

SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ 荧光粉的发光性质及其能量传递机理

熊晓波 刘万里 袁曦明 刘金存 宋江齐 梁玉军

Photoluminescence properties and energy transfer of SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ phosphor

Xiong Xiao-Bo Liu Wan-Li Yuan Xi-Ming Liu Jin-Cun Song Jiang-Qi Liang Yu-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 247801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.247801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

ZnO 纳米花的制备及其性能研究

Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers

物理学报.2015, 64(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207802>

硅衬底氮化镓基 LED 薄膜转移至柔性黏结层基板后其应力及发光性能变化的研究

Changes of stress and luminescence properties in GaN-based LED films before and after transferring the films to a flexible layer on a submount from the silicon epitaxial substrate

物理学报.2015, 64(17): 177804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177804>

近紫外激发具有颜色可调的 Er³⁺/Eu³⁺ 共掺 BiOCl 荧光粉

Color-tunableness of Er³⁺/Eu³⁺ co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation

物理学报.2015, 64(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177803>

半导体量子点在白光 LED 器件上的应用研究

Application of semiconductor quantum dots to white-light-emitting diodes

物理学报.2015, 64(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137801>

Eu³⁺ 掺杂 CaMoO₄ 微米荧光粉发光性质的研究

Luminescence properties of Eu³⁺ doped CaMoO₄ micron phosphors

物理学报.2015, 64(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107803>

SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ 荧光粉的发光性质及其能量传递机理*

熊晓波¹⁾²⁾ 刘万里³⁾ 袁曦明^{1)†} 刘金存¹⁾ 宋江齐¹⁾ 梁玉军¹⁾

1)(中国地质大学材料与化学学院, 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 武汉 430074)

2)(湖北警官学院, 法庭科学湖北省重点实验室, 武汉 430034)

3)(武汉市农业委员会, 农业技术推广中心, 武汉 430016)

(2015年8月19日收到; 2015年9月29日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺ (SZ₂P:Sn²⁺), SrZn₂(PO₄)₂:Mn²⁺ (SZ₂P:Mn²⁺), SrZn₂(PO₄)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ (SZ₂P:Sn²⁺, Mn²⁺) 荧光粉. 通过 X 射线衍射、激发和发射光谱详细研究了荧光粉的物相和发光性质. 在 SrZn₂(PO₄)₂ 基质中, Sn²⁺ 离子发射光谱是峰值位于 461 nm 宽带谱, 归属于 Sn²⁺ 离子的 ³P₁→¹S₀ 能级跃迁, SZ₂P:Mn²⁺ 激发光谱由基质吸收带 (200—300 nm) 和位于 352, 373, 419, 431 和 466 nm 的一系列激发峰组成, 分别对应 Mn²⁺ 离子的 ⁶A₁(⁶S)→⁴E(⁴D), ⁶A₁(⁶S)→⁴T₂(⁴D), ⁶A₁(⁶S)→[⁴A₁(⁴G), ⁴E(⁴G)], ⁶A₁(⁶S)→⁴T₂(⁴G) 和 ⁶A₁(⁶S)→⁴T₁(⁴G) 能级跃迁, 因此, SZ₂P:Sn²⁺ 的发射光谱与 SZ₂P:Mn²⁺ 的激发光谱有较大范围的重叠. 结果表明 Sn²⁺ 对 Mn²⁺ 发光有明显的敏化作用. 基于 Dexter 电多极相互作用能量传递公式和 Reisfeld 近似原理分析, 荧光粉 SZ₂P:Sn²⁺, Mn²⁺ 中 Sn²⁺-Mn²⁺ 离子之间的能量传递机理属于电四极-电四极相互作用引起的共振能量传递, 并计算出 Sn²⁺-Mn²⁺ 离子之间能量传递临界距离 $R_c \approx 1.78$ nm. 通过改变 Sn²⁺, Mn²⁺ 离子掺杂浓度, 实现了荧光粉发光颜色的调节, 在 254 nm 短波紫外激发下荧光粉发出较强的蓝白光. 研究结果表明 SZ₂P:Sn²⁺, Mn²⁺ 荧光粉有望应用于紧凑型节能灯照明领域, 随着半导体紫外芯片技术的发展, 有潜力应用于未来的白光发光二极管照明领域.

关键词: 磷酸盐, Sn²⁺, Mn²⁺, 能量传递

PACS: 78.55.-m, 78.20.-e, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.64.247801

1 引言

稀土离子掺杂的发光材料因其优异的发光性能在照明、显示和检测等领域得到了广泛的应用. 白光发光二极管(LEDs)的实现一般有两种方案, 一种是基质发光与激活离子发光混合得到白光^[1], 或蓝光芯片和黄光组合得到白光^[2], 以及蓝、绿、红三种荧光粉混合得到白光^[3-5]; 另一种方案就是在单一基质中通过不同离子间的能量传递, 调节发光得到白光^[6-8]. 随着人们对荧光粉性质的深入研

究, 单一基质白色荧光粉逐渐引起人们的重视.

