第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210014

电荷补偿剂 Mg^{2+}对 $CaAl_{12}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:Mn^{4+}$红色荧光粉发光性能的影响

张 晗[1,2]，樊国栋[1,2]，阮方毅[1,2]，潘谦宏[3]

(1. 陕西科技大学化学与化工学院，西安 710021；2. 陕西科技大学，教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室，西安 710021；3. 西安长庆化工集团有限公司，西安 710018)

摘 要：采用高温固相法合成了基于电荷补偿策略的新型 $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$: xMn^{4+}, yMg^{2+}红色荧光粉。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和荧光光谱对样品的晶体结构与发光性能进行了表征。结果表明，合成的荧光粉为六方晶系结构，空间群为 *P*63/*mmc*。Mn^{4+}的最佳掺杂量为 x=0.01，Mg^{2+}的最佳掺杂量为 y=0.1。在 396 nm 激发下，$CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$: $0.01Mn^{4+}$, $0.1Mg^{2+}$荧光粉在 654 nm 处显示出最强红光发射，对应 Mn^{4+}的 $^2E\rightarrow{}^4A_{2g}$ 跃迁。通过共掺杂 Mg^{2+}电荷补偿剂显著提高了荧光粉的发光强度和寿命，荧光粉的绝对量子效率为 60%，荧光寿命为 0.97 ms，色坐标位于深红色区域，色纯度高达 97%，当温度升高至 413 K 时，荧光强度仍为初始强度的 60%，表明该荧光粉具有出色的热稳定性，是一种具有广阔应用前景的新型红色发光材料。

关键词：锰离子；电荷补偿；铝磷酸盐；红色荧光粉；白光发光二极管
中图分类号：O614.7+11　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)09–1985–09
网络出版时间：2021–07–26



Effect of Charge Compensator Mg^{2+} on Luminescent Properties of $CaAl_{12}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:Mn^{4+}$ Red Phosphor

ZHANG Han[1,2], *FAN Guodong*[1,2], *RUAN Fangyi*[1,2], *PAN Qianhong*[3]

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science &Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Xi'an Changqing Chemical Group Co., LTD, Xi'an 710018, China)

Abstract: A novel red-emitting phosphor $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$: xMn^{4+}, yMg^{2+} was synthesized by a high-temperature solid-state method. The crystal structure and luminescence properties of the samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and fluorescence spectroscopy. The results show that the synthesized phosphor has a hexagonal crystal structure with the space group of *P*63/*mmc*. The optimal doping amounts of Mn^{4+} and Mg^{2+} are x of 0.01 and y of 0.1, respectively. Under excitation at 396 nm, $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$: $0.01Mn^{4+}$,$0.1Mg^{2+}$ phosphor shows the maximum red light emission at 654 nm, corresponding to $^2E\rightarrow{}^4A_{2g}$ transition of Mn^{4+}. The luminescence intensity and lifetime of phosphor are improved due to the co-doping with Mg^{2+} charge compensator. The absolute quantum efficiency of phosphor is 60%, the fluorescence lifetime is 0.97 ms, the color coordinate is in the deep-red region, and the color purity is 97%. The luminescence intensity is still 60% of the initial intensity when the temperature increases to 413K, indicating that this red phosphor with a superior thermal stability is a novel red luminescent material with broad application prospects.

Keywords: manganese ion; charge compensation; aluminum phosphate; red-emitting phosphor; white-light-emitting diodes

收稿日期：2021–01–06。　修订日期：2021–04–20。
基金项目：轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室开放基金(KFKT2019-11)；陕西省科技攻关计划(2016GY-142)。
第一作者：张 晗(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：樊国栋(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–06.　**Revised date:** 2021–04–20.
First author: ZHANG Han (1995–), female, Master candidate.
E-mail: 1142378575@qq.com
Correspondent author: FAN Guodong (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: fangd@sust.edu.cn

如今，白色发光二极管(W–LEDs)作为新一代固态照明光源具有高亮度、低能耗、寿命长、高耐用性和环保性的优点，已被广泛应用于全球范围的不同照明系统中[1–3]。商用的W–LEDs结合了蓝光LED芯片和发黄光的YAG:Ce^{3+}荧光粉[4]，但由于红光不足，导致W–LEDs显色指数(CRI)低、色温(CCT)高，限制了实际应用[5–6]。因此，为了克服上述问题并提高白光的质量，探究发光性能优异且稳定的白光LED用红色荧光粉具有重要意义。

近年来，以铝酸盐为基质成分所制备的陶瓷、水泥等在高温领域与建筑领域具有广泛的应用，由于其具有出色的热力学、电学以及光学性能等优点而显示出很大的发展前景[7–9]。目前，以铝酸盐和磷酸盐为复合基质在发光材料方面的应用也较为广泛[10–11]，它们具有化学稳定性好且成本低的优点[12]。有关铝酸盐和磷酸盐复合基质荧光粉的报道，例如$Ca_9M(PO_4)_7:Pr^{3+}$(M=Al^{3+}, Lu^{3+})[13]，$AlPO_4:Eu^{3+}$[14]，$(Ca, Eu, Mn)_9Al(PO_4)_7:Eu^{2+}/Mn^{2+}$[15]，$Ca_9Al(PO_4)_7:Eu^{3+}$[16]，虽然荧光粉均具有良好的性能，但也存在着严重的缺陷，如稀土离子价格昂贵、资源缺乏。因此选择性能优异、成本低且环保的激活离子具有重要意义。

非稀土 Mn^{4+}掺杂的红色荧光粉具有优良的光谱性能，且原料易于获得，价格低廉[17]，可改善白色发光二极管的显色性和发光效率等优点，被广泛的应用在无机发光材料中作发光离子[18–19]。Mn^{4+}具有$3d^3$电子构型，可产生从紫外到蓝光的宽激发带，由于存在 $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$，$^4A_{2g}\rightarrow{}^2T_{2g}$和 $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$能级跃迁，$Mn^{4+}$可在300–550 nm波长范围内出现广泛吸收，且因自旋禁阻跃迁 $^2E\rightarrow{}^4A_{2g}$，Mn^{4+}在654 nm左右产生深红色发射[20–22]。同时，在铝酸盐基质中，Mn^{4+}具有很强的取代Al—O_6的八面体配位结构的能力。基于这些优势，研究人员对 Mn^{4+}激活的铝酸盐荧光粉进行了一定的研究，比如$SrAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$[23]，$CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$[24]等，也有学者通过共掺杂离子的策略减少荧光粉中的缺陷，从而改善和提高发光材料的性能和发光效率。Chen 等[25]将 Ce^{3+}和 Mn^{4+}共掺杂到$Lu_3Al_5O_{12}$晶格中，获得了一种可应用于双模光学测温探针的新型荧光粉。Wang 等[26]制备了$BaMgAl_{10-2x}O_{17}:Mn^{4+}, Mg^{2+}$并分析了$Mg^{2+}$的电荷补偿作用，以增强$Mn^{4+}$的红光发射。尽管这些荧光粉都具有发光性能优良、色纯度高等优点，但仍存在发光量子效率低的问题。因此，针对以上不足，本研究设想在铝酸盐基质中引入磷氧四面体对其进行改性，并掺入Mg^{2+}作为电荷补偿剂减少晶格中的缺陷，以期达到提高发光效率的目的。且调研发现有关 Mn^{4+}激活的铝磷酸盐复合基质发射红光的荧光粉报道很少。

