉小坩埚中并放入管式炉, 在还原气氛中 (95% N_2 /5% H_2) 于 1400 °C 下, 充分烧结 4 h, 冷却后研磨, 即得到 $\text{Ca}_{4-x}\text{Y}_{5.95}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2: 0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ (CYSF: 0.05 $\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$) ($x \leq 0.5$) 系列荧光粉以及 $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ (CYSF), $\text{Ca}_{3.95}\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2: 0.05\text{Mn}^{2+}$ (CYSF: 0.05 Mn^{2+}) 荧光粉.

2.2 样品的测试

采用 Hitachi 型 D/MAX2000 型 X 射线粉晶衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 射线), 分析样品的物相. $\lambda = 0.15406$ nm, 步宽 = 0.02, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 扫描角度 10°—70°, 扫描速度 8°/min. 用日本 Hitachi 公司 F-4600 荧光光谱仪测试样品的激发与发射光谱, 激发光源为 150 W 氙灯, 光电倍增管电压为 400 V. 实验测试过程中, 使用 400 nm 滤光片. 根据 CYSF 的物相分析, 由 MDJADE5.0 软件计算出该基质的晶胞参数. 采用荧光光谱仪 (FluoroLog-3, HORIBA) 测定材料荧光寿命. 所有测量均在室温条件下进行.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 由 (a) 到 (e) 依次为标准卡片 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

(JCPDS NO.71-881), CYSF 基质, CYSF: 0.05 Ce^{3+} , 0.05 Mn^{2+} , CYSF: 0.05 Ce^{3+} 以及 CYSF: 0.05 Mn^{2+} 的 X 射线衍射 (XRD) 图. 由图可以看出, 实验获得的 CYSF: 0.05 Ce^{3+} , 0.05 Mn^{2+} , CYSF: 0.05 Ce^{3+} , CYSF: 0.05 Mn^{2+} 样品的衍射峰位置均与基质 CYSF 基本一致, 且无其他杂质衍射峰出现, 结晶良好, 物相纯净. 由于目前还没有 CYSF 的标准卡片, 故将其与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (JCPDS NO.71-881) 进行对比, 衍射峰位置均相互对应, 同时证明了当 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 发生类质同象替换: Y^{3+} 取代 Ca^{2+} , $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 取代 $[\text{PO}_4]^{3-}$, 保持电荷平衡时, 不会引起基质晶格明显的改变. 如 1978 年 Trojer 等^[11] 报道: CYSF 属于磷灰石型化合物, 是六方晶系 $P63/m$ (176) 空间群, $a = b = 9.33$ Å, $c = 6.84$ Å. 本文将图 1(c) 中的 XRD 数据导入 MD JADE5.0 软件中, 得到该样品的晶格参数 $a = b = 9.355$ Å, $c = 6.769$ Å, $V = 513.05$ Å³, $Z = 1$.

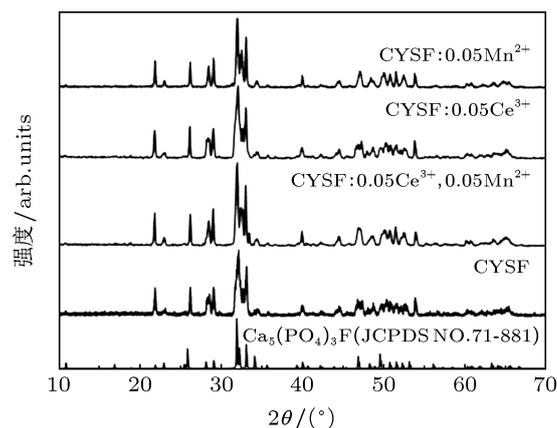


图 1 不同样品的 XRD 谱图 (a) CYSF: 0.05 Mn^{2+} ; (b) CYSF: 0.05 Ce^{3+} ; (c) CYSF: 0.05 Ce^{3+} , 0.05 Mn^{2+} ; (d) CYSF 和 (e) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 标准数据 (JCPDS NO.71-881)