由于过度无序开发以及低水平的应用, 我国稀土资源储量日渐减少, 非稀土离子在发光材料中的作用正变得日益重要. Sn²⁺ 具有 ns² 电子构型, ns²→ns¹np¹ 跃迁属于宇称允许的跃迁, 在紫外光区有很强的光吸收带, Sn²⁺ 离子掺杂的发光材料作为灯用荧光粉得到了广泛的应用^[9]. 随着半导体芯片发射波长逐渐向短波紫外以及深紫外区延伸, Sn²⁺ 光谱性质再次受到人们的重视. Sn²⁺ 的基态是 ns², 对应的能级是 ¹S₀, 激发态是 ns¹np¹, 对应的能级是 ³P₀, ³P₁, ³P₂ 和 ¹P₁. 与大多数 +3 价的稀

* 国家自然科学基金(批准号: 21171152)、湖北省自然科学基金(批准号: 2013CFB036)和湖北省教育厅科学研究计划(批准号: B2014016)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xmyuan@foxmail.com

土离子不同, Sn^{2+} 离子的能级跃迁强烈地受到基质材料晶体场环境的影响, 因此可供选择的基质材料范围较广. Zhang 等^[10]采用高温固相法制备了 $\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, 通过 $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递, 在单一基质中实现了白光发射. Muñoz 和 Rubio^[11]制备了掺杂 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 的 NaCl 单晶, 研究了 Sn^{2+} 对 Mn^{2+} 发光的敏化作用. 在非定型的玻璃中, 局域场环境对 Sn^{2+} 的发光性质也会产生较强的影响, Sn^{2+} 单掺杂和 $\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}(\text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+})$ 共掺杂的磷酸盐玻璃^[12-14]、硼酸盐玻璃发光材料^[15]陆续被制备出来, 宇称允许的跃迁产生了很强的光致发光.

以磷酸盐为基质的发光材料具有合成温度低、紫外-可见光区透明性好、发光效率高等优点^[16], $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 具有优良的热稳定性和化学稳定性, 越来越受到研究人员的关注^[17]. Yang 和 Chen^[18]研究了 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 发光性质, 并通过 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 离子的能量传递, 改变掺杂浓度, 在 365 nm 紫外光激发下实现了白光发射. Sarver 等^[19]报道了 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 的发光性质, 然而 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的发光性质尚未见报道.

本文采用高温固相法首次合成了 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 荧光粉, 系统研究了荧光粉的光谱性质及 $\text{Sn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 之间的能量传递机理.

2 实验

本实验所用的化学试剂为 $\text{SrCO}_3(\text{A.R.})$, $\text{ZnO}(\text{A.R.})$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{A.R.})$, $\text{SnO}_2(99.95\%)$, $\text{MnCO}_3(99.95\%)$, 按所设定的化学计量比称取以上试剂, 在玛瑙研钵中研磨均匀后, 装入刚玉坩埚, 并将其置于高温炉内, 升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h. 待炉温冷却至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 将预烧好的样品用玛瑙研钵研磨均匀后, 装入刚玉坩埚中, 碳粉包埋后放入高温炉内, 在 $850\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 3 h, 煅烧结束后, 待炉温自然冷却至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时取出样品, 放入玛瑙研钵中研磨成细粉, 即得目标荧光粉.

样品的物相分析采用日本理学 (Rigaku) 公司的 D/max-III B 型 X 射线衍射仪 (XRD), 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 波长为 0.154178 nm , 工作电压为 40 kV , 扫描速率为 $0.4\text{ }^\circ/\text{s}$, 扫描范围 $10^\circ\text{--}70^\circ$; 样品的激发光谱和发射光谱采用日本 Hitachi 公司的

F-4500 型荧光分光光度计检测, 激发光源为 150 W 氙灯, 光栅宽度设为 2.5 nm (样品 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Mn}^{2+}$, 光栅宽度调为 5.0 nm), 电压为 700 V .

3 结果与讨论

3.1 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$ 的物相分析及煅烧温度的确定

图 1 为不同温度条件下制备的样品 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$ 的 XRD 图, 扫描范围为 $10^\circ\text{--}70^\circ$. 将不同温度制备的样品 XRD 图谱与标准卡片 JCPDS 50-0159 对比发现: $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 有较宽的物相形成温度, 在 $800\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ 均形成了 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 纯相, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的样品结硬块, 因此最佳温度的选择还需要结合样品的发光情况确定.

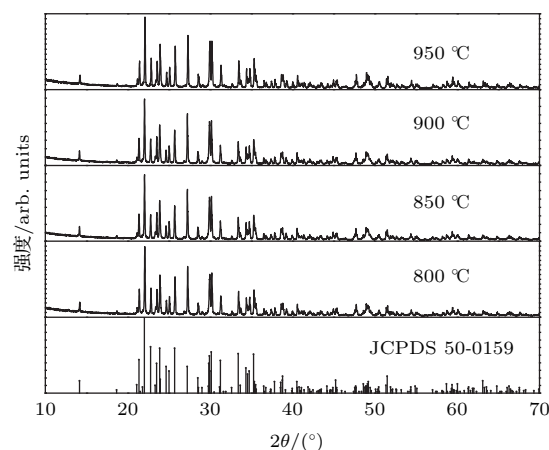


图 1 不同温度的 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$ XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$ sintered at different temperature.