采用高温固相法合成了一种新型的 Mn^{4+}激活$CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:xMn^{4+}, yMg^{2+}$铝磷酸盐红色荧光粉。采用X射线衍射、扫描电子显微镜对荧光粉的结构和形貌进行了分析，通过分析荧光光谱对荧光粉的发光性能、热稳定性和荧光寿命进行了详细的研究，并对电荷补偿机理和浓度猝灭的机理进行了讨论。

1 实验

1.1 样品制备

碳酸钙、氢氧化铝、磷酸二氢铵、碳酸锰、氟化镁均为分析纯。

首先按照 $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:xMn^{4+}, yMg^{2+}$ (x=0.0050, 0.010, 0.0150, 0.020, 0.025, 0.030; y=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6)化学计量比称取原料，加入HBO_3作为助熔剂，再加入少量无水乙醇，其有助于样品的研磨均匀及细化。混合物在玛瑙研钵中研磨约30 min后，装入坩埚中，将其置于马弗炉中在1 450 ℃的空气中煅烧3 h，冷却至室温后，取出混合物，在玛瑙研钵中研磨成均匀的粉末即可得到样品。将基质简写为“CAP”。

1.3 样品表征

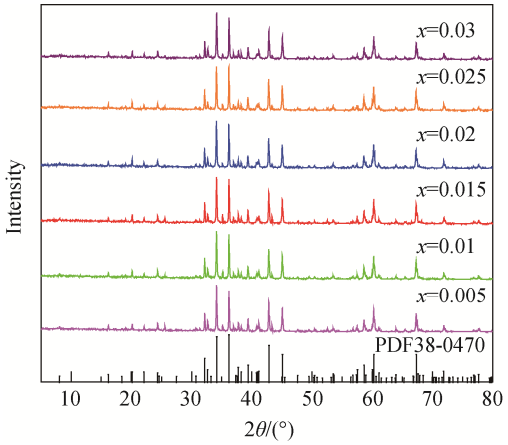
用Smart Lab 9KW型X射线衍射仪对样品的晶型结构进行表征，辐射源为Cu靶 K_α，λ=0.154 06 nm，管电压45 kV，管电流200 mA，扫描范围2θ=5°~80°。使用S–4800型扫描电子显微镜对样品的微观形貌进行表征，加速电压=5 kV，发射电流=10 μA，样品经过喷金导电处理。通过结构分析系统(GSAS)软件进行XRD Rietveld精修。用Horiba FluoroMax–4P型荧光光谱仪对样品的激发光谱、发射光谱和荧光衰减曲线进行测定，激发光源为150 W氙灯，检测器狭缝宽度均为1 nm。量子产率测定使用Quanta-F-3029型积分球附件进行测定。用Orient KOJI TAP-02型高温荧光(热猝灭)分析仪对不同温度下样品的发光强度进行测试。

2 结果与讨论

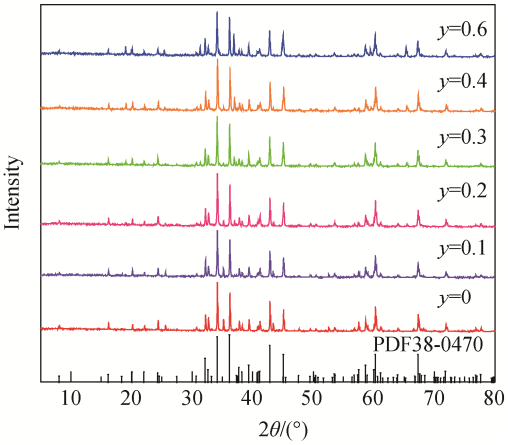
2.1 XRD 分析

图1a和图1b分别为在掺杂不同浓度 Mn^{4+}和Mg^{2+}时制备的 $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:xMn^{4+}, yMg^{2+}$

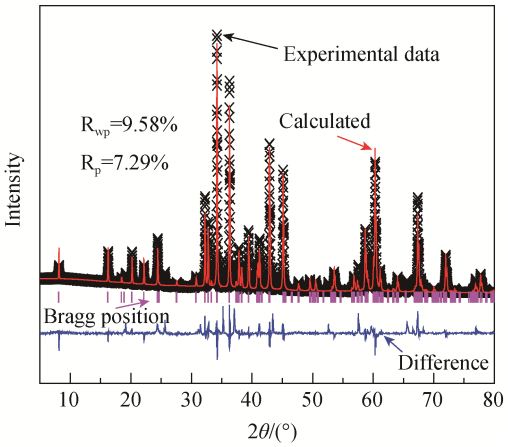
荧光粉的 XRD 谱。由图 1a 和图 1b 可以看出，随着 Mn^{4+}和 Mg^{2+}的加入，所有荧光粉的 XRD 谱与 $CaAl_{12}O_{19}$ 标准卡片(JCPDS 38–0470)的衍射峰位置吻合较好，未发现杂质相，说明 Mn^{4+}和电荷补偿 Mg^{2+}的掺入没有改变 $CaAl_{12}O_{19}$ 的晶体结构。根据



(a) x=0.005–0.03



(b) y=0–0.6



(c) Rietveld refinement of $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$,0.1$Mg^{2+}$ sample

图 1　不同浓度 Mn^{4+}和 Mg^{2+}掺杂的 $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$：$x$$Mn^{4+}$，$y$$Mg^{2+}$样品的 XRD 谱

Fig 1.　XRD patterns of $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:$x$$Mn^{4+}$, $y$$Mg^{2+}$ samples doped with different contents of Mn^{4+} and Mg^{2+}

文献报道，$CaAl_{12}O_{19}$ 属于六方晶系,具有磁铅石 *P*63/*mmc* 空间群结构，这种特定的晶体结构可以提供不同的晶体学位点来容纳阳离子[27–28]。

为进一步获得样品晶体结构信息，以 $CaAl_{12}O_{19}$ 的晶体学数据(ICSD 编号 202616)为初始结构模型，使用 GASA 程序对荧光粉 $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$: 0.01$Mn^{4+}$, 0.1$Mg^{2+}$的 XRD 数据进行 Rietveld 精修，结果如图 1c 所示。精修后得到的细化因子收敛于 R_{wp}=9.58%，R_p=7.29%，表明精修结果具有较强的可靠性。精修结果显示 CAP:0.01Mn^{4+}, 0.1Mg^{2+}荧光粉的晶胞参数和晶胞体积都大于 CAP:0.01Mn^{4+}的(表 1)，这可能是由于将半径较大的 Mg^{2+}(r =0.072 nm)引入 Al^{3+}(r =0.053 5 nm)位点进行同晶取代引起的。