3.2 荧光光谱分析

图 2 是 CYSF: 0.05 Ce^{3+} , 0.5 Mn^{2+} , CYSF: 0.05 Ce^{3+} 与 CYSF: 0.2 Mn^{2+} 荧光粉的光谱图. 其中图 2(a) 为样品 CYSF: 0.05 Ce^{3+} 的激发 (PLE) 和发射光谱 (PL). Ce 原子的电子构型为 $4f^15d^16s^2$, 失去 3 个电子的 Ce^{3+} 的电子构型是 $[\text{Xe}]4f^1$. Ce^{3+} 与基质晶格相互作用较强, 吸收跃迁过程中存在 Stokes 效应. 在较高能量激发下, 电子首先激发到能较高的 5d 态上, 然后无辐射弛豫到能量最低的 5d 态, 最后跃迁到 $2F_{5/2}$ 和 $2F_{7/2}$ 基态从而形成发光^[12-14]. 理论上已知 $2F_{5/2}$ 与 $2F_{7/2}$ 两能级的能量间距约为 2000 cm^{-1} . Ce^{3+} 的发射光谱经过 Gaussian 拟合曲线, 分解得到两个明显的 Gaussian 分布

光谱(图 2(a)中虚线所示),光谱峰值分布在 404 nm (24752 cm^{-1}), 438 nm (22831 cm^{-1}), 它们之间的能量差 ΔE 约为 1921 cm^{-1} [15,16]. 这与理论上已知的结果非常符合,这个能量差值正好对应了 Ce^{3+} 基态 $^2F_{5/2}$ 与 $^2F_{7/2}$ 之间的能最差. 因而可以证明所观察到的 Ce^{3+} 的发射确是激发的 $5d$ 态最低子能级到二重态 2F_J 的跃迁 [17]. 选择 325 nm 紫外线照射下,可观察到明显的蓝光发射,这是由于 $\text{Ce}^{3+}5d \rightarrow 4f$ 的电子跃迁,形成了 350—550 nm 的宽带发射光谱,其最高峰值为 408 nm.

图 2(b)为 $\text{CYSF}:0.2\text{Mn}^{2+}$ 的激发 (PLE) 和发射光谱 (PL). Mn^{2+} 为过渡金属离子,具有不完全充满的 d 层,其电子组态为 $3d^5$. Mn^{2+} 的发射光谱对应于 $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$ 的能级跃迁,由于这两个能级的斜率不同,因而 Mn^{2+} 的发射谱是一条宽带谱. 它的位置强烈的取决于所处基质的晶体场环境,发射光的颜色可从绿色到红色,即在四面体配位环境中通常产生绿色发射,而在在八面体配位环境中产生从橘黄色到红色的发射 [18]. 由图可以看出在 409 nm 激发下所得的发射图谱是一个以 608 nm 为主峰的宽带谱,激发光谱中从 300—400 nm 之间有一些相对较弱的峰,其对应的即 $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4E(^4D)$, $^4T_2(^4D)$, [$^4A_1(^4G)$, $^4E(^4G)$] 跃迁. 因为这些频带被分配到自旋禁阻跃迁在 $3d^5$ 的 Mn^{2+} 离子的电子组态,因此这些吸收峰的强度是低的. 图 2(c)所示为 $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 样品的激发 (PLE) 和发射光谱 (PL). 通过对比图 2(a) $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 的 350—550 nm 的宽带发射光谱与 $\text{CYSF}:0.2\text{Mn}^{2+}$ 以 409 nm 为主峰的宽带激发图谱,很明显的看出光谱重叠现象. 分别以 602 nm 和 408 nm 作为监测波长,得到的激发光谱是一致的,并和图 2(a) 中单掺杂 Ce^{3+} 样品的激发峰也相似,从而可以发现, Mn^{2+} 的激发光谱形状与 Ce^{3+} 的激发光谱一致. 这说明激发能量被 Ce^{3+} 吸收后可以有效地传递给 Mn^{2+} 离子,从而证实了 Ce^{3+} 与 Mn^{2+} 之间存在能量传递 [19].

图 3 所示为 $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 样品在近紫外光 325 nm 的激发下所得的系列发射图谱 (PL). 该材料呈两峰宽带发射,主峰分别为 408 和 602 nm,其中 408 nm 发射峰来源于 Ce^{3+} 中心,而 Ce^{3+} 中心的能量传递增强了 Mn^{2+} 的 602 nm 橙红色发射. Ce^{3+} 离子的浓度固定为 0.05,随着 Mn^{2+} 浓度的不断增加 ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.30, 0.45, 0.50$),以 408 nm 为中心的发射峰的强度逐渐减弱,而以 602 nm 为

中心的发射峰强度相应地依次升高,且荧光粉的颜色由蓝色逐渐到橙红色递变,上述实验事实证明了 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 之间所存在的能量传递.

