

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

新型 Ce^{3+} 掺杂铝酸盐石榴石荧光粉及其结构 调制光谱特性研究

作者姓名: _____ 龚兴红

指导教师: _____ 黄艺东 研究员

_____ 中国科学院福建物质结构研究所

学位类别: _____ 工学博士

学科专业: _____ 材料物理与化学

研究所: _____ 中国科学院福建物质结构研究所

2015 年 5 月

Novel Ce³⁺-doped Garnet Structure Aluminate Phosphors
and Their Structural Tuning of Optical Properties

By

XingHong Gong

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Engineering

in

Materials Physics and Chemistry

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese

Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian, 35002, P.R.China

May, 2015

致 谢

衷心感谢导师黄艺东研究员对我的培养。本论文是在导师的悉心指导下完成的，从论文的选题、实验的进行以及论文的写作，黄老师都给予了大量细致的指导和有益的建议。在此表示深深感谢。

感谢罗遵度研究员在理论知识方面的指导；感谢林炎富副研究员，陈雨金副研究员，黄建华副研究员在材料制备及光谱分析方面的帮助。

感谢测试中心马恩、朱浩淼和李仁富在光谱测试中的帮助。

感谢课题组同学王国强、王晗、胡杰、黄建辉、梁超和龚国亮在学习工作过程中提供的帮助。

感谢研究生部钟玲、陈晓波和张婧在日常学习和工作中的帮助。

感谢所有评阅论文的老师为我的论文评审工作付出的辛勤劳动。

感谢家人和朋友的鼓励、信任、支持和帮助。

龚兴红

2015 年 5 月于福州

摘要

白光 LED 具有高效节能、绿色环保和超长寿命等优点,是新一代照明光源。在白光 LED 中, YAG:Ce 石榴石系列荧光粉由于具有较好的发光性能,依然是与蓝光 LED 组合的首选荧光粉。本论文采用高温固相反应的方法合成得到了一系列具有石榴石结构的新型铝酸盐蓝绿色、绿色及黄色荧光粉 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 。对有代表性的 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 的晶体结构进行了解析,并利用所得到的结构数据,对晶体中各离子的键价和及键布居情况进行了分析计算。结果表明,与同构的 $\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_3)_4:\text{Ce}$ 相比,在 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 中 Ce-O 键的键强较弱,但共价性较强。分析讨论了 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉中 RE^{3+} 离子变化对 Ce^{3+} 离子 $5d$ 态能级重心红移值 ϵ_c 、晶场分裂能 $10Dq$ 、 E_g 能级的分裂值、 E_g 能级重心、光谱红移值 $D(A)$ 以及斯托克斯位移值 E_s 等各光谱参数的影响。 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 中随 RE^{3+} 离子半径增大, Jahn-Teller 耦合效应增强, Ce^{3+} 离子光谱红移值 $D(A)$ 随之增大。由于较强的电子云扩大效应,与 $\text{RE}_2\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) 系列荧光粉相比, $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉中 Ce^{3+} 离子的光谱红移值 $D(A)$ 较小。 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉因其 Ce-O 键的离子性增加,能级分裂情况更接近 $\text{RE}_2\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 系列。 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉中,由于 $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ -O 键的键强较弱, $5d$ 激发态位形坐标曲线斜率较小,晶格振动的非简谐效应明显,整体的荧光热猝灭较 YAG:Ce 荧光粉严重。 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉的量子产率在 40-50% 之间,比同等条件下自制及测试的 YAG:Ce 荧光粉的 58% 要低,而 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 的量子产率则不到 20%。 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉较低的量子产率主要归因于它们较低热猝灭激活能。

总之, $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 是一类新型的能被蓝光 LED 激发的荧光粉。但从目前的性能看,该系列荧光粉离商业应用还有一定的距离,还需从结构及组成上对其优化改性,制备工艺也需进一步的改进提升。

关键词: Ce^{3+} 掺杂石榴石荧光粉, 白光 LED, 结构调制光谱特性

Abstract

White light emitting diodes(WLEDs) have the advantage of less energy consumption, long lifetime, and eco-friendly, etc, and have been called the forth generation lighting. Ce^{3+} activated yttrium aluminum garnet (YAG:Ce) is the primary phosphor for WLEDs. In this work, a series of novel garnet blue, green and yellow phosphors such as $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) and $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ have been designed and prepared using the high temperature solid-state reaction method. The crystal structure of $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ was analyzed as a representative compound. The value of bond valence sum (BVS) and the Mulliken bonding population of the $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ have been calculated and analyzed based on the crystal structure data, and it can be found that the bonding strength of $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ is weaker, but the covalent character is stronger than these of the iso-structure $\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$.

The $5d$ (2D) barycenter shift ε_c , phenomenological parameter $10D_q$, splitting of E_g , barycenter of E_g , spectroscopic red-shift $D(A)$, and Stokes shift E_s of $^2A_{1g}$ of $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ and $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ have been obtained and analyzed. For the $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ phosphors, the spectroscopic red-shift $D(A)$ increased with the radius of RE^{3+} ion obviously due to the Jahn-Teller coupling effect. The larger Nephelauxetic effect of Ce^{3+} in $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ have led to a smaller $D(A)$ than that of $\text{RE}_2\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$). However, the $D(A)$ of $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ is closer to the $\text{RE}_2\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ due to the smaller covalent character of Ce-O bond. The weaker bonding between $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ -O of $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ and $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ leads to a smaller active energy barriers ΔE_a and their thermal quenching effect are more serious than that of REAG:Ce. The quantum yields (QY) of $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ are in the range of 40-50%, and the QY of $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ is below 20%, both of which are smaller than that of home-made YAG:Ce(about 58%).

In conclusion, the novel garnet blue, green and yellow phosphors Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:Ce (RE=Lu,Y,Gd) and CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:Ce have been obtained. However, the spectral performance of these phosphors are not enough for application. It is necessary to improve the luminescent properties by further adjusting the structure and component and optimizing the preparation method.

Keywords: Ce³⁺-doped garnet phosphors, White light emitting diodes, Structural tuning of spectral properties.

目 录

致 谢	I
摘 要	II
Abstract	III
目 录	I
第一章 引言	1
1.1 白光 LED 及白光 LED 用荧光粉的研究进展	1
1.2 Ce^{3+} 掺杂石榴石荧光粉概述	6
1.2.1 石榴石的结构与组成	6
1.2.2 Ce^{3+} 掺杂石榴石荧光粉的发光性能	7
1.2.2.1 YAG:Ce 系列荧光粉	7
1.2.2.2 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_3\text{:Ce}$ 绿色荧光粉	8
1.2.2.3 $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si,Ge})_3\text{O}_{12}\text{:Ce}$ 红色荧光粉	10
1.3 本文的研究目的, 意义及主要内容	12
第二章 理论基础	13
2.1 发光材料	13
2.1.1 发光材料的概念	13
2.1.2 发光材料的分类	13
2.2 类质同象的概念及其在荧光粉设计中的应用	14
2.2.1 类质同象概念	14
2.2.2 类质同象在荧光粉设计中的应用	15
2.3 Ce^{3+} 掺杂发光材料的发光理论与影响因素	16
2.3.1 晶场理论	16
2.3.2 Jahn-Teller 效应	20
2.3.3 电子云扩大效应及相关概念	20
2.3.3.1 电子云扩大效应	20
2.3.3.2 电负性	21

2.3.3.3 离子晶体的键价理论·····	23
2.3.3.4 布居分析·····	23
2.3.3.5 5d 态能级重心红移值 ε_c 的计算·····	24
2.4 发光机制·····	24
2.4.1 晶格弛豫·····	24
2.4.1.1 晶格弛豫与斯托克斯位移·····	25
2.4.1.2 晶格弛豫与光谱展宽·····	26
2.4.1.3 晶格弛豫与热猝灭效应·····	28
2.4.2 浓度猝灭效应·····	28
2.5 CIE 的 XYZ 表色系统·····	30
第三章 实验条件与方法 ·····	32
3.1 试剂及仪器·····	32
3.1.1 实验试剂·····	32
3.1.2 样品的合成设备及测试仪器·····	32
3.1.2.1 样品的合成设备·····	32
3.1.2.2 测试仪器及分析软件·····	32
3.2 实验方法·····	33
3.2.1 荧光粉的合成·····	33
3.2.2 物相表征·····	34
3.2.3 激发光谱和发射光谱测试·····	34
3.2.4 变温发射谱·····	34
3.2.5 量子产率·····	34
3.2.6 晶体结构数据收集与解析·····	35
3.2.7 Mulliken 布居分析·····	36
第四章 结果与讨论 ·····	37
4.1 含锆铝酸盐石榴石的设计·····	37
4.2 Ca ₂ GdZr ₂ (AlO ₄) ₃ 晶体结构表征·····	38
4.3 Ca ₂ GdZr ₂ (AlO ₄) ₃ :Ce 的化学键特性·····	46

4.4. $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 的光谱特性	47
4.4.1 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 中 Ce^{3+} 离子 $5d$ 电子的能级分裂情况	47
4.4.2 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 中 Ce^{3+} 离子浓度的优化	49
4.5 含锆铝酸盐石榴石荧光粉结构调制光谱特性	51
4.6 含锆铝酸盐石榴石荧光粉的热猝灭特性及量子产率	55
第五章 总结与展望	59
参考文献	61
作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果	68