$\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 属于单斜晶系, 具有 $P2_1/c$ 空间群结构, 晶胞参数 $a = 0.83232\text{ nm}$, $b = 0.95101\text{ nm}$, $c = 0.90314\text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.293^\circ$. 在单位晶胞内, 占据两种格位的 P^{5+} 形成的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体与占据两种格位的 Zn^{2+} 形成的 $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ 四面体共角顶连接, 形成晶体骨架结构, Sr^{2+} 位于 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 和 $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ 形成的八面体孔洞中与 7 个 O^{2-} 配位, 形成 $[\text{SrO}_7]^{12-}$. $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 晶格中存在 Sr^{2+} , Zn^{2+} , P^{5+} 三种阳离子格位. 掺杂的 Sn^{2+} (0.122 nm), Mn^{2+} (0.066 nm) 分别与 Sr^{2+} (0.121 nm , $CN = 7$) 和 Zn^{2+} (0.060 nm , $CN = 4$) 的有效离子半径接近, 而与 P^{5+} (0.017 nm) 半径差别大. 根据离子半径和

电荷匹配原则, Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 进入基质晶格分别占据了 Sr^{2+} 和 Zn^{2+} 的格位, 由于离子半径接近且掺杂量较少, 因此对基质物相几乎没有影响。

图 2 为不同温度制备的 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$ 的激发和发射光谱图, 结果表明最佳激发和发射波长相近分别为 264, 461 nm. 随着烧结温度的升高, 样品的结晶程度更好, 发光强度逐渐增强, 850 °C 下烧结的样品发光强度最高, 继续升高温度, 样品的发光强度开始降低. 综合考虑物相对发光性能的影响等因素, 最终确定 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 基质荧光粉的最佳烧结条件为 850 °C 保温反应 3 h.

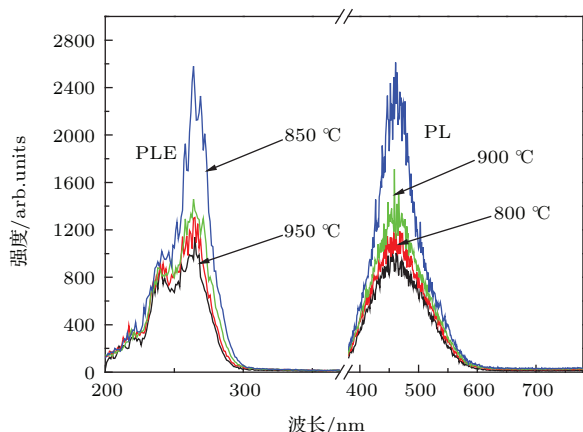


图 2 (网刊彩色) 不同温度下制备的 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$ 激发和发射光谱图

Fig. 2. (color online) Excitation-emission spectra of $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$ sintered at different temperature.

3.2 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$ 的发光性质

$\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$ 荧光粉在 264 nm 激发下, 发射峰值位于 461 nm 处, 归属于 Sn^{2+} 离子的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 能级跃迁, 发射峰强度随着 Sn^{2+} 浓度的增加而增强, 当激活离子浓度为 2 at.% (atomic percentage: at.%) 时, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$ 的发射强度最大, 继续增加 Sn^{2+} 浓度, 荧光粉发射强度开始下降, 如图 3 所示. 这是由于 Sn^{2+} 浓度猝灭效应使得 Sn^{2+} 吸收的部分激发能在 $\text{Sn}^{2+}-\text{Sn}^{2+}$ 间传递, 通过晶格振动的形式被消耗. 因此, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$ 荧光粉的最佳掺杂浓度为 2 at.%.

监控 Sn^{2+} 的 461 nm 发射峰, 测得其激发光谱. 激发谱为一宽带, 主峰位于 264 nm 处, 属于 Sn^{2+} 特征的 A, B, C 激发谱(图 4), A, B, C 对应 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 能级跃迁. Sn^{2+} 在 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 中的激发光谱与文献 [20—22] 报道的激发光谱位置相似, 但 A, B, C 激发光谱的强

度有所不同, 这可能是由于在 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 基质中, Sn^{2+} 离子能级跃迁受到晶格离子电场的影响, 以及 Sn^{2+} 离子的自旋和轨道的耦合较强, 使单态自旋和三重态自旋混合较多, 自旋禁戒更容易解除, 导致 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 跃迁较强.

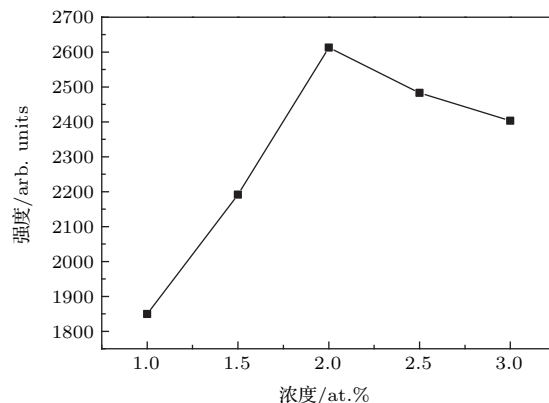


图 3 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_x^{2+}$ 在 461 nm 的发射强度 ($x = 1 \text{ at.}\% - 3 \text{ at.}\%$)

Fig. 3. Emission intensity of $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_x^{2+}$ at 461 nm ($x = 1 \text{ at.}\% - 3 \text{ at.}\%$).