表 1　Rietveld 精修得到的晶胞参数

Table 1　Crystal lattice parameters derived by Rietveld refinement

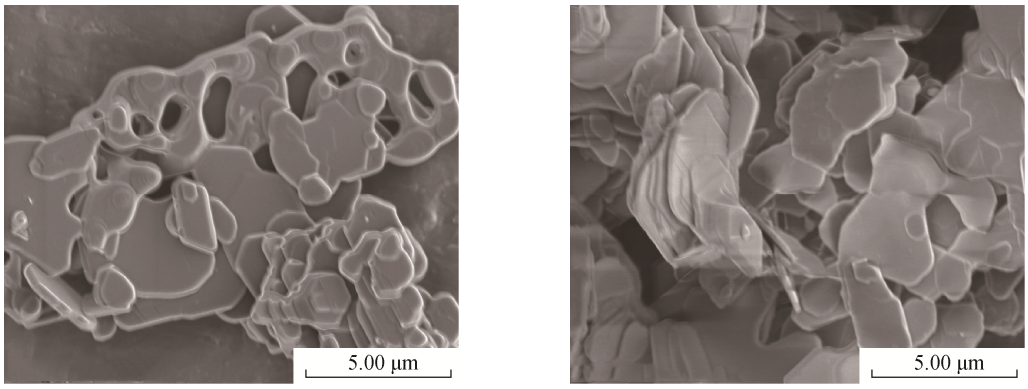
Sample	a=b/nm	c/nm	V/nm^3	R_{wp}/%	R_p/%
CAP:Mn^{4+}, Mg^{2+}	0.556 1	2.190 0	58.696	9.58%	7.29%
CAP:Mn^{4+}	0.556 0	2.189 9	58.618	9.62%	7.33%

2.2　SEM 分析

图 2 为 $CaAl_{11.99-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$: 0.01$Mn^{4+}$, $y$$Mg^{2+}$ (y=0, 0.1)粉末的 SEM 照片。由图 2 可以看出，晶粒具有不规则的片状结构和多边形形态，颗粒高度团聚的形态是高温固相法固有的特点。未掺杂 Mg^{2+}的样品表面较为光滑，有不规则的孔隙，当 Mg^{2+}的含量增加到 0.1 时，样品表面变为更紧密的薄层状结构。

2.3　光致发光性能分析

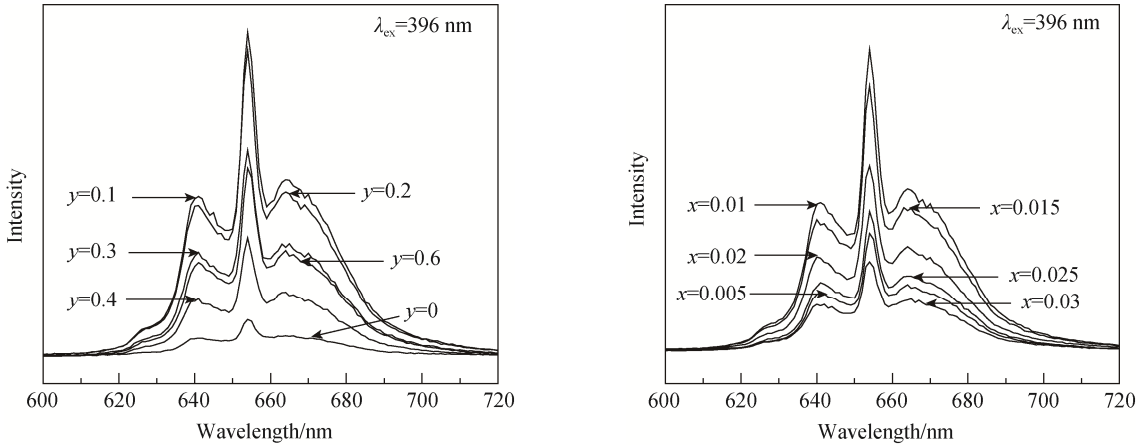
图 3a 为 $CaAl_{11.99-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, $y$$Mg^{2+}$ (y=0–0.6)荧光粉在 396 nm 激发下的发射光谱。由图 3a 可知，电荷补偿 Mg^{2+}的掺杂对发射光谱的形状和出峰位置没有影响，在 641、654、665 nm 处的红色发射峰源于 Mn^{4+}的 $^2E\rightarrow{}^4A_{2g}$ 自旋禁阻跃迁。随着 Mg^{2+}浓度的增加，CAP: 0.01Mn^{4+}, $y$$Mg^{2+}$荧光粉的 PL 发射强度显著增强，达到最大强度时 Mg^{2+}浓度为 y=0.1，掺杂浓度继续增大时发光强度随之减弱。由于掺杂浓度越高，Mn^{4+}/Mg^{2+}之间能量损失的概率越大，通常会发生浓度猝灭。从发射光谱来看，适当浓度的电荷补偿 Mg^{2+}可以有效地提高荧光粉的发光强度。此外，荧光粉的发射波长接近植物理想的红光吸收波长(660 nm)，表明 CAP:Mn^{4+}, Mg^{2+}可作为一种潜在应用于植物生长的红色荧光粉。



(a) x=0.01, y=0 (b) x=0.01, y=0.1

图 2 CAP:0.01Mn^{4+}, $y$$Mg^{2+}$样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of CAP:0.01Mn^{4+}, $y$$Mg^{2+}$ samples



(a) PL spectra of samples (b) PL spectra of samples

图 3 不同浓度 Mg^{2+}和 Mn^{4+}掺杂的 $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$: $x$$Mn^{4+}$，$y$$Mg^{2+}$样品的发射光谱

Fig. 3 Emission spectra of $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:$x$$Mn^{4+}$, $y$$Mg^{2+}$ samples doped with different contents of Mg^{2+} and Mn^{4+}

图 3b 为 $CaAl_{11.90-x}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:$x$$Mn^{4+}$, 0.1$Mg^{2+}$ (x=0.005~0.030)荧光粉的发射光谱。在 396 nm 激发下，随着 Mn^{4+}浓度的增加，发射强度先升高直至达到最大值，然后随着掺杂浓度从 0.01 增加到 0.03，强度逐渐下降。结果表明，荧光粉中 Mn^{4+}的最佳掺杂浓度为 x=0.01。发射强度的降低归因于浓度猝灭效应[29–30]，根据临界距离(R_c)值评估浓度淬灭[31]：

$$R_c=2\left[\frac{3V}{4\pi X_c N}\right]^{1/3} \quad (1)$$

式中：V 为晶胞体积；X_c 为临界浓度；N 为晶胞中阳离子的数量。对于 $CaAl_{12}O_{19}$ 基质，N=2，X_c=0.001，V=58.62 nm。因此，计算得 R_c 值约为 38.25 nm，大于 0.5 nm，表明浓度猝灭主要由电多极相互作用决定的[2]。

