

$\text{Na}_2\text{SrMg}(\text{PO}_4)_2$: Ce^{3+} , Mn^{2+} 荧光粉的发光性质及其能量传递机理

熊晓波 袁曦明 刘金存 宋江齐

Photoluminescence properties and energy transfer from Ce^{3+} to Mn^{2+} in $\text{Na}_2\text{SrMg}(\text{PO}_4)_2$

Xiong Xiao-Bo Yuan Xi-Ming Liu Jin-Cun Song Jiang-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 017801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.017801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ce^{3+} , Mn^{2+} 共掺的 $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ 的发光性质和能量传递

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

物理学报.2013, 62(13): 137802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137802>

纳米晶 $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ 的制备及 Bi^{3+} 敏化 Eu^{3+} 特征发射的研究

Preparation of $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ phosphor and Bi^{3+} sensitizing characteristic emission of Eu^{3+} ions

物理学报.2012, 61(22): 227801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.227801>

Eu^{2+} , Cr^{3+} 共掺杂的 $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的发光性质及能量传递

Luminescent properties and energy transfer in $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$: Eu^{2+} , Cr^{3+} ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

物理学报.2012, 61(11): 117801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.117801>

$\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 共掺碲铋酸盐玻璃的制备及光谱特性提高研究

The fabrication of $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ co-doped tellurite- bismuth glasses and the improvement of spectroscopic properties

物理学报.2012, 61(10): 107802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.107802>

Eu^{2+} 掺杂浓度对 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\sim\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光特性的影响

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

物理学报.2011, 60(12): 127802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.127802>

Na₂SrMg(PO₄)₂: Ce³⁺, Mn²⁺ 荧光粉的发光性质及其能量传递机理*

熊晓波¹⁾²⁾ 袁曦明^{1)†} 刘金存¹⁾ 宋江齐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)(湖北警官学院实验中心, 法庭科学湖北省重点实验室, 武汉 430034)

(2014年8月29日收到; 2014年9月9日收到修改稿)

采用高温固相法制备了 Na₂SrMg(PO₄)₂: Ce³⁺, Mn²⁺ (NSMP: Ce³⁺, Mn²⁺) 荧光粉, 并对其发光性质及 Ce³⁺ 对 Mn²⁺ 的能量传递机理进行了研究. Ce³⁺ 和 Mn²⁺ 在 334 nm 和 617 nm 的发射峰分别为 Ce³⁺ 的 5d→4f 跃迁和 Mn²⁺ 的 ⁴T₁(⁴G)→⁶A₁(⁶S) 跃迁产生. Ce³⁺ 对 Mn²⁺ 的发光有较强的敏化作用, 根据 Dexter 能量传递效率公式判断 Na₂SrMg(PO₄)₂ 中 Ce³⁺ 对 Mn²⁺ 的能量传递属于电偶极-电四极相互作用引起的共振能量传递.

关键词: 磷酸盐, Ce³⁺, Mn²⁺, 能量传递

PACS: 78.55.Hx

DOI: 10.7498/aps.64.017801

1 引言

Mn²⁺ 的外层电子构型为 3d⁵, 根据其所处的基质和格位环境的不同, 其光致发光波长可以在 500—700 nm 之间变化, 因此广泛应用于铝酸盐、硅酸盐、硼酸盐及磷酸盐等发光材料中作为激活离子^[1-4]. 然而, 在这些基质中, 由于晶体场对 d—d 跃迁禁戒的解除程度不够, 导致 Mn²⁺ 对紫外吸收很弱, 直接激发的发光效率很低. 一些稀土离子如 Ce³⁺, Eu²⁺ 对 Mn²⁺ 的发光有很强的敏化作用^[5-8], 可以有效地提高 Mn²⁺ 的发光效率.

磷酸盐是一类很好的发光材料基质, 具有合成温度低、在紫外—可见光区透明性好, 发光效率高的特点, 尤其是具有良好的物理化学稳定性. Na₂MMg(PO₄)₂ (M = Ca, Sr, Ba) 是一种结构类似于钾芒硝的正磷酸盐, 因其晶格中具有丰富的阳离子格位, 有利于实现多格位掺杂, 实现丰富的发光色彩, 越来越引起人们的关注^[9-11], 在发光材料

领域具有良好的应用前景.