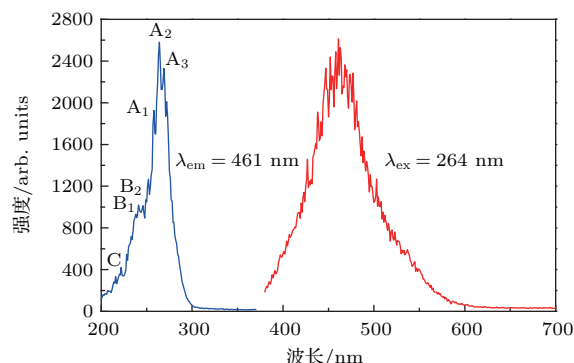


图 4 (网刊彩色) $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$ 的激发和发射光谱

Fig. 4. (color online) Excitation-emission spectra of $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$.

3.3 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Mn}^{2+}$ 的发光性质

Mn^{2+} 离子具有半充满的 d 电子层, 即 $3d^5$ 电子组态, 基态为 $^6\text{S}_{5/2}$, 第一激发态为 ^4G [16]. 当 Mn^{2+} 独立存在时, $^6\text{S}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}$ 能级跃迁是自旋禁戒的, 跃迁吸收和发射都很弱. 而当 Mn^{2+} 进入基质晶格中, 受基质晶体场环境的影响, 导致 Mn^{2+} 离子的能级产生劈裂, 使其发光成为可能.

监控 536 nm 波长, 得 Mn^{2+} 的激发光谱, 如图 5(a), 在 300—475 nm 范围内, 有一系列的激发峰, 峰值位于 352, 373, 419, 431 和 466 nm 处, 分别对应 Mn^{2+} 的 $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{E}(^4\text{D})$, $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{D})$, $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow [^4\text{A}_1(^4\text{G}), ^4\text{E}(^4\text{G})]$,

${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ 和 ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ 能级跃迁 [16]. 200—300 nm 之间的激发峰为 SZ_2P 基质的激发吸收峰, 其激发峰强度比 Mn^{2+} 激发强度高, 说明 Mn^{2+} 的禁戒跃迁解除较小, 吸收激发能量仍然较弱.

对于 $SZ_2P:Mn^{2+}$, 通过增加光栅宽度来增强激发光的强度, 仪器才检测到 Mn^{2+} 的发射光谱, 如图 5(b) 所示, $SZ_2P:Mn^{2+}$ 的发射光谱呈现不对称宽带特征, 峰值位于 536 nm 处. 虽然 Mn^{2+} 的自旋禁戒受到 $SrZn_2(PO_4)_2$ 的晶体场环境的影响, 得到一定程度的解除, 使 d-d 跃迁成为可能, 但强度仍然较弱. 在晶体场的扰动下, Mn^{2+} 的基态 ${}^6S_{5/2}$ 和第一激发态 4G 可以分裂为多个能级, ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ 能级跃迁产生了特征的宽带发射. 由于基质及阳离子晶格环境均会对 Mn^{2+} 的能级劈裂程度产生影响, 所以 Mn^{2+} 在不同的基质材料中可以呈现出不同的发光颜色. Linwood 和 Weyl 分析了配位离子均是氧离子的 Mn^{2+} 发光, 得出了一个规律: 当 Mn^{2+} 处于四面体配位环境时发绿光, 处于八面体配位环境时发红光 [23]. 因此根据 $SZ_2P:Mn^{2+}$ 的发射光谱, 可以判断, Mn^{2+} 进入基质晶格取代了四面体配位的 Zn^{2+} , 产生了峰值为 536 nm 的宽带绿光发射.

由 (a), (b) 两曲线的谱峰趋势分析, Mn^{2+} 的激发光谱和发射光谱存在部分重叠, 表明在该基质中 Mn^{2+} 存在浓度猝灭点.

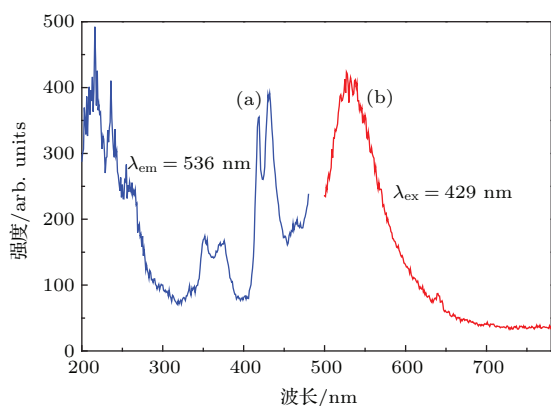


图 5 (网刊彩色) $SZ_2P:Mn^{2+}$ 的激发和发射谱图
Fig. 5. (color online) Excitation-emission spectra of $SZ_2P:Mn^{2+}$.

3.4 $SZ_2P:Sn^{2+}, Mn^{2+}$ 的能量传递机理

图 6 显示 $SZ_2P:Mn^{2+}_{0.02}$ 激发图谱与 $SZ_2P:Sn^{2+}_{0.02}$ 发射图谱在 380—480 nm 有较大的重叠, 这表明两

者之间存在能量传递的条件, 即 Sn^{2+} 离子作为敏化剂, 把吸收的一部分能量传递给 Mn^{2+} 离子, 从而克服了 Mn^{2+} 离子因为禁戒跃迁解除小、激发较弱的弊端, 增加了荧光粉中 Mn^{2+} 离子的发光成分.