从空间效应来看，掺杂离子和被取代离子的半径百分比差异不得超过 30%[32–33]，基质阳离子和掺杂阳离子之间可能的配位关系通过式(2)计算得出[34]，且结果列于表 2 中。

$$D_r=100\times\frac{[R_m(CN)-R_d(CN)]}{R_m(CN)} \quad (2)$$

式中：D_r 为半径比差；CN 为配位数；R_m 和 R_d 分别为基质阳离子和掺杂离子的半径。在 $CaAl_{12}O_{19}$ 晶体中，中心离子 Al^{3+}含有六氧配位的八面体结构和四氧配位的四面体两种结构单元，由于离子半径 Mn^{4+}(0.053 nm)与 Al^{3+} (0.054 nm)相近，且 Mn^{4+}在 6 配位中具有强大的配体场稳定能，因此 Mn^{4+}可以取代 Al^{3+}进入 Al—O_6 的八面体结构单元中[35]。但这种取代会导致晶体结构中的电荷不平衡，不利于提高发光强度，因此，添加 Mg^{2+} (0.072 nm)作为电荷补偿剂可以取代 Al^{3+}从而达到电荷平衡。Mg^{2+}—Mn^{4+}对的形成替代了 Al^{3+}—Al^{3+}离子对(图 4)，同时能抑制低价态 Mn^{2+}的生成，Mg^{2+}的引入降低了 ^2E 能级态的非辐射跃迁，显著提高了发光强度[26,36]。

表 2　基质阳离子与掺杂离子的半径比

Table 2　Ionic radii (D_r) between host cations and doped ions

Ions	Coordination number (*CN*)	Radius/nm	D_r/%	
			Ca^{2+} 0.134* (CN=12)	Al^{3+} 0.0535* (CN=6) Al^{3+} 0.039* (CN=4)
Mn^{4+}	6	0.053		0.093
Mg^{2+}	4	0.057		–46.15
Mg^{2+}	6	0.072		–34.58

* Ionic radius. "/" refers to no mention in the literature.

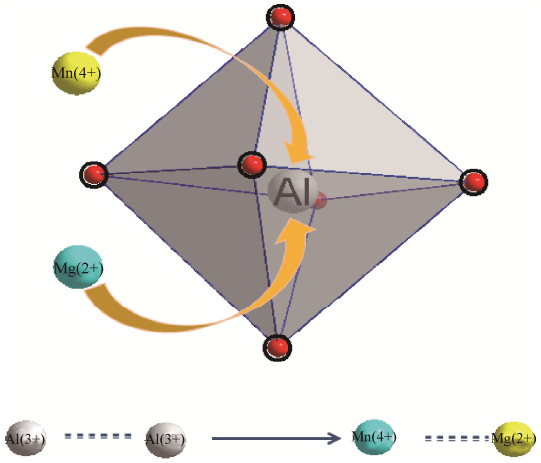


图 4　电荷补偿的机理图

Fig. 4　Mechanism diagram of charge compensation

2.4　Tanabe-Sugano 分析

图 5a 为 $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:0.01Mn^{4+}$, $0.1Mg^{2+}$荧光粉的 PLE 和 PL 光谱。图 5a 中实线为对 PLE 光谱进行 Ǵaussian 函数拟合的数据。在 654 nm 监测下，PLE 光谱在 330–550 nm 范围内有 3 个激发峰，位于 344 nm(29 070 cm^{-1}, $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$ 和 Mn^{4+}—O^{2-})，396 nm(25 253 cm^{-1}, $^4A_{2g}\rightarrow{}^2T_{2g}$)和 467(21 413 cm^{-1}, $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$)。在紫外光或蓝光的激发下，荧光粉的 PL 光谱有 3 个发射峰，分别位于 641 nm(15 600 cm^{-1})，654 nm(15 291 cm^{-1})和 665 nm(15 038 cm^{-1})。最强的发射峰在 654 nm 处，这归因于 Mn^{4+}的 $^2E\rightarrow{}^4A_{2g}$ 自旋禁止跃迁。

图 5b 为 Mn^{4+}在基质中八面体晶体场的发光行为。为了了解晶体场强度对掺杂 Mn^{4+}的化合物红色发光的影响，通过分析 $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:0.01Mn^{4+}$, $0.1Mg^{2+}$荧光粉的 PLE 和 PL 光谱计算了晶体场强度(D_q)和 Racah 参数(B 和 C)。

D_q，B 和 C 的值可以根据实验确定的能级使用式(3)~式(6)计算得出[37]：

$$D_q = E(^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g})/10 \tag{3}$$

$$\frac{D_q}{B}=\frac{15(x-8)}{x^2-10x} \tag{4}$$

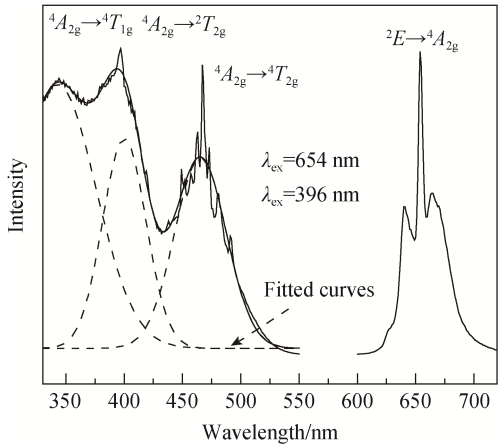
式中：参数 x 定义为：

$$x=\frac{E(^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g})-E(^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g})}{D_q} \tag{5}$$

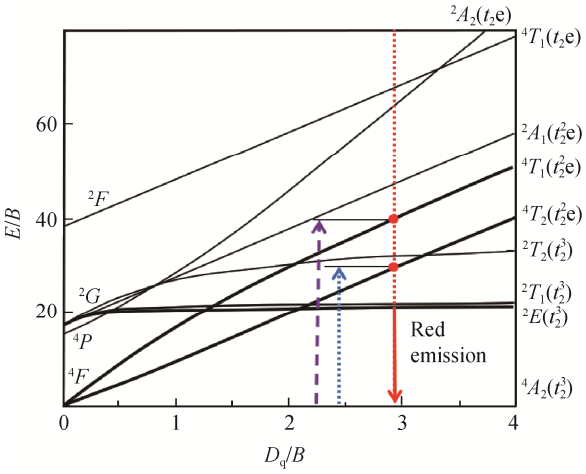
根据发射光谱得出的 $^2E\rightarrow{}^4A_{2g}$(15 291 cm^{-1})的峰值能量，Racah 参数 C 可以通过以下表达式计算[38]：

$$\frac{E(^2E_{2g}\rightarrow{}^4A_{2g})}{B}=\frac{3.05C}{B}+7.9-\frac{1.8B}{D_q} \tag{6}$$