本文采用高温固相法首次合成了 NSMP: Ce³⁺, Mn²⁺ 荧光粉, 并对其发光性质及 Ce³⁺—Mn²⁺ 之间的能量传递机理进行了研究.

2 实验

所用试剂为 Na₂CO₃ (A. R.), SrCO₃ (A. R.), MgO (A. R.), (NH₄)₂HPO₄ (A. R.), 高纯 CeO₂ (99.99%), MnCO₃ (99.95%). 按所设计的化学计量比称取以上原料, 放入玛瑙研钵中研磨均匀后, 置于刚玉坩埚中, 采用高温固相反应, 在还原气氛下于 900°C 烧结 3 h, 冷却至室温, 研磨即得目标荧光粉.

采用德国 Bruker AXS 公司产 D8-Focus 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 阳极金属为 Cu 靶, 阳极电压为 40 kV, X 射线波长为 0.154178 nm. 样品激发光谱和发射光谱采用日本 Hitachi 公司的 F-4500 型荧光分光光度计测量, 激发光源为 150 W

* 国家自然科学基金 (批准号: 21171152) 和湖北省自然科学基金 (批准号: 2013CFB036) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xmyuan@foxmail.com

氙灯, 光栅宽度设为 2.5 nm, 电压为 700 V. 所有实验测试均在室温下完成.

3 结果与讨论

3.1 NSMP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 晶体结构

图 1 为样品 NSMP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 的 XRD 图. 通过与文献 [12] 晶体数据计算得到的衍射图谱比较, 发现样品衍射峰位置与其一致, 表明制备的样品为纯相的 NSMP 晶体.

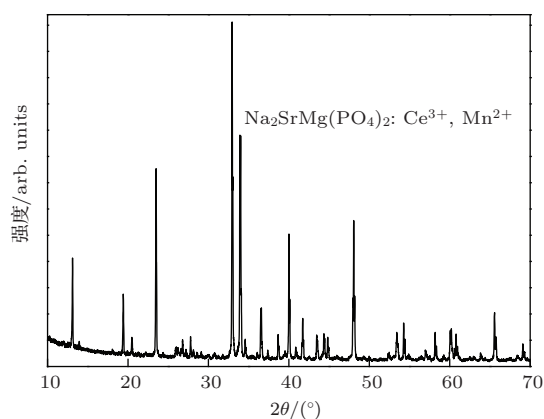


图 1 NSMP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 的 XRD 图

NSMP 基质中存在 Na^+ , Sr^{2+} , Mg^{2+} , P^{5+} 四种阳离子格位, $[\text{MgO}_6]^{10-}$ 八面体与 6 个 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体共角顶连接, 每个 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 四面体与 3 个 $[\text{MgO}_6]^{10-}$ 八面体共角顶连接, 构成了 NSMP 晶体的层状结构, Sr^{2+} 位于层间孔隙中, 与 10 个 O^{2-} 离子配位, Na^+ 位于层内孔隙中, 与 9 个 O^{2-} 配位. 掺杂的 Ce^{3+} (coordinate number, CN=10, 0.125 nm) 和 Mn^{2+} (CN=6, 0.067 nm) 分别与 Sr^{2+} (0.136 nm) 和 Mg^{2+} (0.072 nm) 的有效离子半径接近. 据此推测, Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 进入基质晶格分别取代 Sr^{2+} 和 Mg^{2+} , 由于掺杂量小且离子半径接近, 对晶体结构未见明显影响.

3.2 NSMP: Ce^{3+} 的发光性质

Ce^{3+} 离子的外层电子构型为 $4f^1$, 受到激发时, 呈现为电偶极允许的 $d \rightarrow f$ 跃迁. 由于晶体场效应, Ce^{3+} 离子发光颜色可以从紫外光延伸到红光, 具有较宽的能量分布, 因此 Ce^{3+} 离子常被用作敏化剂. 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

被激发到能量较高的 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 $^2F_{7/2}$ 基态从而产生发光 [13].