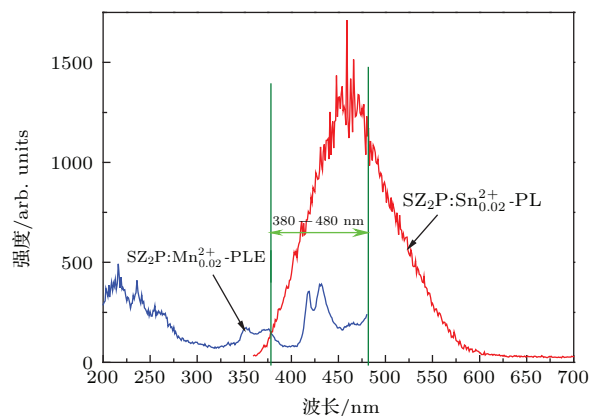


图 6 (网刊彩色) $SZ_2P:Mn^{2+}_{0.02}$ 激发与 $SZ_2P:Sn^{2+}_{0.02}$ 发射光谱
Fig. 6. (color online) Excitation spectrum of $SZ_2P:Mn^{2+}$ and emission spectrum of $SZ_2P:Sn^{2+}_{0.02}$.

图 7 为固定 Sn^{2+} 离子掺杂量 (2 at.%), 不同 Mn^{2+} 离子掺杂浓度系列样品的激发和发射图谱. 在发射光谱中并未观察到 Mn^{2+} 离子的特征发射峰, 这是由于其被 Sn^{2+} 离子强且宽的发射谱带覆盖重叠了, 但随着 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的增加, Sn^{2+} 离子在 461 nm 处的发射强度不断降低, $SZ_2P:Sn^{2+}_{0.02}, Mn^{2+}_x$ 发射光谱中的蓝光、绿光成分减少, 黄光和红光成分则增加, 表明 $Sn^{2+}-Mn^{2+}$ 之间存在有效的能量传递.

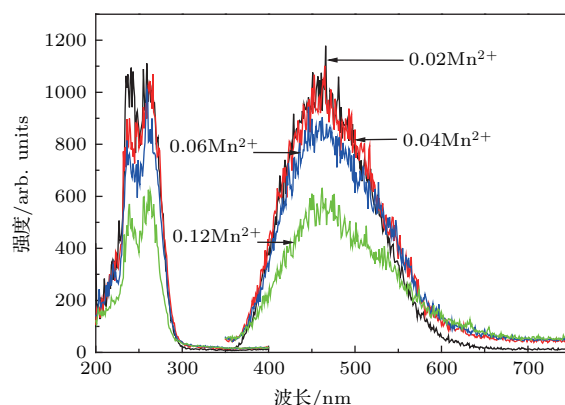


图 7 (网刊彩色) $SZ_2P:Sn^{2+}_{0.02}, Mn^{2+}_x$ 的激发和发射谱 ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.12$)
Fig. 7. (color online) Excitation-excitation spectra of $SZ_2P:Sn^{2+}_{0.02}, Mn^{2+}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.12$).

随着各种颜色发光所占比例的不断变化, 采用 254 nm 紫外光源激发样品时, 发光颜色出现

了“蓝-白-黄”的变化过程(如图8中 a, b, c所示),因此 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$, Mn^{2+} 发光材料可以通过调节 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 的浓度比例在同一种基质中复合成白光.

在色坐标图中, a, b, c的色坐标分别为(0.175, 0.2184), (0.1813, 0.2327), (0.2212, 0.2752), 如图8所示. 随着 Mn^{2+} 离子掺杂浓度的增加, 样

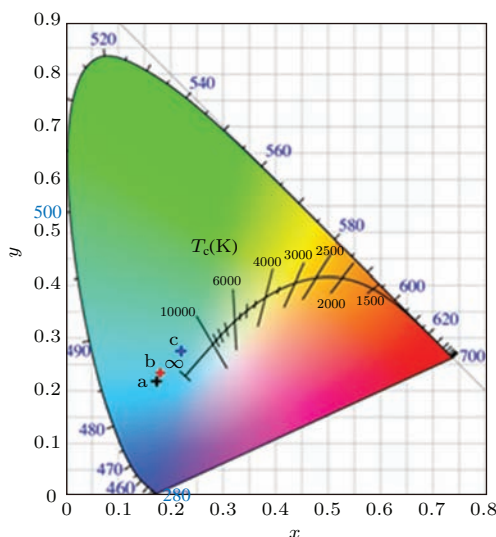


图8 (网刊彩色) 样品色坐标及发光图片(254 nm紫外光激发) a, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$; b, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.04}^{2+}$; c, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.12}^{2+}$

Fig. 8. (color online) The CIE chromaticity coordinates and luminescence images of samples (under excitation of 254 nm ultraviolet light): a, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$; b, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.04}^{2+}$; c, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.12}^{2+}$.

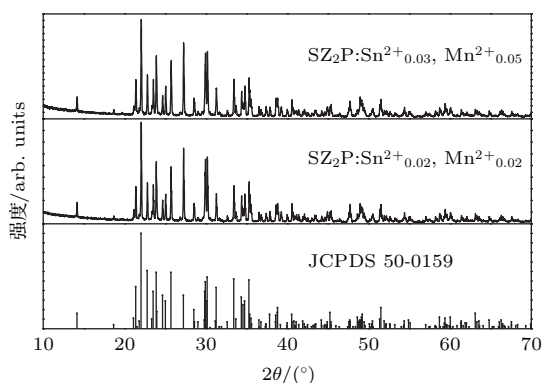


图9 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.02}^{2+}$, $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.03}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.05}^{2+}$ 的XRD图谱

Fig. 9. XRD patterns of $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.02}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.02}^{2+}$ and $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}_{0.03}^{2+}$, $\text{Mn}_{0.05}^{2+}$.