第一章 引言

1.1 白光 LED 及白光 LED 用荧光粉的研究进展

20 世纪 90 年代随着宽禁带半导体材料 GaN 在蓝宝石基板上外延生长技术上的突破及产业化,可覆盖深紫外-可见光-中红外光谱的 GaN 基混晶半导体发光材料(见图 1.1)得到了极大的发展^[1]。其中,蓝光 LED 的发明具有重要的价值,因为蓝光 LED 的出现使应用意义上的三基色 LED 显示及白光 LED 照明成为可能^[2-9]。

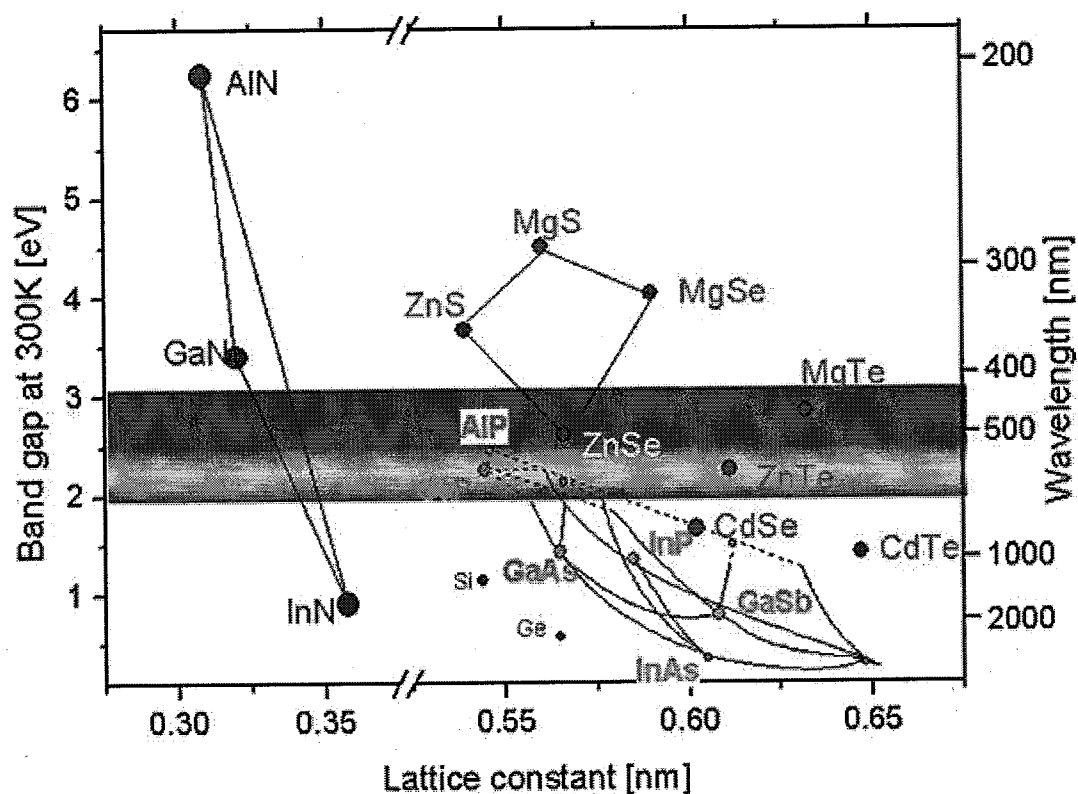


图 1.1 半导体发光材料的发射波长范围

白光 LED 是一种新型的固体光源,具有高效节能、绿色环保和超长寿命等优点,被称为继白炽灯、荧光灯和高压气体放电灯后的第四代照明光源^[9, 10]。此外,因具有色彩还原性好、功耗低、长寿命等优势,白光 LED 已取代 CCFL(冷阴极荧光管)成为液晶显示的主要背光源^[11, 12]。

根据发光学和色度学原理,白光 LED 可由多色 LED 组合或 LED+光转换材料来实现^[9, 13],如图 1.2 所示。将两个光色互补的 LED 或三个以上光色不同的

LED 集成为一个发白光的模块获取白光的方法简单易行，发光亮度高，但存在驱动电路复杂，成本较高，个别单色 LED 劣化将导致光色不纯或不均匀等缺点^[14]。利用 LED 激发荧光粉发光(LED+光转换材料)获得白光通常采用三种方式：(1) 蓝光 LED 芯片和可被蓝光有效激发的黄色荧光粉组合获得白光。(2) 蓝光 LED 芯片和可被蓝光有效激发的绿色及红色荧光粉组合得到白光。(3) 紫外光 LED 芯片和可被紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色荧光粉组合获得白光。LED+光转换材料组合的工艺方案因具有电路设计和控制简便，成本低，且可通过改变荧光粉的发射波长来调节白光 LED 的显色指数，色温等优点，已成为利用 LED 产生白光的主流方式。这其中，紫外光激发荧光粉产生白光的方式由于紫外光 LED 芯片的发光效率较低，封装得到的白光 LED 由于紫外光的泄露而造成的封装材料的老化及安全问题还没有得到解决，距大规模应用还有一定距离。蓝光 LED 芯片加黄色荧光粉 YAG:Ce 是最为经典的组合，目前已实现产业化。

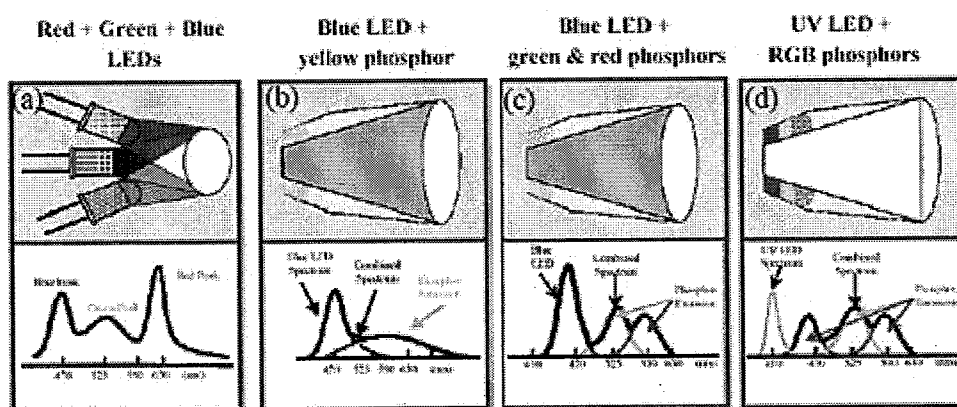


图 1.2 白光 LED 的四种实现方式

表 1.1-1.3 给出了目前已获得的可被蓝光激发的铝酸盐、硅酸盐氮化物及氮氧化物等黄色、红色和绿色荧光粉的主要特性。

表 1.1 可被蓝光激发的黄色荧光粉的主要特性

发光颜色	种类名称	组成	特性
黄色	Ce ³⁺ 激活的稀土石榴石系列 ^[15-18]	(Y,Gd) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Ce; YAG:Ce, M(M=Pr ³⁺ , Eu ³⁺)	能被 405-510 nm 蓝光有效激发, 发射高效的绿-黄可见光, 物理化学性能很稳定。YAG:Ce, M 中 Pr ³⁺ , Eu ³⁺ 的加入, 可增强红光发射, 但会使荧光粉的发光效率大幅度下降, 应用价值不大。
	Eu ²⁺ 激活的硅酸盐荧光粉 ^[19]	M ₃ SiO ₅ :Eu, M ₂ SiO ₄ :Eu (M=Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺)	在 250-550 nm 内均可被有效激发, 蓝光激发下可发射出黄光, 但发光效率与铝酸盐石榴石荧光粉有较大差距, 且硅酸盐的热稳定性和耐潮湿性能差, 如 Sr ₂ SiO ₄ :Eu 在 150 °C 时, 亮度比室温下降了 62%, 因而实际应用不多。
	氮化物及氮氧化物荧光粉 ^[20, 21]	CaSi _{12-m-n} Al _{m+n} N _{16-n} :Eu ²⁺ ; CaAlSiN ₃ :Ce 等	可被紫外及蓝光激发, 发射峰值波长在 580 nm 附近。耐温特性和化学稳定性均优于铝酸盐黄粉, 但蓝光激发时的整体光效与铝酸盐黄粉相比仍有不少差距, 且制备时需高温高压, 目前无法代替铝酸盐黄粉。