图 2 为 NSMP: Ce^{3+} 的激发和发射图谱, 在 277 nm 紫外光激发下, 发射峰为一宽带, 采用 Gaussian 拟合曲线得到两个明显的 Gaussian 分布光谱 (图 2 中虚线所示), 光谱峰值分别为 312 nm 和 334 nm, 它们之间的能差为 2111 cm^{-1} , 与理论上 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 之间的能差 (约为 2000 cm^{-1}) 接近, 从而证明了 Ce^{3+} 的发射为激发的 5d 态最低能级到二重态 2F_J 的跃迁.

监控 Ce^{3+} 的 326 nm 发射峰, 测得其激发光谱由位于 276 nm (36231.88 cm^{-1}) 的主峰和 259 nm (38610.04 cm^{-1}) 的肩峰构成的宽带谱, 分别对应于 Ce^{3+} 的 $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$ 和 $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ 的激发能级跃迁, 能量差为 2378.16 cm^{-1} , 与理论上 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 之间的能差相近, 从而证实了 Ce^{3+} 的激发 $^2F_J \rightarrow 5d$ 的跃迁过程.

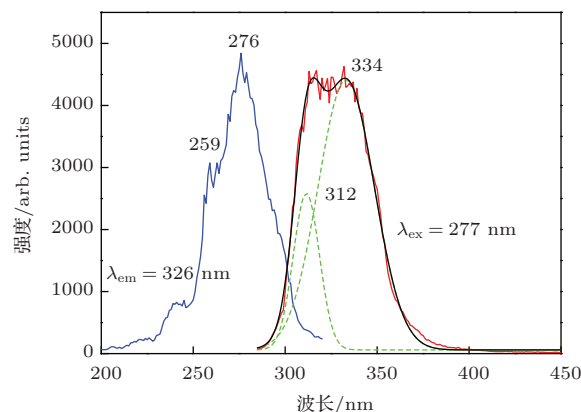


图 2 (网刊彩色) NSMP: $\text{Ce}^{3+}_{0.02}$ 的激发和发射图谱

3.3 NSMP: Mn^{2+} 的发光性质

Mn^{2+} 的跃迁发射为自旋禁戒的 $d-d$ 跃迁, 在许多基质中很难观察到单掺 Mn^{2+} 的直接发射. 对于 NSMP: Mn^{2+} , 在 410 nm 波长蓝光激发下可以观察到峰值位于 617 nm 的宽带发射, 但强度较弱 (图 3), 表明 NSMP 的晶体场环境对 Mn^{2+} 的自旋禁戒形成了一定程度的解除, $d-d$ 跃迁 $^4T_1(^4G) \rightarrow ^6A_1(^6S)$ 变成允许. 一般认为, Mn^{2+} 所处的基质和取代的格位均能影响到能级劈裂的程度, 从而呈现不同颜色的发光. 对于 Mn^{2+} 的配位离子都是氧的情况, Linwood 和 Weyl 给出了一个规律: 当 Mn^{2+} 处于四配位环境中时发绿光, 处于

六配位环境中时产生橙红色到红色发射^[14]. 据此推断, 在 NSMP: Mn^{2+} 晶体中, Mn^{2+} 进入基质晶格取代了处于六配位的 Mg^{2+} 产生了 617 nm 的红光发射.

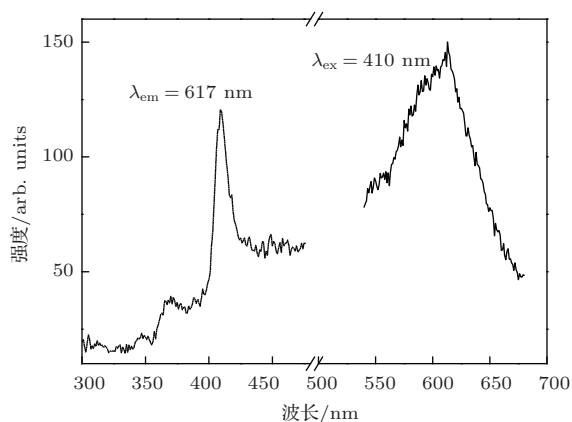


图3 NSMP: Mn^{2+} 激发-发射光谱

监控 617 nm 发射峰得到 Mn^{2+} 的激发光谱, 激发峰位于 347 nm, 370 nm, 411 nm, 449 nm, 470 nm 分别对应 Mn^{2+} 的 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow [{}^4\text{A}_1({}^4\text{G}), {}^4\text{E}({}^4\text{G})]$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ 和 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 能级跃迁吸收.