掺杂离子 Sn^{2+} (0.122 nm), Mn^{2+} (0.066 nm) 分别与 Sr^{2+} (0.121 nm), Zn^{2+} (0.060 nm) 的有效离子半径接近, 且掺杂量较小, 在XRD图谱中未见明显变化, 仍为纯相的 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$.

以上结果表明, Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 的少量掺入没有改变基质的晶体结构, Sn^{2+} 离子在 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$

晶的色坐标向白光区域靠近.

图9表明, 在 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 基质中掺入2 at.% 的 Sn^{2+} 离子、1 at.% 的 Mn^{2+} 离子的样品和掺入3 at.% Sn^{2+} 离子、2.5 at.% Mn^{2+} 离子的样品与标准卡片的XRD图谱一致, 说明 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 晶相没有因掺杂而改变, 合成的 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$, Mn^{2+} 荧光粉仍是 $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 物相结构.



基质中有很强的激发和发射能力, 可以有效地将能量传递给 Mn^{2+} .

由Dexter的能量传递理论, 敏化剂(S)与激活剂(A)之间的能量传递概率公式如下^[24]:

$$P_{SA} = \frac{3}{64\pi^5} \cdot \frac{h^4 c^4}{K^2 R^6} \cdot \frac{\sigma_A}{\tau_s} \times \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s(h\nu)\alpha_A(h\nu)}{(h\nu)^4} d(h\nu), \quad (1)$$

K 为介电常数; τ_s 是敏化剂单独存在时在激发态的寿命; σ_A 是A的有效吸收截面, 其与吸收光谱相联系; R 为S与A间的距离; $\varepsilon_s(h\nu)$ 为发射光谱; $\alpha_A(h\nu)$ 为吸收光谱.

从 P_{SA} 公式可以得到以下结论: 能量传递概率和 R^6 成反比, 也与敏化剂的发射光谱与激活剂的吸收光谱的重叠积分成正比.

因此, 敏化剂的发射光谱与激活剂的激发光谱必须重叠, 只有重叠才有可能产生共振能量传递. 从图6可见 Sn^{2+} 离子的发射光谱与 Mn^{2+} 离子的激发光谱在380—480 nm 范围内有较大的重叠, 具

备了共振能量传递的条件. 共振能量传递分为交换相互作用和电多极相互作用两种方式. 交换相互作用要求敏化剂和激活剂的波函数相互重叠, 即两者在晶格中的间距 R_c 应小于 0.3—0.4 nm^[16]. 对具体的样品, 由公式^[16,25,26]

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c N} \right)^{1/3} \quad (2)$$

可得出 R_c . V 为单个晶胞体积; x_c 为临界浓度, 即随激活剂的增加, 敏化剂的发光强度下降, 当其下降到敏化剂单独存在的一半强度时 (即 $I=I_0/2$) 激活剂的浓度^[16]. 在 SZ_2P 基质晶体中, V 为 0.714 nm³, $N = 4$, 为单个晶胞中的阳离子数目. 实验得出 $x_c \approx 0.03$ mol, 经计算得到 $R_c \approx 1.78$ nm, 由此可以判断 $Sn^{2+}-Mn^{2+}$ 通过电多极相互作用传递能量.

能量传递效率可用以下公式^[27] 计算:

$$\eta_T = 1 - \frac{I_S}{I_{S0}}, \quad (3)$$

I_{S0} 为敏化剂单独存在时的发射强度, I_S 为共掺杂敏化剂和激活剂时敏化剂的发射强度. 根据 Dexter 电多极相互作用的能量传递公式和 Reisfeld 近似, 可得到公式^[16,28]

$$\eta_0/\eta \propto (C)^{n/3}, \quad (4)$$

η_0 和 η 分别为激活剂不存在、存在时敏化剂的发光量子效率, C 为激活剂的浓度. 因此, 可以采用敏化剂的发射强度比 I_{S0}/I_S 来表征能量传递效率, 则 (4) 式可变为^[16]

$$I_{S0}/I_S \propto (C)^{n/3}, \quad (5)$$

n 取值 6, 8, 10, 分别对应于电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极相互作用^[29].

图 10 为 Sn^{2+} 的 I_{S0}/I_S 与 $C_{Mn}^{n/3}$ 的关系曲线, 当 $n = 10$ 时, I_{S0}/I_S 与 $C_{Mn}^{n/3}$ 呈现明显的线性关系, 表明在 $SZ_2P:Sn^{2+}, Mn^{2+}$ 中 Sn^{2+} 对 Mn^{2+} 的能量传递属于电四极-电四极相互作用引起的共振能量传递.