表 1.2 可被蓝光激发的红色荧光粉的主要特性

发光颜色	种类名称	组成	特性
红色	硫化物及硫氧化物 [22-24]	$Y_2O_3:Eu^{3+}; Ca_{1-x}Sr_xS:Eu^{2+}$	$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 为彩电用红粉, 激发波长在紫外区域; $Ca_{1-x}Sr_xS:Eu^{2+}$ 可被 UV-520 nm 光激发, 发射高效的红光; 这两种荧光粉都存在化学稳定性差、性能衰减严重的缺点, 不适用在 LED 上。
	氧化物系列 ^[25-27]	$3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$; $6MgO \cdot As_2O_5:Mn^{4+}$; $LiEu_{1-x}Y_x(WO_4)_{0.5}(MoO_4)_{1.5}$; $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8:Eu^{3+}$ 等	$3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$ 中 GeO_2 较为贵重, 制造成本高, 而 $6Mg \cdot As_2O_5:Mn^{4+}$ 则含有有毒的 As; 钼酸盐和钨酸盐荧光粉在近紫外和蓝光区域都可被激发, 但激发峰过于狭窄, 应用于白光 LED 时, 无法适应 LED 芯片发射波长随温度和时间变化, 从而导致发光效率下降。
	氟化物系列 ^[28, 29]	$K_2TiF_6:Mn^{4+}; K_2SiF_6:Mn^{4+}$	发光效率高, 是一种有前景的红色荧光粉。
	硅酸盐石榴石 ^[30]	$Lu_2CaMg_2(Si, Ge)_3O_{12}:Ce^{3+}$	在 470 nm 蓝光激发下宽带发射 605 nm 红光。
	氮化物系列 ^[31, 32]	$M_2Si_3N_8:Eu^{2+}$ 和 $MAISiN_3:Eu^{2+} (M=Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zr^{2+})$	有较宽的蓝光激发范围 (440-480 nm), 可实现纯正的红光发射, 且具有优良的稳定性, 是目前普遍使用且最具发展前景的红粉, 但合成时需要高温高压并绝氧, 制造成本高。

表 1.3 可被蓝光激发的绿色荧光粉的主要特性

发光颜色	种类名称	组成	特性
绿色	Eu^{2+} 激活的硅酸盐荧光粉 ^[33, 34]	$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu};$ $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_5$	光效低, 未被实际应用到白光 LED 中。
	Eu^{2+} 激活的硫化物 ^[35, 36]	$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$	蓝光激发下发出峰值波长在 500-553 nm 范围内可调的绿色光, 但稳定性差。
	Ce^{3+} 激活的氧化物荧光粉 ^[37-39]	$\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce};$ $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_2(\text{Al}, \text{GaO}_4)_3:\text{Ce}$	蓝光激发下 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 发射波长为 515 nm 的绿色光, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 发射主峰在 505 nm, 但这两种绿色荧光粉光效低且所含的 Sc^{3+} 价格高昂, 不利于推广应用。由 YAG:Ce 系列通过组分调整也可获得发射波长在 510 nm 左右的白光 LED 用绿粉。
	氮氧化物系列 ^[40, 41]	$\text{MSi}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}(\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+});$ $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+};$ $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_{21}\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$	氮氧化物系列荧光粉是最近开发的最具发展前景的白光 LED 用荧光粉。 $\text{BaSi}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}$ 在 440 nm 光激发下发射峰值约为 500 nm 的绿色光, $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$ 的激发光谱范围处在 250-500 nm, 在蓝光激发下, 可发射出波长约为 530 nm 左右的绿光。 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_{21}\text{N}_{21}:\text{Eu}$ 在 460 nm 蓝光激发下发射 515-525 nm 的绿光。

综合表 1.1-1.3 所列荧光粉的物理化学特性，特别是考虑蓝光激发时的荧光粉的发光效率、热猝灭特性后，掺 Ce³⁺ 铝酸盐石榴石系列荧光粉依然是与蓝光 LED 组合的首选荧光粉。掺 Ce³⁺ 铝酸盐石榴石系列荧光粉优良的性能得益于该系列基质为 Ce³⁺ 离子提供了合适的晶场环境。此外，Ce³⁺ 掺杂的石榴石荧光粉还可用作绿色及红色荧光粉，如 Ca₃Sc₂(SiO₄)₃:Ce（绿粉）^[39]，Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂:Ce(红粉)^[30]。因此，有必要对石榴石结构的荧光粉开展较为深入系统的研究，为该类荧光粉的性能改进及开发新型石榴石荧光粉提供一些思路。

1.2 Ce³⁺掺杂石榴石荧光粉概述

1.2.1 石榴石的结构与组成^[42]

石榴石原来指的是一系列天然硅酸盐矿石，因其结晶外形很像石榴子，因此称为石榴石。石榴石的通式为 L₃D₂A₃O₁₂，属于立方晶系，空间群为 $Ia\bar{3}d$ ，每个晶胞含 8 个 L₃D₂A₃O₁₂。石榴石的结构如图 1.3 所示，图中四面体位置由 A 占据，八面体为 D 占据，每个 AO₄ 四面体的四个角顶都和 DO₆ 八面体角顶相连，形成一个三维骨架，而 L 处在由立方体畸变而成的十二面体的空隙中，其配位数为 8。

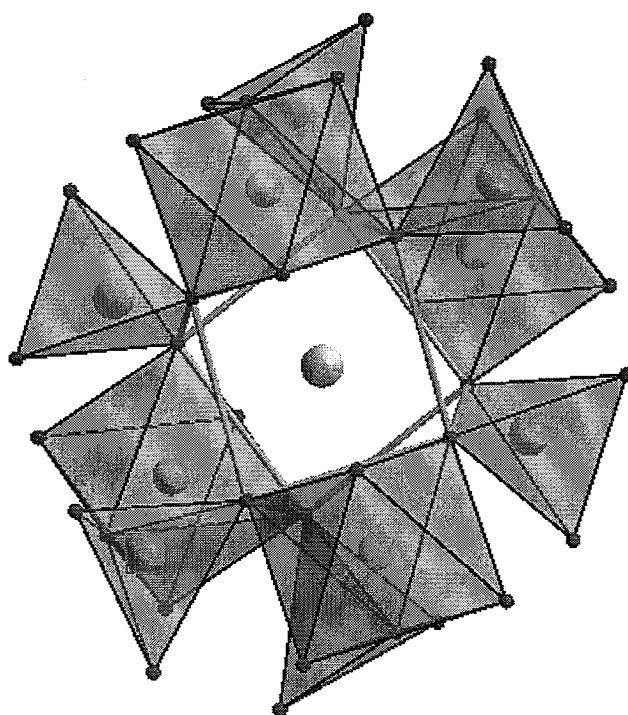


图 1.3 石榴石结构示意图

石榴石与其它的晶体一样，存在着类质同象替换现象，这使石榴石形成了一个庞大的家族。表 1.4 列出了一些常见的石榴石晶体^[43-48]。

表 1.4 常见石榴石晶体

	L	D	A	O
天然石榴石	Ca ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
	Ca ₃	Cr ₂	Si ₃	O ₁₂
	Ca ₃	Fe ₂	Si ₃	O ₁₂
	Mg ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
	Fe ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
	Mn ₃	Al ₂	Si ₃	O ₁₂
合成石榴石	Y ₃	Al ₂	Al ₃	O ₁₂
	Y ₃	Fe ₂	Fe ₃	O ₁₂
	Gd ₃	Ga ₂	Ga ₃	O ₁₂
混合取代	MnGd ₂	MgMn	Ge ₃	O ₁₂
	Ca ₃	ZrMg	Ge ₃	O ₁₂
	Gd ₃	Ni ₂	Ge ₂ Ga	O ₁₂
	NaCa ₂	Mg ₂	V ₃	O ₁₂
	NaCa ₂	Sb ₂	Fe ₃	O ₁₂

1.2.2 Ce³⁺掺杂石榴石荧光粉的发光性能

1.2.2.1 YAG:Ce 系列荧光粉^[17, 18, 49-51]

YAG 为 Y₃Al₂(AlO₄)₃ 的简写，可看作是 L₃D₂(AO₄)₃ 中，Y³⁺占据 L 位置，Al³⁺分别占据 D 和 A 位置形成的铝酸盐石榴石晶体。Ce³⁺激活的 YAG 石榴石荧光粉，因其激发光谱与 InGaN 蓝光芯片发光光谱匹配，发射光谱覆盖了绿、黄、橙黄光光谱范围（如图 1.4 所示），且发光效率高，性能稳定，是目前制造白光 LED 普遍选用的荧光粉。但由于该荧光粉发光中心 Ce³⁺在红光部分的发射严重短缺，使得由其制成的白光 LED 产品存在显色性较差，色温高等问题。当用这种 LED 作为照明光源时，在视觉感觉上十分阴冷，不适于室内使用。此外，这样的 LED 用作液晶显示背光源时，也存在显示色域窄、色彩还原性差的问题。因此，人们从 YAG:Ce 材料本身出发，通过组分调整的方法来改善其发射特征，如用 Tb³⁺和 Gd³⁺部分取代 Y³⁺或者增加 Ce³⁺掺杂浓度的方法使 YAG:Ce 发射波长产生红移，以满足平均显色指数大于 80 的白光 LED 器件制作需要，当然，这种调整会导致发光效率的略微降低。此外，在 Y³⁺位置引入少量 Pr³⁺和 Sm³⁺离子或将 Si-N 引入基质部分替换[AlO₄]⁵⁻中的 Al-O，也能增强发射光谱中红光的发射，