3.4 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 的敏化作用

在 Ce^{3+} - Mn^{2+} 共掺杂的 NSMP 中可以观察到 Ce^{3+} 的 334 nm 和 Mn^{2+} 的 617 nm 发射峰. 固定 Ce^{3+} 的掺杂浓度为 0.02 mol, 改变 Mn^{2+} 的掺杂浓度, 得到 NSMP: $\text{Ce}_{0.02}^{3+}$, Mn_y^{2+} 激发和发射谱(图4). 通过比较 NSMP: $\text{Ce}_{0.02}^{3+}$ (图2) 的 300—400 nm 宽带发射光谱和 NSMP: Mn^{2+} (图3) 的激发谱有部

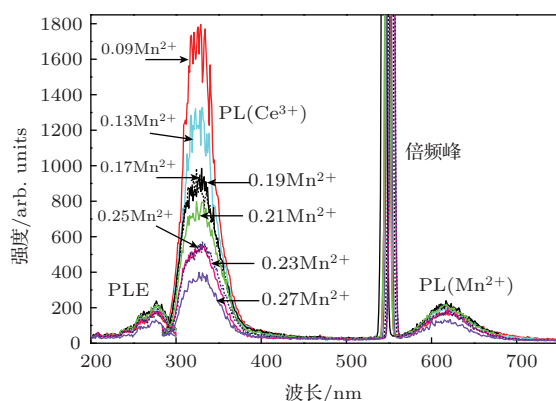


图4 (网刊彩色) NSMP: $\text{Ce}_{0.02}^{3+}$, Mn_y^{2+} 的激发和发射谱图

分重叠. 分别以 617 nm 和 334 nm 为监控波长, 得到的激发谱是一致的, 与 NSMP: $\text{Ce}_{0.02}^{3+}$ 激发谱相似. 这说明在 NSMP: $\text{Ce}_{0.02}^{3+}$, Mn_y^{2+} 中, 激发能量被 Ce^{3+} 吸收后可以有效地传递给 Mn^{2+} . 随着 Mn^{2+} 的浓度增加, Ce^{3+} 在 334 nm 处的发射峰强度减小, 而 Mn^{2+} 在 617 nm 处发射峰强度增强, 也证实了 Ce^{3+} - Mn^{2+} 之间存在的能量传递.

3.5 NSMP 中 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 的能量传递机理

图5为 Ce^{3+} 离子和 Mn^{2+} 离子的能级结构图, Ce^{3+} 离子的 5d 能级为一个宽带, 当 Ce^{3+} 离子的电子吸收外界的能量从 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 或 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 激发到 5d 能级, 经过无辐射弛豫, 最终到达 ${}^5\text{D}_{3/2}$ 能级. 从 5d 能级跃迁回低能级有不同的方式: Ce^{3+} 离子将能量以光的形式放出, Ce^{3+} 离子将能量以热的形式放出, 或者将能量传递给其他离子.

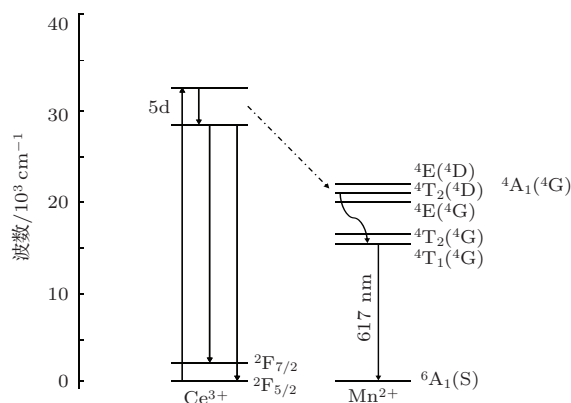


图5 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 的能级结构图

在稀土与过渡金属元素激活的材料中, 能量施主和受主间的共振传递是最主要的能量传递方式. 形成共振传递的条件是施主的发射光谱和受主的激发光谱必须存在重叠. 在稀土离子 Ce^{3+} 和过渡金属离子 Mn^{2+} 共激活的 NSMP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 中, Ce^{3+} 的发射峰为 270—370 nm 的宽峰, Mn^{2+} 的激发谱为 300—550 nm 的宽激发带, 两者有部分重叠, 因此可以判断 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 的敏化来源于共振能量传递.