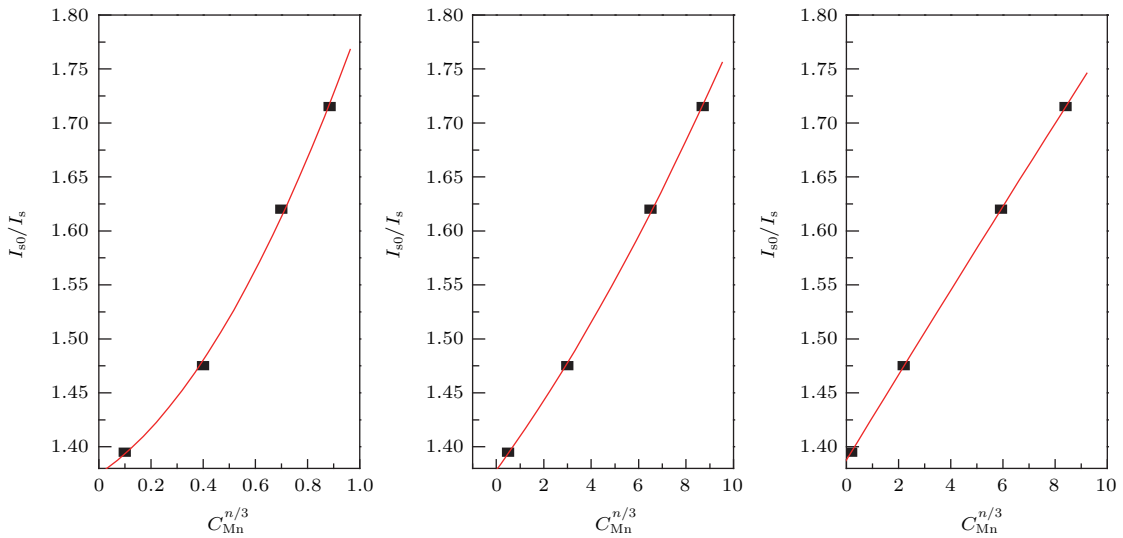


图 10 (网刊彩色) Sn^{2+} 的 I_{S0}/I_S 与 $C_{Mn}^{n/3}$ ($\times 10^{-3}, \times 10^{-5}, \times 10^{-6}$) 的关系曲线 (从左到右 n 依次为 6, 8, 10)
 Fig. 10. (color online) The dependence of I_{S0}/I_S of Sn^{2+} on $C_{Mn}^{n/3}$ ($\times 10^{-3}, \times 10^{-5}, \times 10^{-6}$), (the value of n is 6, 8, and 10 in order from left).

4 结 论

本文研究了 Sn^{2+} 和 Mn^{2+} 共掺杂 $SrZn_2-(PO_4)_2$ 的光谱性质, 以及能量传递机理. 对于 $SZ_2P:Sn^{2+}, Mn^{2+}$, Sn^{2+} 进入基质晶格占据了 Sr^{2+} 离子的格位, 在 264 nm 紫外激发下产生 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 能级跃迁, 呈现宽带蓝光发射, 峰值位于 461 nm

处, Mn^{2+} 则占据了四配位 Zn^{2+} 离子的格位, 产生了 $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$ 能级跃迁, 呈现不对称宽带绿光发射, 峰值位于 536 nm 处. Sn^{2+} 的掺杂有效敏化了 Mn^{2+} 的发光, 根据 Dexter 电多极相互作用能量传递效率公式, 判断得出 $Sn^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ 的能量传递机理属于电四极-电四极相互作用引起的共振能量传递, 经计算, $Sn^{2+}-Mn^{2+}$ 离子之间能量传递临界距离 $R_c \approx 1.78$ nm. 通过改变 Sn^{2+}, Mn^{2+}

离子掺杂浓度,可以有效调节荧光粉的发光颜色,在254 nm短波紫外光激发下,荧光粉发出很强的蓝白光,因此 $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$, Mn^{2+} 荧光粉可应用于紧凑型节能灯照明领域,随着半导体紫外芯片技术的发展,有潜力应用于未来的白光LEDs中。