这对提高白光 LED 器件的显色性有一定帮助,但会导致的发光效率大幅度下降,从而使得掺杂后的荧光粉实际应用价值不大。

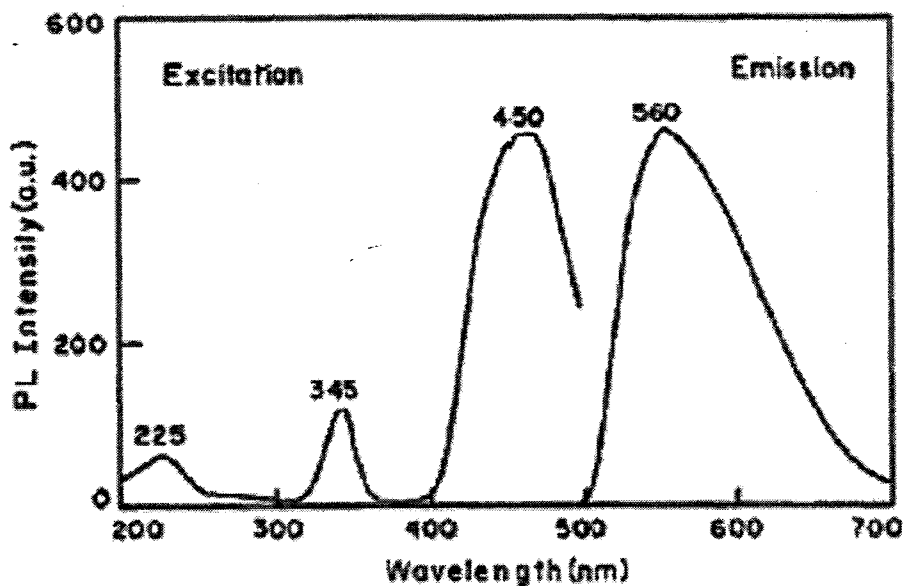
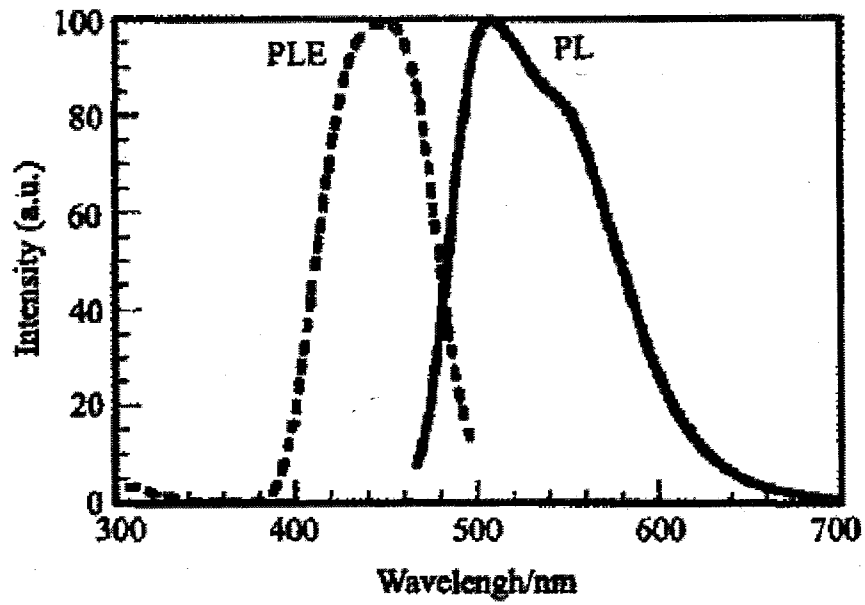
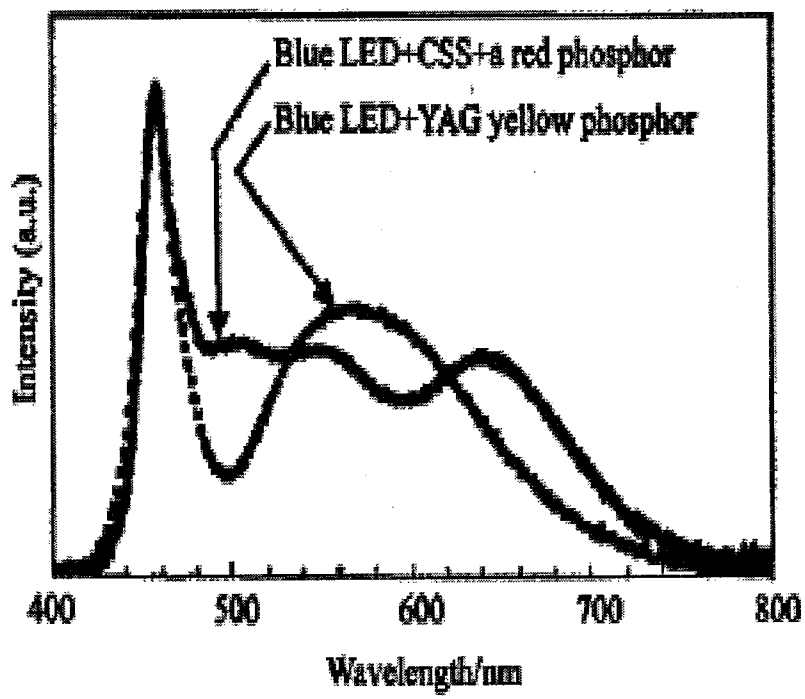


图 1.4 YAG:Ce 荧光粉的激发及发射谱

1.2.2.2 Ca₃Sc₂(SiO₄)₃:Ce 绿色荧光粉^[38, 39]

将石榴石中的 L 位置用 Ca²⁺取代, D 位置用 Sc³⁺取代, A 位置用 Si⁴⁺取代,即可得到 Ca₃Sc₂(SiO₄)₃ 硅酸盐石榴石。Ce³⁺激活的 Ca₃Sc₂(SiO₄)₃ 是一种新型 LED 用绿色荧光粉,由日本三菱化学首先开发出来。如图 1.5 所示,该荧光粉的激发光谱为 400-500 nm 的宽峰,发射光谱有两个峰,其中主峰位于 505 nm,肩峰位于 545 nm。当采用该绿色荧光粉与红色荧光粉 (CaAlSiN₃:Eu²⁺) 配合制作白光 LED 时,其显色指数可达 92 (图 1.6)。

Ca₃Sc₂(SiO₄)₃ 是电中性的,但当 Ce³⁺取代 Ca²⁺进入晶格时,会产生电荷不平衡。研究表明,将 Mg²⁺作为电荷补偿离子,即用 Mg²⁺部分取代 Sc³⁺,可使 Ca₃Sc₂(SiO₄)₃:Ce³⁺的发射光谱红移并提高发光效率。除了碱土金属 Mg²⁺外,碱金属 Li⁺, Na⁺也可作为补偿离子,在每摩尔荧光粉分子中含有 0.03 mol 的 Li⁺或 0.01 mol 的 Na⁺时,荧光粉的发光强度最大。

图 1.5 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_3:\text{Ce}$ 的激发和发射谱图 1.6 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 与 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 复合后白光 LED 的发射谱

1.2.2.3 Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂:Ce 红色荧光粉^[30]

Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂:Ce 红色荧光粉是由 Setlur 等合成的。Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂ 可看成 Lu³⁺, Ca²⁺ 占据 L₃D₂A₃O₁₂ 的 L 位置, Mg²⁺ 占据 D 位置, Si, Ge 占据四面体 A 位置而形成的石榴石型晶体。

如图 1.7 所示, Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂:Ce 荧光粉在 470 nm 蓝光激发下发射峰值为 605 nm 的宽带红光。该荧光粉具有较高的发光效率, 与蓝光芯片直接组合后得到的白光 LED 的光效与同等条件下用商品黄粉制备的 LED 的光效接近, 但对色温的改善十分明显 (图 1.8)。