根据式(3)~式(6)计算得到，$CaAl_{11.79}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:0.01Mn^{4+}$, $0.1Mg^{2+}$的 D_q，B 和 C 的晶体场参数分别为 2 141、742 和 3 642 cm^{-1}。D_q/B 等于~2.88，表明 Mn^{4+}在荧光粉基质中处于很强的晶体场环境。



(a) PLE and PL spectra



(b) Tanabe–Sugano energy level diagram

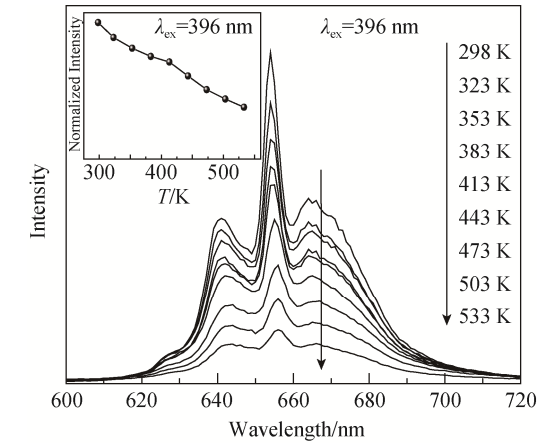
图 5　CAP:$0.01Mn^{4+}$, $0.1Mg^{2+}$的 PL 和 PLE 光谱及 $Mn^{4+}(3d^3)$的 Tanabe–Sugano 能级图

Fig. 5　PLE and PL spectra of CAP:$0.01Mn^{4+}$, $0.1Mg^{2+}$ and Tanabe–Sugano energy level diagram of $Mn^{4+}(3d^3)$

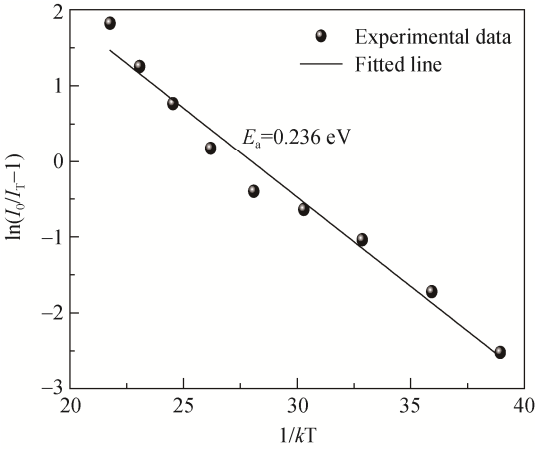
2.5　热稳定性分析

图 6a 为在 396 nm 激发下样品 $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}:0.01Mn^{4+}$, $0.1Mg^{2+}$在 298~533 K 范围内所测的发射强度随温度的变化关系曲线。由图 6a 可知，发

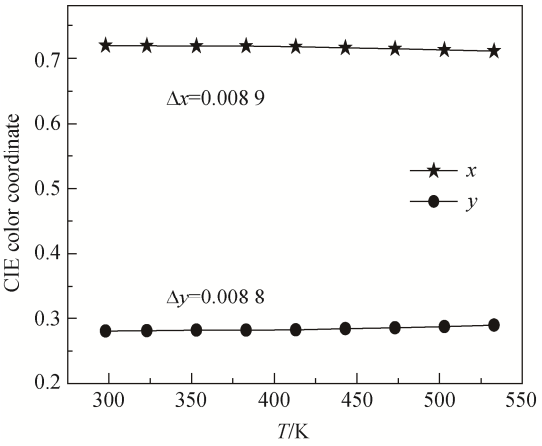
射光谱特征峰的形状和位置没有明显改变，但发射强度随着温度的升高而逐渐降低，这表明 ^2E 激发态随着温度升高逐渐发生非辐射跃迁。



(a) PL spectra of sample at different temperatures



(b) Dependence of [(I_0/I)–1] *versus* 1/kT



(c) CIE of sample at different temperatures

图 6 CAP:0.01Mn^{4+},0.1Mg^{2+}样品随温度变化的发射强度和 ln(I_0/I–1)对 1/kT 的关系曲线以及不同温度下的色坐标变化

Fig. 6 Temperature-dependent PL spectra of CAP: 0.01Mn^{4+}, 0.1Mg^{2+} sample and the linear fitting of ln[(I_0/I)–1] *versus* 1/kT and changes in color coordinates at different temperatures

当温度继续升高至 413 K 时，荧光强度仍为初始强度的 60%，表明荧光粉具有较好的热稳定性。图 6a 中插图为不同温度下 $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, 0.1$Mg^{2+}$荧光粉发光强度的归一化曲线。发光离子的活化能 ΔE 可通过 Arrhenius 方程确定[39]：

$$\ln(\frac{I_0}{I}-1)=\ln A-\frac{\Delta E}{kT} \tag{7}$$

式中：I_0 为室温下荧光粉的发射强度；I_t 为温度 T 时的发射强度；A 为常数；k 为 Boltzmann constant (k=8.617×10^{-5} eV/K)。如图 6b 所示，通过线性拟合计算出斜率为–0.269。因此，CAP:0.01Mn^{4+}, 0.1Mg^{2+} 中 Mn^{4+}的活化能(E_a)为 0.269 eV，大于商用的 $CaAlSiN_3$:Eu^{2+}(ΔE≈0.2 eV)[40]。E_a 值越高，Mn^{4+}之间发生非辐射跃迁的可能性越低，发生热淬灭的可能性较小，相反热稳定性就越好[41]。

为了进一步探讨荧光粉的色稳定性，测试了荧光粉在 298–533 K 温度范围内的色坐标变化，如图 6c 所示。计算出变温区间色坐标 x 和 y 的差值分别为 0.008 9 和 0.008 8，表明所合成的荧光粉在 298~533 K 温度区间色坐标值的变化很小，具有较好的色稳定性。

2.6 荧光寿命分析

图 7 为 $CaAl_{11.99-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, $y$$Mg^{2+}$ (y=0~0.6)荧光粉在室温下(激发波长 396 nm，监测波长 654 nm)的发光衰减曲线。