共振能量传递分为交换相互作用和电多极相互作用两种传递方式. 交换相互作用要求施主和受主的波函数相互重叠, 即两者在晶格中的间距 R_0 应小于 0.3—0.4 nm^[15]. 对具体的样品, 由公式

$$C_0 = \left(\frac{4/3\pi R_0^3}{V_0} \right)^{-1} \quad (1)$$

可得出 R_0 . 式中的 V_0 为单个晶胞体积; C_0 为临界浓度, 即随受主的增加, 施主的发光强度下降, 当其下降到无受主条件下强度的 1/2 时 (即当 $I = I_0/2$ 时) 受主的浓度. 对于 NSMP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 样品, V_0 为 0.6511 nm^3 ^[12], 实验得出 $C_0 \approx 0.07 \text{ mol}$, 算得 $R_0 \approx 1.30 \text{ nm}$. 由此可以确定 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 以电多极相互作用传递能量.

能量传递效率可用以下公式^[16] 计算:

$$\eta_T = 1 - \frac{I_S}{I_{S0}}, \quad (2)$$

I_{S0} 为单独掺杂施主时发射强度, I_S 为共掺杂施主和受主时施主的发射强度. 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^[17]

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

η_0 和 η 分别为受主不存在、存在时施主的发光量子效率, C 为受主的浓度. 因此, 可以采用施主的发射强度比 I_{S0}/I_S 来表征能量传递效率, 则 (3) 式可变为

$$I_{S0}/I_S \propto (C)^{n/3}. \quad (4)$$

对应 $n = 6, 8, 10$, 分别对应偶极子-偶极子、偶极子-四极子、四极子-四极子三种不同的相互作用.

作出 Ce^{3+} 的 I_{S0}/I_S 与 $C_{\text{Mn}}^{n/3}$ 的关系曲线图 (图 6 所示), 只有当 $n = 8$ 时, 两者之间呈现明显的线性关系, 表明在 NSMP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 中 Ce^{3+} - Mn^{2+} 间的能量传递属于电偶极-电四极相互作用引起的共振能量传递.

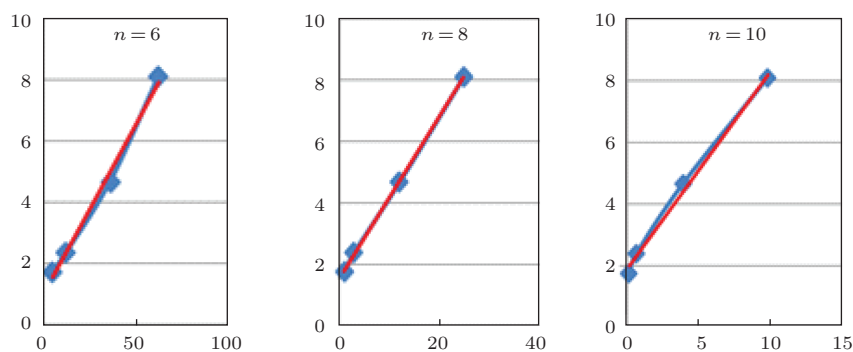


图6 Ce^{3+} 的 I_{S0}/I_S 与 $C_{\text{Mn}}^{n/3} (\times 10^{-3})$ 的关系曲线

4 结 论

本文研究了 Ce^{3+} 和 Mn^{2+} 共掺杂的 NSMP 在紫外光激发下的发光性质, 在 NSMP: Ce^{3+} , Mn^{2+} 中, Ce^{3+} 占据 Sr^{2+} 格位, 受到激发后发生 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁产生 334 nm 的发射峰, Mn^{2+} 占据六配位 Mg^{2+} 的格位, 由 $^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 跃迁产生 617 nm 的发射峰. Ce^{3+} 的掺杂显著增强了 Mn^{2+} 的发光强度, 根据 Dexter 电多极相互作用能量传递效率公式判断得出 Ce^{3+} 对 Mn^{2+} 的能量传递机理属于电偶极-电四极相互作用引起的共振能量传递.