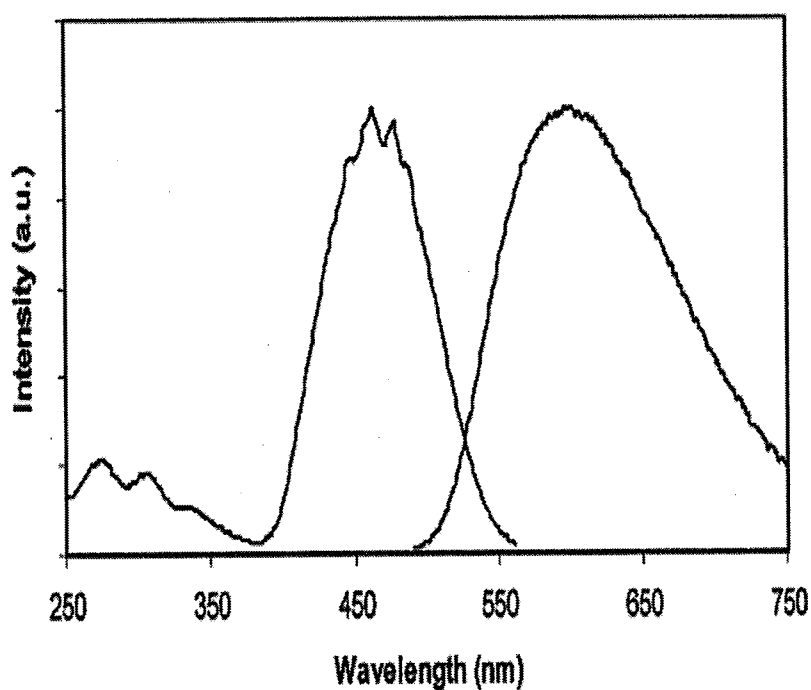


图 1.7 (Lu_{0.94}Ce_{0.06})₂CaMg₂Si_{2.2}Ge_{0.8}O₁₂ 荧光粉的激发谱和发射谱

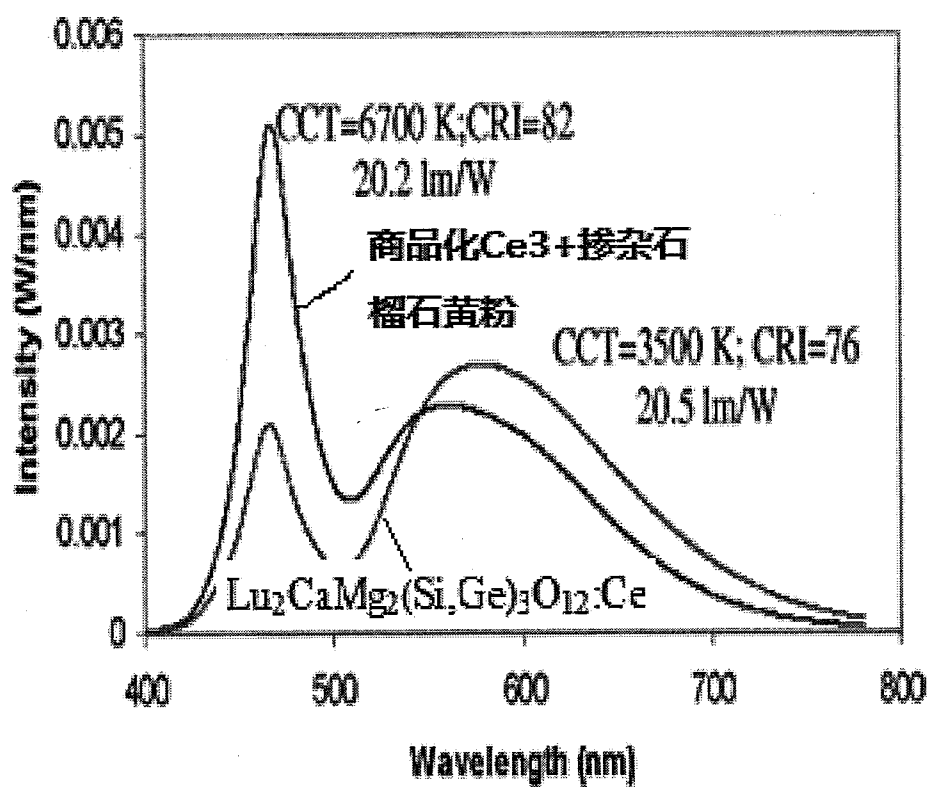


图 1.8 商业黄粉及 $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si,Ge})_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的白光 LED 的发射谱

1.3 本文的研究目的, 意义及主要内容

如 1.2.2.1 节所述, 由蓝光 LED 芯片加 YAG:Ce 黄色荧光粉这种方式获得的白光应用于照明及显示领域时显色性及色彩还原效果都不是很好。因此, 对 YAG:Ce 黄色荧光粉进行改性、研发高效的红色和绿色荧光粉已成为白光 LED 技术发展和应用的重要内容之一。本工作拟以 Ce³⁺掺杂的石榴石系列荧光粉为基础, 研发新型白光 LED 用荧光粉, 并深入分析其结构与性能的关系。具体的研究内容如下:

- (1) 以 YAG:Ce 等石榴石荧光粉为结构模版, 根据类质同象替代规则, 设计并合成出一系列新型白光 LED 用石榴石荧光粉。
- (2) 选择有代表性的新型石榴石晶体进行结构解析, 以了解并确认晶体中各离子的占位情况。
- (3) 利用所得到的晶体结构数据, 评估晶体中对 Ce³⁺光谱性质有影响的各种键的强度及键性。
- (4) 对所获得的荧光粉中 Ce³⁺掺杂浓度进行优化, 并对荧光浓度猝灭的原因进行分析。
- (5) 分析并讨论荧光粉中相关格位上离子变化对 Ce³⁺离子 5d 态能级重心红移值 ϵ_c 、晶场分裂能 $10Dq$ 、 E_g 能级的分裂值、 E_g 能级重心、光谱红移值 $D(A)$ 以及斯托克斯位移值 E_s 等光谱参数的影响。
- (6) 测试并分析所获新型石榴石荧光粉的荧光热猝灭特性及量子产率。

第二章 理论基础

2.1 发光材料^[13, 52]

2.1.1 发光材料的概念

光辐射分为平衡辐射和非平衡辐射两大类，即热辐射和发光。任何具有一定温度的物体必定具有与此温度下处于热平衡状态的辐射，而非平衡辐射（发光）是指物体在某种外界作用的激发下偏离原来的平衡态后再回复到平衡态的过程中，其多余的能量以光的形式释放出来的辐射。发光材料即是一种能够把从外界吸收的各种形式的能量转换为非平衡光辐射的功能材料。

2.1.2 发光材料的分类

发光材料根据发光中心的不同，还可以分为两大类。

1) 具有分立发光中心的发光材料。这类材料的发光是由材料中原子、离子或分子的局域态之间的跃迁产生的。属于这类发光中心的主要有以下几类：① ns^2 型发光中心。这类发光中心的基态为 ns^2 ，激发态为 ns^1np^1 。这类发光材料主要有 $KCl:Pb^{2+}$ 、 $KCl:Ti^+$ 等。②过渡族金属离子发光中心。过渡金属离子有未完全充满的 $3d$ 外层轨道，在晶场中 d 电子能级分裂成一系列晶场能级，电子在不同晶场能级间跃迁产生光的吸收与发射，由于晶场的作用较大，这类发光中心的发光和吸收谱不但强度较强而且谱线较宽。③稀土离子 $4f^n$ 发光中心。稀土离子具有未完全充满 $4f$ 层的电子。由于 $5s^25p^6$ 轨道对 $4f$ 轨道的屏蔽， $4f^n$ 组态电子能级类似于自由离子能级，而且受晶场的影响较小，不同电子能级的位形坐标位置基本相同因此跃迁谱线较窄。另一方面， $4f$ 电子组态内的跃迁是宇称禁戒的，只是由于奇晶场和晶格振动奇宇称模的作用才使跃迁成为可能，一般发光强度较弱。④稀土离子 $4f-5d$ 跃迁发光中心。 $4f-5d$ 跃迁是电偶极允许的，因此具有发光强度大的特点。此外， $5d$ 态受晶场影响大，它们的吸收和发射光谱基本上是带谱，且能级位置在不同基质中差别也很大。 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 等是其中非常重要的发光中心，在发光材料中有着广泛的应用。

2) 复合发光材料。该类发光材料的特点是，激发的电子进入导带，在基质中形成电子-空穴对，它们可能在晶体中运动，也可能被束缚在各个发光中心上，发光是由于电子与空穴的复合而产生的。这类发光材料主要有以下几种：①碱土金属卤化物半导体。如 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $BaCl_2$ 等。②碱土金属硫化物，如 CaS 、 SrS

等。③由 IIB 与 VIA 族元素形成的半导体, 如 ZnS, ZnO 等。④由 IIIA 与 VA 族元素形成的半导体, 如 GaP, GaAs 等, 这其中的 InGaN 即为现在白光 LED 中广泛应用的蓝光芯片。

2.2 类质同象的概念及其在荧光粉设计中的应用

2.2.1 类质同象概念^[53]

类质同象是指晶体中的某种质点(原子、离子或分子)被其它性质相似的质点所代替后, 仅引起晶体晶格参数及物理、化学性质的规律变化, 但不引起结构型式发生质变的现象。在类质同象混晶中, 如果替换质点与被替换质点可以任意比例互相取代, 则称为完全类质同象。若这种相互代替只局限在一个有限的范围内, 则称为不完全类质同象。根据相互取代质点的电价是否相同, 亦可分为等价的类质同象和异价的类质同象。

类质同象取代是一种很普遍的现象, 但这种取代的发生不是任意的, 即发生类质同象必须满足一定的条件:

1) 离子半径的大小是类质同象取代的容积条件。以 r_1 和 r_2 分别代表较大和较小离子的半径, 则一般认为: 当 $(r_1-r_2)/r_2$ 小于 10—15% 时, 易形成完全类质同相; 当 $(r_1-r_2)/r_2$ 在 10% 到 20—25% 的范围时, 在高温时可形成完全的类质同相, 温度下降时会发生离溶; 当 $(r_1-r_2)/r_2$ 大于 25—40% 时, 一般就难于形成类质同象了。在元素周期表中, 一般右下方高价阳离子的半径与左上方的低价阳离子的半径相近, 因此, 对于异价类质同象取代则遵循表 2.1 所示的对角线法则。

2) 类质同象取代不能改变晶体的键性。离子或原子结合时的键性与它们的最外层电子的构型有关, 惰性气体型离子一般以离子键结合, 而铜型离子化合物则以共价键结合为主。因此, 离子类型不同类质同象取代也不易发生。如 Ca^{2+} 和 Hg^{2+} 虽然半径相近, 但却不能相互取代。而 Si^{4+} 与 Al^{3+} 半径相差较大, 但由于键性相同, 它们之间的类质同象取代十分广泛。

3) 取代与被取代的离子电价总和必须保持不变。对于离子化合物来说, 离子电价的不平衡将会使晶体结构发生破坏。这一点对于异价类质同象来说具有特别重要的意义, 即异价类质同象需考虑电价补偿:

①具有较高电价的阳离子和具有较低电价的阳离子同时代替中间电价的阳离子。例如, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8$ 中的 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ 的相互替代。

②较高电价阳离子与较低电价阳离子相互取代时,多余的正电荷或负电荷被较高价或较低价的阴离子代替时增加或减少的负电荷所补偿。如 Ce^{3+} 掺入 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 中时 $\text{Ce}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-$ 的替代。