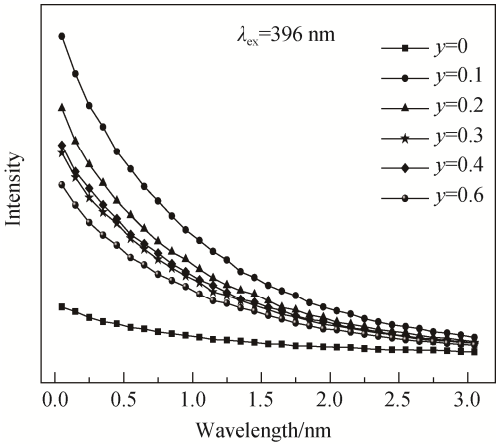


图 7 CAP:0.01Mn^{4+}，$y$$Mg^{2+}$($y$=0~0.6)样品的发光衰减曲线

Fig. 7 Decay curves of CAP:0.01Mn^{4+}, $y$$Mg^{2+}$($y$=0–0.6) samples

衰减曲线可以很好地与单阶指数函数拟合，拟合公式为[42]：

$$I_t=I_0\exp(-t/\tau) \tag{8}$$

式中：I_t 为时间 t 时的发光强度；I_0 为初始发光强度；

τ 为荧光寿命。由图 7 可知，随着 Mg^{2+}含量从 0 增加到 0.6，τ 值先增加后减小。寿命的小幅度增加可以归因于非辐射跃迁几率的降低，且随着 Mg^{2+}加入量的增加，对 Al—O_6 八面体的占据增加，Mg^{2+}—Mn^{4+}离子对的形成导致了 Mn^{4+}—Mn^{4+}离子对含量的降低[33,43]。但当 Mg^{4+}浓度增加大于 0.1 时，离子之间距离的减小使得能量转移的概率增加，荧光寿命呈现下降趋势。

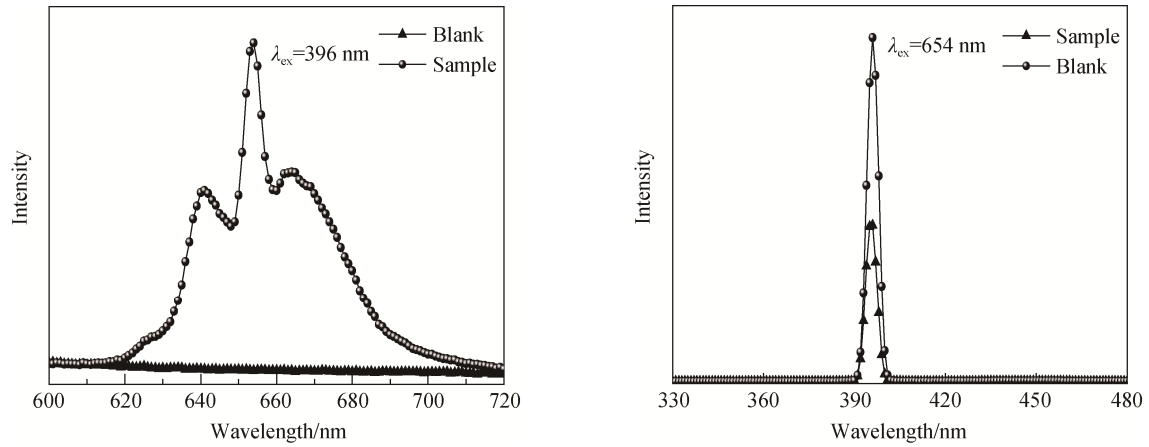
2.7　量子效率分析

量子效率(QE)为描述光电器件光电转换能力的关键参数。如图 8 所示，基于结合积分球的光谱仪进行绝对量子效率的测量，按照四曲线法测量了在 396 nm 激发下具有最佳掺杂浓度 CAP:0.01Mn^{4+}, 0.1Mg^{2+} (x=0.01, y=0.1)样品的量子效率(QE)φ。

QE 值可通过式(9)获得[44]：

$$\varphi=\frac{E_c-E_a}{L_a-L_c} \tag{9}$$

式中：E_c 和 E_a 分别为样品和空白(空积分球)的发射光谱积分曲线的面积；L_a 和 L_c 分别为空白和样品的激发光谱积分曲线的面积。计算得在最佳掺杂浓度下 CAP:0.01Mn^{4+}, 0.1Mg^{2+}荧光粉的绝对量子效率为 60%，同时对比了不掺杂 Mg^{2+}时 CAP:0.01Mn^{4+}荧光粉的绝对量子效率为 13.5%，表明掺杂适量的 Mg^{2+}电荷补偿剂可以提高荧光粉的量子效率。



(a) PL spectra of sample and blank　　(b) PLE spectra of sample and blank

图 8　CAP:0.01Mn^{4+}，0.1Mg^{2+}样品的量子效率

Fig. 8　Quantum efficiency of CAP:0.01Mn^{4+}, 0.1Mg^{2+} sample

2.8　色坐标及色纯度分析

根据 396 nm 激发下的发射光谱数据，计算出不同浓度的 Mg^{2+} 掺杂时 $CaAl_{11.99-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, $y$$Mg^{2+}$荧光粉的色坐标，结果如图 9 和表 3 所示。色点均位于 CIE 图的边缘上深红色区域，表明荧光粉具有较高的色纯度，图 9 中插图为该荧光粉在紫外光照射下发出明显的亮红色光。计算出发光强度最强的样品 $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, 0.1$Mg^{2+}$色坐标值为(0.718 3, 0.281 7)。

通过式(10)计算出色纯度[45]：

$$\text{Color purity}=\frac{\sqrt{(x-x_i)^2+(y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}}\times 100\% \tag{10}$$

式中：(x_d, y_d)为光源的主波长对应的色坐标(0.731 2, 0.269 6)，(x, y)为样品所测色坐标(0.718 3, 0.281 7)；(x_i, y_i)为国家电视标准委员会(NTSC)规定的标准色坐标(0.310, 0.316)。将数据带入式(10)中计算出 CAP:0.01Mn^{4+},0.1Mg^{2+}的色纯度约为 97%。

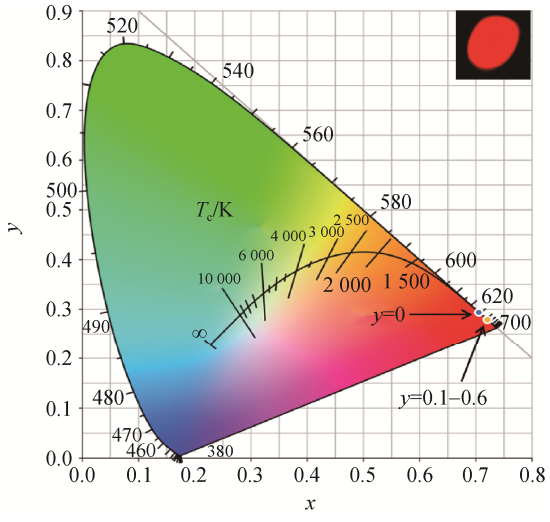


图 9　CAP:0.01Mn^{4+}，$y$$Mg^{2+}$样品的 CIE 色坐标图

Fig. 9　CIE chromaticity coordinates of CAP:0.01Mn^{4+}, $y$$Mg^{2+}$ samples

表 3 $CaAl_{11.99-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, yMg^{2+}样品的色坐标与荧光寿命

Table 3 CIE color coordinates and fluorescence lifetime of $CaAl_{11.99-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, yMg^{2+} samples

Sample	CIE		τ/ms
	x	y	
y=0	0.707 6	0.292 3	0.917 1
y=0.1	0.718 3	0.281 7	0.961 6
y=0.2	0.717 9	0.282 0	0.955 8
y=0.3	0.718 0	0.282 0	0.945 7
y=0.4	0.718 8	0.281 2	0.929 6
y=0.6	0.716 8	0.283 1	0.927 1

λ_{ex}=396 nm.