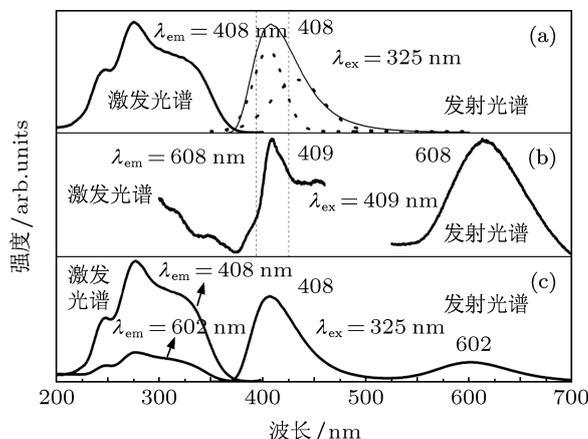


图 2 $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}$, $\text{CYSF}:0.2\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}, 0.05\text{Mn}^{2+}$ 的荧光激发和发射光谱图

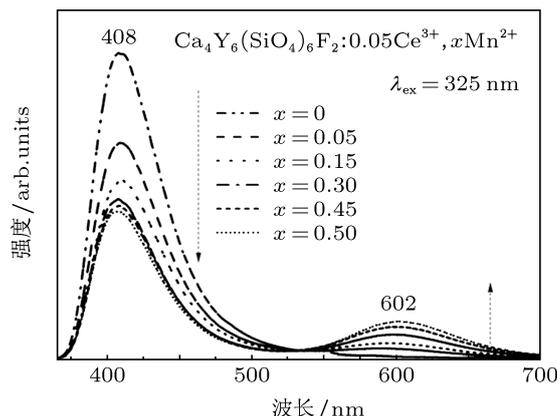


图 3 $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 系列荧光粉的荧光发射图谱

3.3 荧光寿命分析及能量传递过程

为了进一步研究 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 能量传递过程,本文选取了 $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0, 0.15, 0.30, 0.45$) 系列荧光粉,当固定敏化剂 Ce^{3+} 的浓度为定值,检测发射波长为 408 nm,即 $\text{Ce}^{3+}5d \rightarrow 4f$ 电子跃迁的荧光寿命衰减曲线,如图所示. 如文献 [16, 17] 所述, $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 样品可选用以下公式进行一次线性拟合:

$$I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

式中 $I(t)$ 是荧光强度, I_0 是初始荧光强度, A_1 是常数, τ 是其荧光寿命. 经数据拟合计算得 $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}$ 样品中 Ce^{3+} 的荧光寿命为 64.88 ns. 随着激活剂 Mn^{2+} 的引入, $\text{CYSF}:0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ ($x =$

0.15, 0.30, 0.45) 样品中 Ce^{3+} 的荧光寿命需要利用非线性拟合公式进行计算 [20-22]:

$$\tau = \frac{\int_0^\infty I(t)tdt}{\int_0^\infty I(t)dt}, \quad (2)$$

其中, $I(t)$ 表示 t 时的荧光寿命强度, τ 是其荧光寿命. 此时得到 Ce^{3+} 的荧光寿命值分别为 56.99, 50.81, 47.04 ns. 由上述数据可以发现: 随着激活剂 Mn^{2+} 掺杂量的增大, Ce^{3+} 的荧光寿命减小. 当 Mn^{2+} 的摩尔分数增加至 0.45 时, Ce^{3+} 的寿命缩短到 47.04 ns. 这说明随着 Mn^{2+} 掺杂量的增大, 在离子之间发生了 Ce^{3+} - Mn^{2+} 能量传递, 从而导致 Ce^{3+} 寿命的缩短. 进一步地, 如图 5 所示, 图中给出了 $\text{CYSF}: 0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 样品中 Mn^{2+} 在 602 nm 处荧光寿命. 通常来说, 随着激活剂离子浓度的增加会导致离子之间的能量传递概率增加, 从而使得该离子的荧光寿命降低. 但是, 由图 5 可见, Mn^{2+} 的荧光寿命值随着 Mn^{2+} 浓度的增加而增加, 这也从一个侧面证实了 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 间能量转移. Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 间能量传递效率可由以下公式计算得到 [16,23]:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{so}}, \quad (3)$$

上述公式中, η_T 是能量传递效率, τ_s 是掺杂浓度为 x 时的荧光寿命值, τ_{so} 是单掺 Ce^{3+} 的荧光寿命值, 效

率值如图 4 所示, 其最大能量传递效率为 27.49%.