表 2.1 异价类质同象代替的对角线法则(表中数据为离子有效半径,单位为 nm; 括号中的数字表示配位数)^[53]

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 0.076(6) 0.092(8)						
Na 0.102(6) 0.118(8)	Mg 0.072(6) 0.089(8)	Al 0.039(4) 0.054(6)				
K 0.138(6) 0.151(8)	Ca 0.100(6) 0.112(8)	Sc 0.075(6) 0.087(8)	Ti 0.061(6) 0.074(8)			
Rb 0.152(6) 0.161(8)	Sr 0.118(6) 0.126(8)	Y 0.090(6) 0.102(8)	Zr 0.072(6) 0.084(8)	Nb 0.064(6) 0.074(8)	Mo 0.059(6) 0.073(7)	
Cs 0.167(6) 0.174(8)	Ba 0.135(6) 0.142(8)	TR 0.085-0.103(6) 0.098-0.116(8)	Hf 0.071(6) 0.083(8)	Ta 0.064(6) 0.074(8)	W 0.060(6)	Re 0.053(6)

2.2.2 类质同象在荧光粉设计中的应用

类质同象取代引起的晶体物理及化学性质规律性的变化对荧光粉的设计与改性有着重要的意义。 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 及一些过渡金属离子激活的荧光粉的激发和发射特性受基质的组成结构影响较大,利用晶体中广泛存在类质同象现象,对已有的性能优良的荧光粉进行改性是获得高性能荧光粉的一种重要方法。例如,有研稀土新材料股份有限公司采用二价金属离子部分取代 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 中的 Al^{3+} 或 Y^{3+} ,同时通过 F 部分取代 O^{2-} 来补偿二价金属不等价取代引起的电荷不平衡,这种类质同象取代增强了荧光粉对蓝光激发光的吸收,并提高了材料结构和发光性能的稳定性^[54]。Won 等首先开发出了高效黄色荧光粉 $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5:\text{Ce}$,随后利用类质同象替换的方法($\text{La}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{F}^-$)获得了 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}$ 绿色荧光粉^[55,56]。

2.3 Ce³⁺掺杂发光材料的发光理论与影响因素

2.3.1 晶场理论^[57-63]

Ce³⁺离子作为发光材料的激活中心，其光的吸收和发射是由其5d组态能级与4f组态能级间跃迁产生的。由于5s²5p⁶轨道对4f轨道的屏蔽，4f电子能级受晶场环境影响不大，其能级分裂情况与自由离子状态类似。对于5d电子，在自由离子状态下，由于自旋-轨道耦合作用，5d电子能级分裂为²D_{5/2}和²D_{3/2}两个能级。自由离子状态下Ce³⁺的5d电子的能级重心位置为51230 cm⁻¹，能量较低的²D_{3/2}能级位置比5d电子的能级重心位置低1890 cm⁻¹。Ce³⁺离子处于晶体中时，由于5d电子在5s²5p⁶轨道之外，受周围晶场环境影响大，晶场势能与电子间库仑作用能已可相比拟，也大于自旋-轨道耦合能。因此，一般要先考虑晶体场效应，最后才考虑自旋-轨道耦合作用^[52, 63]。

晶场理论是在静电模型的基础上利用量子力学和群论研究晶体中稀土和过渡金属离子等分立中心能级的理论。晶场理论将中心离子和配位体的相互作用看作与离子晶体中正负离子类似的静电作用，中心离子的d轨道受到配位体负电荷的静电微扰作用，使原来简并的d轨道发生分裂。

d轨道的角动量子数 $l=2$ ，它的磁量子数 $m=2, 1, 0, -1, -2$ 。在球形场近似下，这五个d轨道是简并的。根据d轨道的角度分布情况，可把它们分成两组，一组是轨道在直角坐标轴之间伸展的 d_{xy} ， d_{yz} 与 d_{xz} ，这一组标记为 T_{2g} （ T 表示三重简并，下标2表示波函数绕与直角坐标轴斜交的轴旋转时符号不变，下标g表示波函数反演时符号不变）。另一组是轨道沿着直角坐标轴伸展的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ ，这一组标记为 E_g ，这里 E 表示两重简并。

晶体中离子d电子的五个简并能级受到配位体负电荷的排斥重心被提高，而非球状对称配位体产生的静电场则使d轨道简并度部分或全部解除。如图2.1所示，在八面体中，六个配位体沿x、y、z三个坐标轴接近中心离子， E_g 两个轨道由于正指向配体，受到配位体的静电排斥作用较大，能量升高，而 T_{2g} 的三个轨道避开了配体，指向配体之间，因而受到配体的排斥作用较小，能量较低。也就是说，在八面体中，由于配位体静电场的作用，原来处于简并状态的5个d轨道分裂为能量较高的 E_g 轨道及能量较低的 T_{2g} 轨道。 T_{2g} 与 E_g 轨道能级差称为晶体场分裂能，标记为 $10Dq$ ， T_{2g} 及 E_g 轨道的相对能量可由重心守恒原理求出，即相对于5d能级重心，

$$E(T_{2g}) = -4Dq \quad (2.1)$$

$$E(E_g) = 6Dq \quad (2.2)$$

在四面体中，四个配位体占据立方体中相互错开的四个顶点位置，中心离子的 E_g 轨道指向立方体的面心，距配体较远，受到的排斥力较小，能量降低，而 T_{2g} 轨道指向立方体 4 个平行棱边的中点，与配体更加接近，受到的静电排斥作用更大，轨道能量升高。因此，四面体中， d 轨道的能级分裂次序恰好与八面体的相反，即 T_{2g} 轨道能量高于 E_g 轨道的能量。在立方体配位中，配位体位于立方体的八个顶点上， E_g 与 T_{2g} 轨道组的相对能量与其在四面体配位中的类似。图 2.2 为八面体、四面体及立方体配位场中 d 轨道的分裂情况示意图。在不同配位场中 Dq 的相对大小为：

$$Dq(\text{octahedral}) = -9/4 Dq(\text{tetrahedral}) = -9/8 Dq(\text{cubic}) \quad (2.3)$$

上述八面体，四面体及立方体配位体对应于立方构型，相应的晶场称为立方晶场。但当 M 离子占据的位置有微小的畸变时，其点群对称下降，在该点群晶场分量作用下， d 轨道能级会进一步分裂。此时， $5d$ 轨道分裂情况没有这么一目了然，相关轨道的标记分类更为复杂。我们知道，自由离子的本征函数恰好构成了三维转动群 R_3 群的不可约表示基函数，而这一基函数又是角动量算符的本征函数。因此，晶场理论中还可利用球对称群到激活离子点群这个群链的一系列不可约表示来标记晶场能级^[64]。图 2.3 给出了 32 种点群之间的群链关系。我们可以利用各个点群对称性间的相容和分解关系来选择相应的点群群链，从而对晶场能级进行分类和标记。

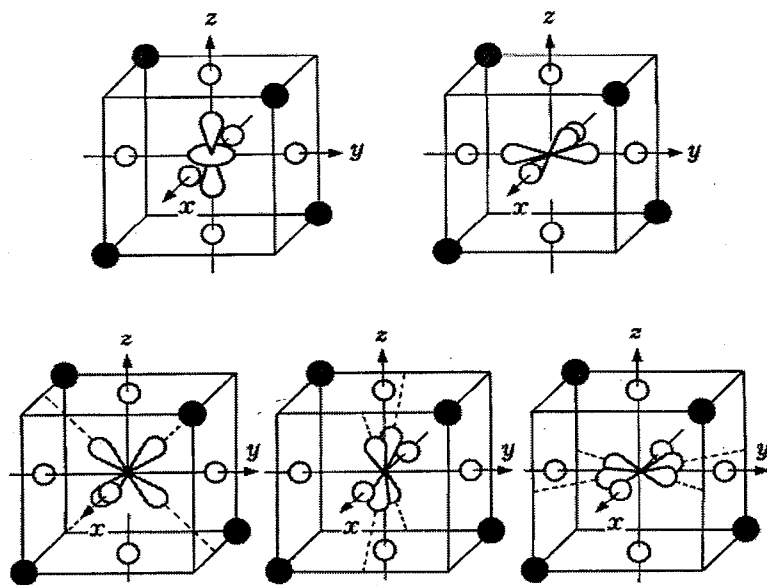


图 2.1 d 轨道与配体相对位置图

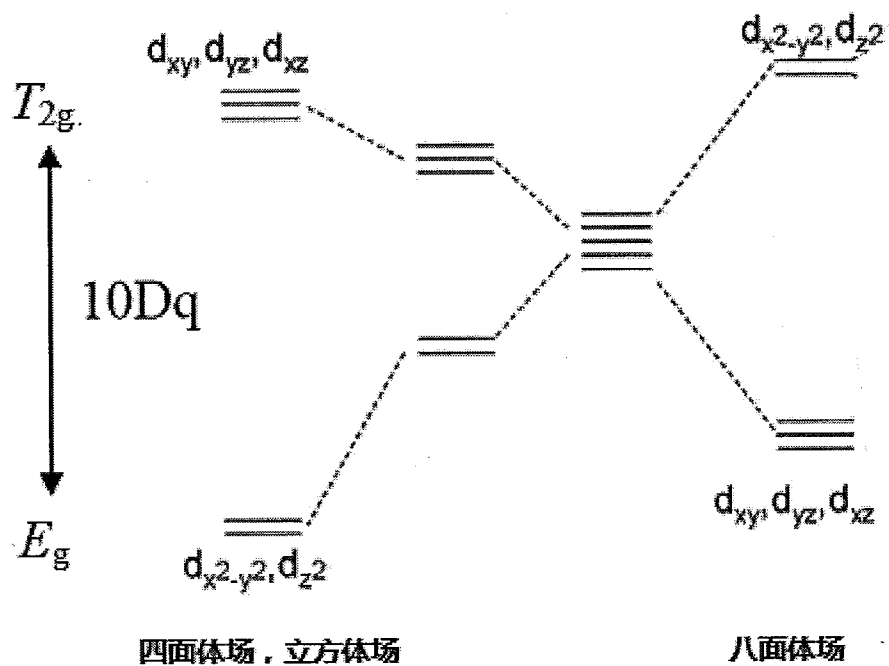


图 2.2 不同对称性及配位情况下 d^1 电子的能级分裂图

2.3.2 Jahn-Teller 效应^[59, 65]

Jahn-Teller 效应, 是指电子在简并轨道中的不对称占据导致分子的几何构型发生畸变, 从而降低分子的对称性和轨道的简并度, 使体系的能量进一步下降的效应。