3 结论

采用高温固相法制备了一系列新型 $CaAl_{12-x-y}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:$xMn^{4+}$, yMg^{2+}红色荧光粉。所合成的荧光粉可以被近紫外光和蓝光有效地激发，在 600–720 nm 范围内呈现明亮的深红色发射，对应于 Mn^{4+}的 $^2E\rightarrow{}^4A_{2g}$ 跃迁。Mg^{2+}的引入可以补偿由 Mn^{4+} 取代 Al^{3+}引起的电荷不平衡，并优化了 Mn^{4+}发光中心周围的晶体场，显著提高荧光粉的发光强度和寿命。当 x=0.01、y=0.1 时，可获得 $CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, 0.1$Mg^{2+}$荧光粉的最大发光强度，色纯度高达 97%。该荧光粉具有较高的量子产率(60%)和良好的热稳定性。这些结果表明，$CaAl_{11.89}(PO_4)_{0.1}O_{18.85}$:0.01$Mn^{4+}$, 0.1$Mg^{2+}$红色发光材料在白光 LED 应用中具有潜在应用前景。

参考文献:

[1] LUO L, LIU R, LIU Y, et al. Effects of oxygen vacancies on luminescent properties of phosphor $Sr_4Al_{14}O_{25}$:Mn^{4+} co-doping with alkali metal ion[J]. Inorg Chem Commun, 2020, 118: 107972.

[2] HE S, XU F, HAN T, et al. A Mn^{4+}-doped oxyfluoride phosphor with remarkable negative thermal quenching and high color stability for warm WLEDs[J]. Chem Eng J, 2020, 392: 123657.

[3] LI M, ZHANG J, HAN J, et al. Changing Ce^{3+} content and codoping Mn^{2+} induced tunable emission and energy transfer in $Ca_{2.5}Sr_{0.5}Al_2O_6$:Ce^{3+},Mn^{2+}[J]. Inorg Chem, 2017, 56(1): 241–251.

[4] ZHANG Z, MA C, GAUTIER R, et al. Structural confinement toward giant enhancement of red emission in Mn^{2+}-based phosphors[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(41): 1804150.

[5] GUPTA S K, ZUNIGA J P, ABDOU M, et al. Lanthanide-doped lanthanum hafnate nanoparticles as multicolor phosphors for warm white lighting and scintillators[J]. Chem Eng J, 2020, 379: 122314.

[6] AN Z, ZOU H, XU C, et al. $Ca_{20}Al_{26}Mg_3Si_3O_{68}$:$Ce^{3+}$,$Tb^{3+}$ phosphors: preferential site occupation, color-tunable luminescence and device application[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(3): 3154–3163.

[7] 闫明伟, 刘开琪, 李勇, 等. 1600 ℃氮气气氛下 Al 对 Al_2O_3–MgO 材料中尖晶石物相演变的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1997–2003.
YAN M W, LIU K Q, LI Y, et al. J Chin Cream Soc, 2020, 48(12): 1997–2003.

[8] 李盼盼, 肖国庆, 丁冬海, 等. 烧结法制备炭黑/铝酸钙水泥及其结合耐火浇注料的性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 403–411.
LI P P, XIAO G Q, DING D H, et al. J Chin Cream Soc, 2019, 47(3): 403–411.

[9] 何秀兰, 吴成, 张文正, 等. 海藻酸钠凝胶–发泡法制备 Al_2O_3 多孔陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(3): 368–374.
HE X L, WU C, ZHANG W Z, et al. J Chin Cream Soc, 2020, 48(3): 368–374.

[10] ZHAO D, ZHANG S R, FAN Y P, et al. Thermally stable phosphor $KBa_2(PO_3)_5$:Eu^{2+} with broad-band cyan emission caused by multisite occupancy of Eu^{2+}[J]. Inorg Chem, 2020, 59(13): 8789–8799.

[11] CHEN Y, CHEN J, LIANG J, et al. Localized charge accumulation driven by Li^+ incorporation for efficient LED phosphors with tunable photoluminescence[J]. Chem Mater, 2020, 32(22): 9551–9559.

[12] ZHANG D, ZHANG X, AN Z, et al. Photoluminescence and color-tunable properties of $Na_4Ca_4Mg_{21}(PO_4)_{18}$:$Eu^{2+}$,$Tb^{3+}$/$Mn^{2+}$ phosphors for applications in white LEDs[J]. Inorg Chem, 2020, 59(19): 14193–14206.

[13] WATRAS A, CARRASCO I, PAZIK R, et al. Structural and spectroscopic features of $Ca_9M(PO_4)_7$ (M=Al^{3+}, Lu^{3+}) whitlockites doped with Pr^{3+} ions [J]. J Alloy Compd, 2016, 672: 45–51.

[14] TRAN M T, TU N, QUANG N V, et al. Excellent thermal stability and high quantum efficiency orange–red-emitting $AlPO_4$:Eu^{3+} phosphors for WLED application[J]. J Alloy Compd, 2021, 853: 156941.

[15] HOU J, PAN C, CHEN X, et al. White–light–emitting from single-phased $(Ca,Eu,Mn)_9Al(PO_4)_7$ phosphor with blue–white–yellow tunable luminescence properties for UV-based LEDs[J]. Mater Technol, 2018, 34(3): 135–142.

[16] PAZIK R, ZAWISZA K, WATRAS A, et al. Thermal quenching mechanisms of the Eu^{3+} luminescence in $Ca_9Al(PO_4)_7$ obtained by citric route[J]. Mater Res Bull, 2013, 48(2): 337–342.

[17] ADACHI S. Photoluminescence spectra and modeling analyses of Mn^{4+}-activated fluoride phosphors: A review[J]. J Lumin, 2018, 197: 119–130.

[18] ZHOU Y, ZHAO W, LU C, et al. Synthesis and luminescence properties of Mn^{4+}-dopant $Ca_{14}Zn_6Ga_{10-x}Al_xO_{35}$ solid solution[J]. Prog Nat Sci: Mater Inter, 2018, 28(3): 301–307.