参考文献

- [1] Shinde K N, Singh R, Dhoble S J 2014 *J. Lumin.* **146** 91
- [2] Kong L, Gan S C, Hong G Y, Zhang J L 2007 *J. Rare Earth.* **25** 692
- [3] Wu L Q, Zhang J B, Zhang J F, Qiu G X 1998 *Chin. J. Lumin.* **19** 251 (in Chinese) [吴乐琦, 张建兵, 张锦芳, 裘国兴 1998 发光学报 **19** 251]
- [4] Yang Z P, Zhao F L, Li X N, Zhao J X, Lu Y J 2008 *Chin. J. Lumin.* **29** 941
- [5] Wang Z L, Liang H B, Gong M L, Su Q 2007 *J. Alloys Compd.* **432** 308
- [6] Li P L, Wang Z J, Yang Z P, Guo Q L 2010 *J. Rare Earth.* **28** 523
- [7] Guo Q F, Liao L B, Mei L F, Liu H K 2015 *J. Solid State Chem.* **232** 102
- [8] Liu B, Wang T, Liu S J, Yang S S, Liu Q L 2015 *Mater. Res. Bull.* **64** 279
- [9] Ropp R C, Mooney R W 1960 *J. Electrochem. Soc.* **107** 15
- [10] Zhang X M, Jiang W, Pan Q, Yuan G M, Seo H J 2014 *Mater. Lett.* **128** 89
- [11] Muñoz F A, Rubio O J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9980
- [12] Masai H, Hino Y, Yanagida T, Fujimoto Y, Tokuda Y 2015 *Opt. Mater. Express* **5** 617
- [13] Jimenez J A 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 3588
- [14] Jimenez J A 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **387** 124
- [15] Masai H, Yamada Y, Suzuki Y, Teramura K, Kanemitsu Y, Yoko T 2013 *Sci. Rep.* **3** 3541
- [16] Xiong X B, Yuan X M, Liu J C, Song J Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017801 (in Chinese) [熊晓波, 袁曦明, 刘金存, 宋江齐 2015 物理学报 **64** 017801]
- [17] Yi L H, Zhou L Y, Gong F Z, Lan Y H, Tong Z F, Sun J H 2010 *Mater. Sci. Eng. B* **172** 132
- [18] Yang W J, Chen T M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101903
- [19] Sarver J F, Hoffman M V, Hummel F A 1961 *J. Electrochem. Soc.* **108** 1103
- [20] Mendez A, Ramos F, Guerrero R, Camarillo E, Garcia U C 1998 *J. Lumin.* **79** 269
- [21] Aceves R, Caldino U G, Rubio J, Camarillo E 1995 *J. Lumin.* **65** 113
- [22] Kondo M, Adachi S 2013 *ECS J. Solid State Sc.* **2** 9
- [23] 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]
- [24] Xu S H, Zhu W Q 2011 *Luminescence of Solid* (Beijing: Tsinghua University Press) p85 (in Chinese) [许少鸿, 朱文清 2011 固体发光 (北京: 清华大学出版社) 第85页]
- [25] van Uitert L G 1971 *J. Lumin.* **4** 1
- [26] Cui Y P, Hu Z F, Ye D H, Zhang W, Sheng X, Luo L, Wang Y H 2014 *Chin. J. Quantum Electron.* **31** 641 (in Chinese) [崔跃鹏, 胡正发, 叶定华, 张伟, 盛霞, 罗莉, 王银海 2014 量子电子学报 **31** 641]
- [27] Paulose P I, Jose G, Thomas V, Unnikrishnan N V, Warrior M K R 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 841
- [28] Jiao H, Liao F H, Tian S J, Jing X P 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** H220
- [29] Zhai Y Q, Li R F, Li X, Li J H, Zheng Q 2014 *J. Chin. Ceram. Soc.* **42** 314 (in Chinese) [翟永清, 李瑞方, 李璇, 李金航, 郑强 2014 硅酸盐学报 **42** 314]

Photoluminescence properties and energy transfer of $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$, Mn^{2+} phosphor^{*}

Xiong Xiao-Bo¹⁾²⁾ Liu Wan-Li³⁾ Yuan Xi-Ming^{1)†} Liu Jin-Cun¹⁾
Song Jiang-Qi¹⁾ Liang Yu-Jun¹⁾

1) (Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

2) (Hubei Key Laboratory of Forensic Science, Hubei University of Police, Wuhan 430034, China)

3) (Agricultural Technology Extension Center, Wuhan Agriculture Committee, Wuhan 430016, China)

(Received 19 August 2015; revised manuscript received 29 September 2015)

Abstract

In this paper, $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ ($\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$), $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ ($\text{SZ}_2\text{P}:\text{Mn}^{2+}$), $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$, and Mn^{2+} ($\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$, Mn^{2+}) phosphors are prepared by high temperature solid state reaction. The X-ray diffraction patterns and photoluminescence spectra of the phosphors are investigated in detail. The emission spectrum of $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$ is a wide band peaking at 461 nm due to $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ transition of Sn^{2+} , and overlaps effectively with the excitation spectrum of $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Mn}^{2+}$, which shows that the absorption of $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ host, and a series of peaks at 352, 373, 419, 431, and 466 nm, corresponding to $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{E}(^4\text{D})$, $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{D})$, $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow [^4\text{A}_1(^4\text{G}), ^4\text{E}(^4\text{G})]$, $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{G})$ and $^6\text{A}_1(^6\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{G})$ transition, respectively, are assigned to a wide band ranging from 200 nm to 300 nm. Therefore, luminescence intensity of Mn^{2+} is enhanced significantly by co-doping Sn^{2+} in $\text{SrZn}_2(\text{PO}_4)_2$ host. According to the Dexter's energy transfer formula of multipolar interaction and Reisfeld's approximation, it is demonstrated that the energy transfer between Sn^{2+} and Mn^{2+} is due to the quadripole-quadripole interaction of the resonance transfer. The critical distance (R_c) of energy transfer is calculated to be about 1.78 nm. The tunable color is achieved by changing the doping concentrations of Sn^{2+} and Mn^{2+} . The $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$, Mn^{2+} phosphor could emit strong blue-white light under the excitation of 254 nm ultraviolet (UV) light. The result shows that the $\text{SZ}_2\text{P}:\text{Sn}^{2+}$, Mn^{2+} is a promising phosphor for compact fluorescent lamp, and with the development of short wave UV semiconductor chip, this phosphor has potential applications in white light emitting diodes in the near future.

Keywords: phosphate, Sn^{2+} , Mn^{2+} , energy transfer

PACS: 78.55.-m, 78.20.-e, 42.70.-a

DOI: 10.7498/aps.64.247801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21171152), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2013CFB036), and the Science and Technology Project of Hubei Provincial Department of Education, China (Grant No. B2014016).

† Corresponding author. E-mail: xmyuan@foxmail.com