用微扰理论可以证明, 如果分子与周围格点相互作用势能为 V , 则分子沿某一坐标发生畸变微小使体系的能量可对畸变 Q_i 作泰勒级数展开式, 保留 Q_i 的一次项则为:

$$E(Q_i) = E_0 + Q_i \int \phi_0 \frac{\partial V}{\partial Q_i} \phi_0 dr + \dots \quad (2.4)$$

畸变可以看作是通过简正振动发生的, 即式中坐标 Q_i 为简正坐标, 它具有简正振动的对称性。按照群论原理, 作用势能是一个物理量必须属于恒等表示 Γ_1 , 因此 $\partial V / \partial Q_i$ 必须属于不可约表示 $\Gamma_1 \otimes \Gamma_{Q_i} = \Gamma_{Q_i}$, 为使式中的第二项中的积分也是一个物理量也必须属于恒等表示 Γ_1 , 它不为零表示波函数 ϕ_0 对自身的直积 $\Gamma_{\phi_0} \otimes \Gamma_{\phi_0}$ 应包含 Q_i 的不可约表示, 因为只有这样才能有 $\Gamma_{Q_i} \otimes \Gamma_{Q_i} = \Gamma_1$ 。分子可沿这种振动模式形变并降低能量, 这种畸变结果将破坏形变前体系的对称性及其状态的简并度。例如在 O_h 群中, 设 $\phi_0 \in E_g$, 则 E_g 自身的直积 $E_g \times E_g = A_{1g} + E_g$; 其中 A_{1g} 属全对称类, E_g 则为 Q_i 的对称类。也就是说, 属于不可约表示 E_g 二重简并态 ϕ_0 将会沿 E_g 这种振动模式形变, 进而解除体系的简并度。

2.3.3 电子云扩大效应及相关概念

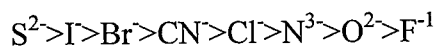
2.3.3.1 电子云扩大效应^[58, 66]

晶体中中心金属离子的 d 轨道和配位阴离子外层电子轨道部分重叠产生一定程度的电子共有, 中心金属离子的电子云比没有配位体的自由金属离子的电子云更为扩散而引起性质变化的效应, 称为电子云扩大效应。

中心金属离子的电子云扩大效应使金属离子中电子非定域性增加, 因此金属离子能级重心相对于自由离子状态降低, 即能级重心发生红移。

配位体与中心离子形成一定的共价键时, 其部分电子进入金属与配体形成的分子轨道, 配位阴离子的有效负电荷减小, 对 d 电子的排斥减弱, 晶场作用因而也会减弱。

电子云扩大效应可利用金属离子与配位离子的共价性来评估。例如，对于同一金属中心离子，在不同电负性的配位体作用下，电子云扩大效应大小变化顺序如下：



2.3.3.2 电负性^[67]

电负性是原子在化合物中对成键电子吸引能力的标度。元素的电负性越大，表示其原子在形成化学键时吸引成键电子的能力越强。电负性概念可用来判断化合物中化学键的类型。当化学键两端的元素的电负性相差很大时，所形成的键以离子性为主。对于共价键，共用电子对会偏移向电负性较强的原子而使键带有极性，两个元素电负性差越大，共价键的极性越强。表 2.4 为文献[68]给出的 Pauling 电负性及基于有效离子势的元素离子电负性标度表。

表 2.4 电负性标度表^[68]

period	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
II	Li (1)1.009	Be (2)1.273									B (3)1.714	C (4)2.380	N (5)2.939 (3)2.164	O (6)3.758 (3)2.164	F (7)4.368
III	Zp 0.98 Na (1)1.024	1.57 Mg (2)1.234									Al (3)1.513	Si (4)1.887	P (5)2.139 (3)1.642	S (6)2.659 (4)1.973	Cl (7)3.008 (5)2.274
IV	Zp 0.93 K (1)0.998	1.31 Ca (2)1.160	Sc (3)1.415	Ti (4)1.730 (3)1.499 (2)1.225	V (5)2.030 (4)1.795 (3)1.545 (2)1.267	Cr (6)2.475 (3)1.587 (2)1.322 (2)1.287	Mn (7)2.651 (4)1.912 (2)1.343 (2)1.263	Fe (3)1.651 (3)1.556 (2)1.390 (2)1.292	Co (3)1.693 (3)1.621 (2)1.377 (2)1.321	Ni (4)2.037 (3)1.695 (3)1.650 (2)1.367	Cu (2)1.372 (1)1.163	Zn (2)1.336	Ga (3)1.579	Ge (4)1.854 (2)1.314	As (5)2.139 (3)1.589
V	Zp 0.82 Rb (1)0.998	1.00 Sr (2)1.139	1.36 Y (3)1.340	1.54 Zr (4)1.610	1.63 Nb (5)1.862 (4)1.690 (3)1.501	1.66 Mo (6)2.101 (5)2.006 (4)1.808	1.55 Tc (7)2.384 (5)2.002 (4)1.773	1.83 Ru (3)2.099 (4)1.848 (3)1.576	1.88 Rh (5)2.167 (4)1.863 (3)1.622	1.91 Pd (4)1.876 (3)1.562 (2)1.346	Ag (2)1.333 (1)1.097	Cd (2)1.276	In (3)1.480	Sa (4)1.706 (2)1.181	Sb (5)1.971 (3)1.476
VI	Zp 0.82 Cs (1)0.998	0.95 Ba (2)1.126	1.22 La (3)1.327	1.33 Hf (4)1.706	1.60 Ta (5)1.925 (4)1.735	2.16 W (6)2.175 (5)1.991	1.90 Re (7)2.507 (6)2.317	2.20 Os (3)2.573 (6)2.362	2.28 Ir (5)2.183 (4)1.881	2.20 Pt (4)1.895 (2)1.432	Au (5)2.195 (3)1.550	Hg (2)1.326 (1)1.165	Tl (3)1.524 (1)1.050	Pb (4)1.746 (2)1.225	Bi (5)1.895 (3)1.399
	Zp 0.79 Fr (1)1.012	0.89 Ra (2)1.151	1.10 Ac (3)1.363	1.30 Ce (4)1.608 (3)1.348	1.50 Pr (5)1.646 (4)1.374	2.36 Nd (6)1.784 (5)1.382	1.90 Pm (7)2.507 (6)2.317	2.20 Sm (4)1.888 (3)1.410	2.20 Eu (5)2.183 (4)1.881	2.28 Gd (4)1.895 (2)1.432	Tb (5)2.195 (3)1.550	Dy (2)1.326 (1)1.113	Ho (3)1.524 (1)1.050	Er (4)1.746 (2)1.225	Tm (5)1.895 (3)1.399
	Zp 0.70	0.90		1.12 1.14			1.17	(2)1.181	(3)1.410	(3)1.386	(3)1.433	(3)1.438	(3)1.455	(2)1.231	1.27

χ_p : Pauling 电负性标度; χ_i : 基于有效离子势的离子电负性标度。

2.3.3.3 离子晶体的键价理论^[69, 70]

键价理论是以鲍林电价规则为基础, 将正离子或负离子所连接的各键的键价以键长为依据做不均匀分配的一种改进性理论。键价理论中的键价高低是键的强弱的量度, 键价越高, 其键长越短, 长键对应于低键价, 短键对应于高键价。

键价理论中, 原子的电价将分配在它所参与的各个键上, 使每个键均具有一定的键价 v , 并符合加和规则。布朗根据大量的离子键化合物的结构资料, 给出了键价与键长的关系

$$v = (r/r_0)^{-N}, \quad (2.5)$$

或

$$v = \exp\left(-\frac{r-r_0}{B}\right) \quad (2.6)$$

式中, v 为键价, r 为键长, r_0 , N , B 是根据大量已知结构资料拟合所得的与原子种类, 价态有关的常数。根据键价理论的加和规则, i 原子的原子价 V_i 等于 i 原子对近邻 j 原子键价 v_{ij} 的总和, 即