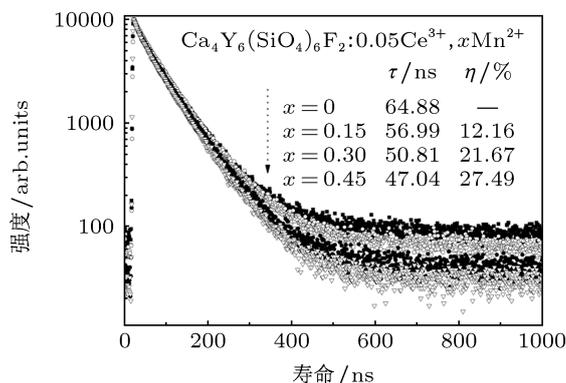


图 4 CYSF: 0.05 $\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 样品中 Ce^{3+} 在 408 nm 处荧光寿命

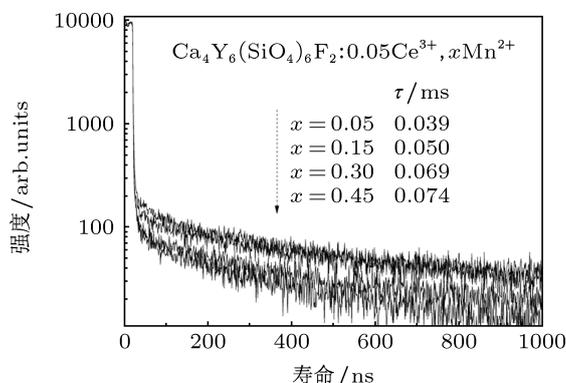


图 5 CYSF: 0.05 $\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 样品中 Mn^{2+} 在 602 nm 处荧光寿命

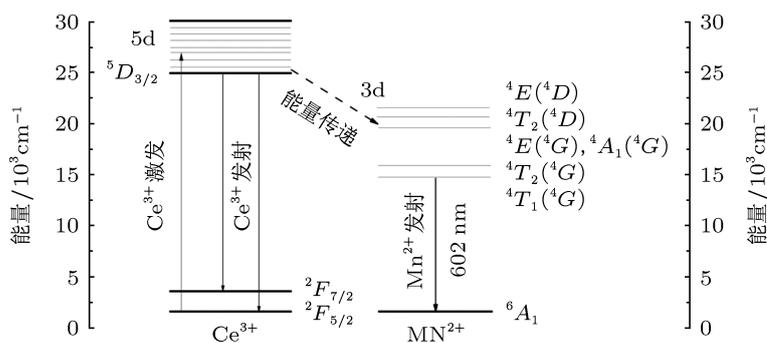


图 6 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的能级结构图

图 6 所示的 $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 的能级结构图揭示了 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 在 CYSF 基质中的能量传递机理. 当以 325 nm 为检测波长, 得到 $\text{CYSF}: 0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 的发射光谱, 由以 408 nm 和 602 nm 为中心的两个强度差别较大的谱带构成, 分别归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 和 Mn^{2+} 的 ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$ 跃迁光发射. Ce^{3+} 作为敏化剂, 吸收基态的紫外光的能量到激发态, 然后将其有效地传递到激活剂 Mn^{2+} 的

4T_1 能级. 在此过程提高 Mn^{2+} 的发射强度, 并相应的减弱 Ce^{3+} 发射峰的强度 [24]. 上述能级图也展示了 $\text{CYSF}: 0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉体系中所存在 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递过程.

4 结论

本文采用高温固相法制备了 $\text{CYSF}: 0.05\text{Ce}^{3+},$

$x\text{Mn}^{2+}$ 系列荧光粉, 结构分析表明 CYSF 属于一种基于磷灰石结构的类质同象化合物. 光谱分析研究表明: CYSF: 0.05Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉在 200—373 nm 为宽带激发光谱, Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 在 408 nm 和 602 nm 的发射峰分别由 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的跃迁和 Mn^{2+} 的 ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$ 的跃迁产生, 而随着 Mn^{2+} 浓度增大, 该体系可有效地将 Ce^{3+} 的

蓝光转换为 Mn^{2+} 发射的红橙光. 荧光寿命分析表明 CYSF: 0.05Ce^{3+} 样品为一次衰减, 而 CYSF: 0.05Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$ 样品为非线性衰减, 逐渐减小的 Ce^{3+} 寿命结果证明了 Ce^{3+} 向 Mn^{2+} 的能量传递, 并结合能级图展示了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递过程.