参考文献

[1] Won Y H, Jang H S, Joen D Y 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** J276

[2] Park K, Choi N, Kim J, Kung P, Kim S M 2010 *Solid State Commun.* **150** 329
 [3] Yuan S L, Yang Y X, Zhang X H, Tessier F, Chevre F, Adam J L, Moine B, Chen G L 2008 *Opt. Lett.* **33** 2865
 [4] Chan T S, Liu R S, Baginskiy I, Bagkar N, Chen B M 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** J284
 [5] Bian Y, Wang T, Song Z, Liu C H, Li J X, Liu Q L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 531
 [6] Park K, Lee J, Park J, Kim J, Kung P, Kim S M, Kim G 2010 *J. Lumin.* **130** 2442
 [7] Yang Z P, Lu Y F, Wang L W, Yu Q M, Xiong Z J, Xu X 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]
 [8] Zhou M J, Zhang J C, Wang Y H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 074103 (in Chinese) [周美娇, 张加驰, 王育华 2012 物理学报 **61** 074103]
 [9] Geng D L, Shang M M, Zhang Y, Lian H Z, Lin J 2013 *Dalton T.* **42** 15372
 [10] Zhou J, Xia Z G 2014 *J. Lumin.* **146** 22
 [11] Yonesaki Y, Matsuda C 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 3247

- [12] Boukhris A, Hidouri M, Glorieux B, Amara M B 2012 *Mater. Chem. Phys.* **137** 26
- [13] Mi R Y, Xia Z G, Liu H K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 137802 (in Chinese) [米瑞宇, 夏志国, 刘海坤 2013 物理学报 **62** 137802]
- [14] Liu H K 1985 *Prog. Phys.* **5** 206 (in Chinese) [刘洪楷 1985 物理学进展 **5** 206]
- [15] Van Uitert L G 1971 *J. Lumin.* **4** 1
- [16] Paulose P I, Jose G, Thomas V, Unnikrishnan N V, Warrior M K R 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 841
- [17] Jiao H, Liao F, Tian S, Jing X P 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** H220

Photoluminescence properties and energy transfer from Ce^{3+} to Mn^{2+} in $\text{Na}_2\text{SrMg}(\text{PO}_4)_2$ *

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

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

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

(Received 29 August 2014; revised manuscript received 9 September 2014)

Abstract

$\text{Na}_2\text{SrMg}(\text{PO}_4)_2$: Ce^{3+} , Mn^{2+} phosphor was prepared by high temperature solid state reaction. Its luminescence properties and energy transfer from Ce^{3+} to Mn^{2+} were investigated. The emission bands of Ce^{3+} and Mn^{2+} peaking at 334 nm and 617 nm were attributed to $5d \rightarrow 4f$ transition of Ce^{3+} and ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ transition of Mn^{2+} , respectively. Dependence of Ce^{3+} and Mn^{2+} luminescence properties on their concentrations was investigated as well. With the increase of Mn^{2+} content, the emission intensity of Ce^{3+} could be observed to decrease, however, the emission intensity of Mn^{2+} was found to increase. It is indicated that the luminescence of Mn^{2+} could be sensitized by energy transfer from Ce^{3+} to Mn^{2+} in $\text{Na}_2\text{SrMg}(\text{PO}_4)_2$ host. According to the Dexter's energy transfer formula of multipolar interaction, it is demonstrated that the energy transfer between Ce^{3+} and Mn^{2+} is due to the electric dipole-quadrupole interaction of the resonance transfer.

Keywords: phosphate, Ce^{3+} , Mn^{2+} , energy transfer

PACS: 78.55.Hx

DOI: 10.7498/aps.64.017801

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

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