[19] SONG E, WANG J, SHI J, et al. Highly efficient and thermally stable K_3AlF_6:Mn^{4+} as a red phosphor for ultra-high-performance warm white light-emitting diodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(10): 8805–8812.

[20] ZHAO C, XU Y, WANG L, et al. A remarkably tunable emission from red to yellow to green in Mn^{4+}-activated $CaAl_{12}O_{19}$ phosphor via co-doping Bi^{3+}[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2019, 30(12): 11419–11428.

[21] SARITAS K, MING W, DU M H, et al. Excitation energies of localized correlated defects *via* quantum monte carlo: A case study of Mn^{4+}-doped phosphors[J]. J Phys Chem Lett, 2019, 10(1): 67–74.

[22] LI K, LIAN H and VAN DEUN R. A novel deep red–emitting phosphor $KMgLaTeO_6$:Mn^{4+} with high thermal stability and quantum yield for *w*-LEDs: structure, site occupancy and photoluminescence properties[J]. Dalton Trans, 2018, 47(8): 2501–2505.

[23] WANG X, LI P, BRIK M G, et al. Thermal quenching of Mn^{4+} luminescence in $SrAl_{12}O_{19}$:Mn^{4+}[J]. J Lumin, 2019, 206: 84–90.

[24] ZHU Y, QIU Z, AI B, et al. Significant improved quantum yields of $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ red phosphor by co-doping Bi^{3+} and B^{3+} ions and dual applications for plant cultivations[J]. J Lumin, 2018, 201: 314–320.

[25] CHEN Y, HE J, ZHANG X, et al. Dual-mode optical thermometry design in $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Mn^{4+}$ phosphor[J]. Inorg Chem, 2020, 59(2): 1383–1392.

[26] WANG B, LIN H, HUANG F, et al. Non-rare-earth $BaMgAl_{10-2x}O_{17}:xMn^{4+},xMg^{2+}$: A narrow–band red phosphor for use as a high-power warm *w*-LED[J]. Chem Mater, 2016, 28(10): 3515–3524.

[27] WU J, ZHANG C, XU X, et al. Preparation and characterization of alumina/calcium-hexaluminate ceramic composites from ferrotitanium slag[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 4265–4275.

[28] JANSEN S R, DE HAAN J W, VAN DE VEN L J M, et al. Incorporation of nitrogen in alkaline-earth hexaaluminates with a β-alumina- or a magnetoplumbite-type structure[J]. Chem Mater, 1997, 9(7): 1516–1523.

[29] HUANG X, GUO H. Finding a novel highly efficient Mn^{4+}-activated $Ca_3La_2W_2O_{12}$ far-red emitting phosphor with excellent responsiveness to phytochrome PFR: Towards indoor plant cultivation application[J]. Dyes Pigments, 2018, 152: 36–42.

[30] LIANG J, SUN L, DEVAKUMAR B, et al. Novel Mn^{4+}-ctivated $LiLaMgWO_6$ far-red emitting phosphors: high photoluminescence efficiency, good thermal stability, and potential applications in plant cultivation LEDs[J]. RSC Adv, 2018, 8(48): 27144–27151.

[31] FANG S, LANG T, HAN T, et al. Zero–thermal–quenching of Mn^{4+} far-red-emitting in $LaAlO_3$ perovskite phosphor *via* energy compensation of electrons' traps[J]. Chem Eng J, 2020, 389: 124297.

[32] LIU J, LI G, GUO H, et al. Design, synthesis and characterization of a novel bluish-green long-lasting phosphorescence phosphor $BaLu_2Si_3O_{10}:Eu^{2+},Nd^{3+}$[J]. RSC Adv, 2018, 8, (19), 10246–10254.

[33] PIRES A M, DAVOLOS M R. Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium and zinc orthosilicate[J]. Chem Mater, 2001, 13, (1), 21–27.

[34] ZHU Q, HUO J, LIN Y, et al. A new co-substitution strategy as a model to study a rare-earth-free spinel-type phosphor with red emissions and its application in light-emitting diodes[J]. Inorg Chem, 2020, 59, (1), 433–442.

[35] HONG F, XU H, PANG G, et al. Optical characteristics, morphology evolution and thermal stability of novel red-emitting Mn^{4+}-activated $K_2LiAl_{1-y}Ga_yF_6$ solid solution phosphors for high-performance warm WLED[J]. J Alloys Compd, 2020, 824: 153818.

[36] BRIK M G, PAN Y X and LIU G K. Spectroscopic and crystal field analysis of absorption and photoluminescence properties of red phosphor $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ modified by MgO[J]. J Alloys Compd, 2011, 509(5): 1452–1456.

[37] BRIK M G, CAMARDELLO S J, SRIVASTAVA A M, et al. Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect[J]. ECS J Solid State Sc, 2015, 5(1): R3067–R3077.

[38] ZHONG J, CHEN D, YUAN S, et al. Tunable optical properties and enhanced thermal quenching of non-rare-earth double-perovskite $(Ba_{1-x}Sr_x)_2YSbO_6:Mn^{4+}$ red phosphors based on composition modulation[J]. Inorg Chem, 2018, 57(15): 8978–8987.

[39] 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.

[40] LONG J, YUAN X, MA C, et al. Strongly enhanced luminescence of $Sr_4Al_{14}O_{25}:Mn^{4+}$ phosphor by co-doping B^{3+} and Na^+ ions with red emission for plant growth LEDs[J]. RSC Adv, 2018, 8(3): 1469–1476.

[41] KONG L, LIU Y, DONG L, et al. Enhanced red luminescence in $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ *via* doping Ga^{3+} for plant growth lighting[J]. Dalton Trans, 2020, 49(6): 1947–1954.

[42] GAI S, ZHU H, GAO P, et al. Structure analysis, tuning photoluminescence and enhancing thermal stability on Mn^{4+}-doped $La_{2-x}Y_xMgTiO_6$ red phosphor for agricultural lighting[J]. Ceram Int, 2020, 46(12): 20173–20182.

[43] PAN Y X, LIU G K. Influence of Mg^{2+} on luminescence efficiency and charge compensating mechanism in phosphor $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$[J]. J Lumin, 2011, 131(3): 465–468.

[44] FAN G D, TIAN Z C, WANG X J, et al. High quantum efficiency red-emitting $K_2Gd(PO_4)(WO_4):Sm^{3+}$ phosphor: preparation, characterization and photoluminescence properties[J]. J Mater Sci-Mater Electron, 2018, 29(20): 17681–17688.

[45] GUO H, HUANG X. Low-temperature solid-state synthesis and photoluminescence properties of novel high-brightness and thermal-stable Eu^{3+}-activated $Na_2Lu(MoO_4)(PO_4)$ red-emitting phosphors for near-UV-excited white LEDs[J]. J Alloys Compd, 2018, 764: 809–814.