- [1] Liu Y, Peng M S 2003 *Acta Petro. Et Mineralogica* **22** 413 (in Chinese) [刘羽, 彭明生 2003 岩石矿物学杂志 **22** 413]
- [2] Zhang M L, Wang G L, Zhao H, Sun L P, Huo L H, Gao S 2005 *Journal of natural Science of HeiLongjiang University* **22** 593 (in Chinese) [张密林, 王贵领, 赵辉, 孙丽萍, 霍丽华, 高山 2005 黑龙江大学自然科学学报 **22** 593]
- [3] Zhu G, Wang Y H, Ci Z P, Liu B T, Shi Y R, Xin S Y 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** 236
- [4] Thomas D, Abhilash P, T Sebastian M 2013 *J. Alloy Compd.* **546** 72
- [5] Xia Z G, Du P, Liao L B, Li G W, Jin S 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** 1087
- [6] Yang W J, Chan T M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101903
- [7] Yang Z P, Yang G W, Wang S L, Tian J, Li P L, Li X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 581 (in Chinese) [杨志平, 杨广伟, 王少丽, 田晶, 李盼来, 李旭 2008 物理学报 **57** 581]
- [8] Zhou J, Tang D M, Luo X 1988 *Chin. J. Lumin.* **9** 152 (in Chinese) [周济, 唐道明, 罗晔 1988 发光学报 **9** 152]
- [9] Zhang Y, Li G G, Geng D L, Shang M M, Peng C, Lin J 2012 *Inorg. Chem.* **51** 11655
- [10] Li G G, Geng D L, Shang M M, Peng C, Cheng Z Y, Lin J 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 13334
- [11] Trojer F, Lancy G, Paul O' Connor G, Wickham W, Tannenberger H, Geneva U S Patent 4 120 730 [1978-10-17]
- [12] Liu W R, Huang C H, Wu C P 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 6869
- [13] Kristin A D, Nathan C G, Sara R P 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 18204
- [14] Makhov V N, Kirm M, Stryganyuk G 2012 *J. Lumin.* **132** 418
- [15] Xia Z G, Liu R S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 15604
- [16] Guo N, Song Y H, You H P, Jia G, Yang M, Liu K, Zheng Y H, Huang Y J, Zhang H J 2010 *Eur. J. Inorg. Chem.* **29** 4636
- [17] Zhang X, Liu X R 1989 *J. Chin. Cera. Soc.* **17** 140 (in Chinese) [张晓, 刘行仁 1989 硅酸盐学报 **17** 140]
- [18] Liu H K 1985 *Prog. Phys.* **5** 206 (in Chinese) [刘洪楷 1985 物理学进展 **5** 206]
- [19] Yang Z P, Liu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X L, Yang J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 546 (in Chinese) [杨志平, 刘玉峰, 王利伟, 余泉茂, 熊志军, 徐小岭 2007 物理学报 **56** 546]
- [20] Blasse G 1969 *Philips Res. Rep.* **24** 131
- [21] Tallant D R, Miller M P, Wright J C 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 510
- [22] Miller M P, Wright J C 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 324
- [23] Wang Q, Ci Z P, Wang Y H, Zhu G, Wen Y, Shi Y R 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 1065
- [24] Guo C F, Yang Z, Yu J, Jeong J H 2012 *Appl. Phys. A* **108** 569

Luminescent properties and energy transfer in $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2: \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ phosphor*

Mi Rui-Yu Xia Zhi-Guo[†] Liu Hai-Kun

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(Received 26 February 2013; revised manuscript received 12 March 2013)

Abstract

In this paper, a series of $\text{Ca}_{4-x}\text{Y}_{5.95}(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2: 0.05\text{Ce}^{3+}, x\text{Mn}^{2+}$ phosphors with an apatite structure were synthesized by the high-temperature solid phase method; their photoluminescence properties and energy transfer behavior were investigated. The obtained phosphors exhibit a broad excitation band ranging from 200 to 375 nm and also broad emission bands with two peaks centered at 408 and 602 nm monitored at 325 nm excitation, which originate from $5d \rightarrow 4f$ transition of Ce^{3+} and ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ transition of Mn^{2+} , respectively. The energy transfer from Ce^{3+} to Mn^{2+} was confirmed by spectral overlap phenomenon and decay curve measurements. Based on the analysis of the energy level structure of Ce^{3+} and Mn^{2+} , the existence of the energy transfer from $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ was further confirmed.

Keywords: apatite, luminescent properties, energy transfer

PACS: 78.55.Hx

DOI: 10.7498/aps.62.137802

* Project supported by the National Natural Science Foundations of China (Grant Nos. 51002146, 51272242), the Natural Science Foundations of Beijing, China (Grant No. 2132050), and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-12-0950).

[†] Corresponding author. E-mail: xiazg@cugb.edu.cn