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (2.7)$$

由各种不同价态的阳离子与 O、F、Cl、Br、I、S、N、C 等元素所生产的键, 拟合出的 r_0 、 N 、 B 值见参考文献^[69, 70]。

2.3.3.4 布居分析^[71]

分析电子在各原子轨道上的布居, 对于了解分子中原子的成键情况有所帮助。

布居分析方法的种类很多, 其中被广泛采用的布居分析方法是 Mulliken 布居分析。Mulliken 布居是 Mulliken 提出的表示电荷在各组成原子之间分布情况的方法。Mulliken 指出, 成键原子 A 和 B 间的总重叠电荷 $n(A,B)$ 反映 A 和 B 原子间形成共价键的程度, 若 $n(A,B)$ 很大, 则 A 和 B 原子间有共价键存在, 若 $n(A,B)$ 很小, 则表示 A 和 B 原子间主要为离子键。

2.3.3.5 5d 态能级重心红移值 ε_c 的计算^[72-75]

P. Dorenbos 在对大量 Ce³⁺离子光谱分析总结的基础上, 利用基质中阳离子的平均电负性评估了电子云扩大效应对 5d 电子的影响, 并给出了 5d 电子重心红移值 ε_c 与基质阳离子平均电负性的关系:

$$\varepsilon_c = 1.79 \times 10^{13} \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_{sp}^i}{(R_i - 0.6\Delta R)^6} \quad (2.8)$$

$$\alpha_{sp} = 0.33 + \frac{4.8}{\chi_{av}^2} \quad (2.9)$$

$$\chi_{av} = \frac{\sum_i n_i z_i \chi_i}{\sum_i n_i z_i} \quad (2.10)$$

这里 R_i 是指未畸变晶格中 Ce³⁺与配体 O 的距离, N 为 Ce³⁺的阴离子配位数, ΔR 为被取代离子半径与 Ce³⁺离子半径的差值, χ_{av} 为所给基质的阳离子加权平均电负性, n_i 是电荷为 $+z_i$ 的 i 原子的数目, χ_i 是阳离子的 Pauling 电负性值。

2.4 发光机制

2.4.1 晶格弛豫^[63, 76, 77]

处于固体中的局域电子态与晶格原子存在着密切的相互作用, 由于这种相互作用, 局域态中的电子处于基态和激发态晶格的平衡位置将有所不同, 因此电子跃迁过程中将释放部分能量给晶格或者从晶格吸收部分能量, 也即发射或吸收声子, 这种现象称为晶格弛豫。

晶格弛豫现象可用位形坐标曲线 (configuration coordinate curves) 来描述。由于晶格弛豫, 电子跃迁前后, 晶格位形要发生一定的变化, 即初态和末态波函数中相同量子数的晶格振动波函数不正交。采用单声子模模型, 则初态 i 的势能可以表示成

$$E_i + \frac{1}{2} \langle \omega \rangle^2 Q^2 \quad (2.11)$$

终态 j 的相应势能为

$$E_j + \frac{1}{2} \langle \omega \rangle^2 (Q + \Delta_{ji})^2 \quad (2.12)$$

式中, $\langle \omega \rangle$ 是声子模频率, 其大小与晶格振动力常数有关, E_i 、 E_j 分别为初态和末态晶格处于平衡位形时电子的能量, Q 为晶格振动的位形坐标, Δ_{ji} 是两平衡位形之差。图 2.4 表示的即是上述电子和晶格的总能量作为晶格位形的函数绘制的位形坐标图, 图表明 i 和 j 的曲线分别代表电子处在 i 电子态和 j 电子态, 两条曲线的最低点代表晶格的平衡位形, 它们对应的 Q 不同就表示存在晶格弛豫。

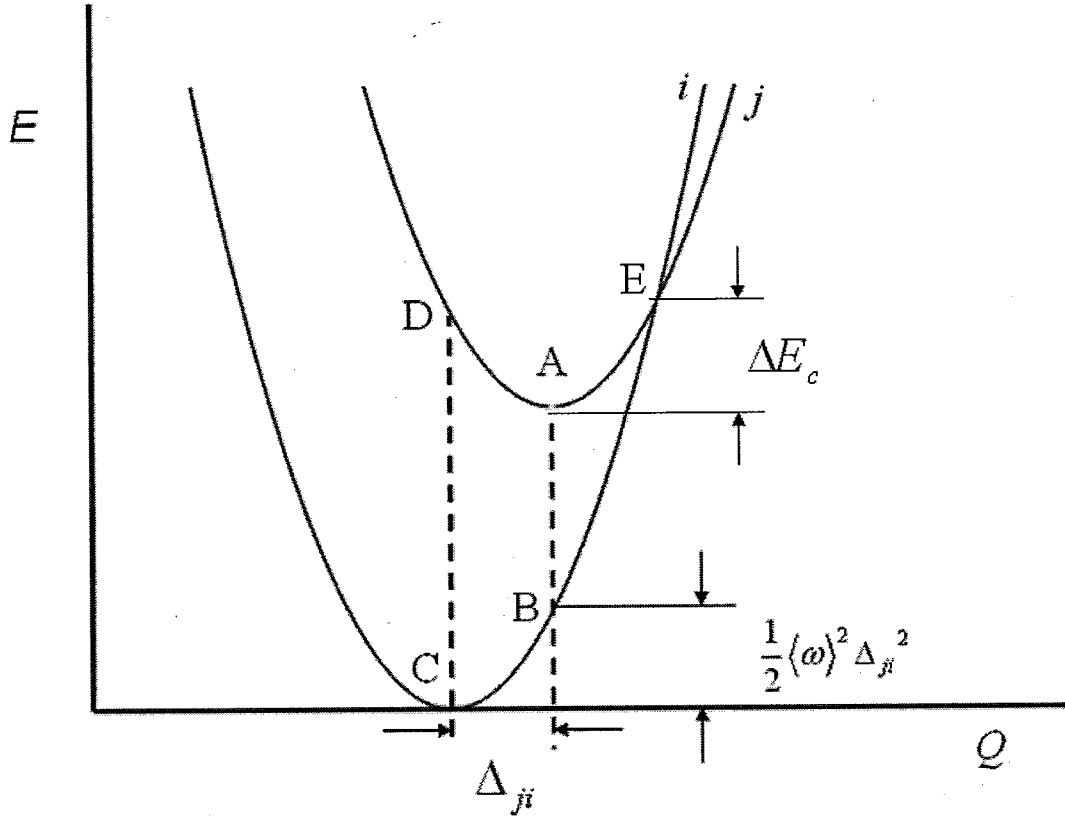


图 2.4 位形坐标图

2.4.1.1 晶格弛豫与斯托克斯位移

对于电子态 i 发射光子跃迁到电子态 j 的过程, 按照弗兰克-康登原理, 电子跃迁过程中, 晶格位形不变, 所以系统将沿图 2.4 中 AB 跃迁到 i 曲线的 B 点, AB 的高度代表发射光子的能量, 这个能量小于两个电子能级之差 (即 i 、 j 曲线极小值高度之差), 这个差值恰好为晶格弛豫能

$$\frac{1}{2} \langle \omega \rangle^2 \Delta_{ji}^2 \quad (2.13)$$

由状态 i 吸收光子跃迁到电子态 j 的相反过程，电子由 i 曲线的极小 C 跃迁到 j 曲线的 D 点，CD 代表所吸收光子的能量，它大于电子能级之差，也正好是晶格弛豫能 $\frac{1}{2}\langle\omega\rangle^2\Delta_{ji}^2$ 。从激发到发射，电子经过了两次与离子晶格的相互作用，

发射声子损失能量，结果就产生了斯托克斯（Stokes）位移。斯托克斯位移值为

$$E_s = \langle\omega\rangle^2 \Delta_{ji}^2 \quad (2.14)$$

引入黄昆-里斯数 S ，它相当于晶格弛豫过程发射或吸收的声子数

$$S = \frac{1}{2}\langle\omega\rangle^2 \Delta_{ji}^2 / \hbar\langle\omega\rangle \quad (2.15)$$

S 代表了电声子耦合的强弱，当 $S < 1$ 为弱耦合， $S > 1$ 一般称为强耦合作用。采用黄昆-里斯数，也可将斯托克斯位移表示为

$$E_s = 2S\hbar\omega \quad (2.16)$$

即电声子耦合越强，晶格振动的力常数越大，斯托克斯位移越大。

2.4.1.2 晶格弛豫与光谱展宽

在位形坐标曲线的基态和激发态中，谐振子的能级均可表示成

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (2.17)$$

处在振动能级 $v=0$ ，谐振子在平衡点位置 $R=R_0$ 处出现的几率最大，温度升高时由玻尔兹曼分布律可知振子以较高的几率处于较高的振动能级 $v=n$ 。在这种振动能级上量子力学求出的谐振子波函数最大值出现在势能曲线边界上，如图 2.5 所示。对于吸收过程，如图 2.6 所示，电子从 $v=0$ 的基态跃迁至振动能级为 $v=n'$ 的激发态，吸收峰的宽度由零点振动能级与势能曲线的两个交点到 $v' = m' \pm \Delta m'$ 之间的跃迁决定；而对于发射过程，则是电子由激发态平衡点跃迁到 $v = m \pm \Delta m$ ，吸收光谱与发射会具有一定的宽度。此外，可证明，在单频近似下，吸收和发射光谱的谱线线形是高斯型，半高宽可用下式计算

$$W^2 = 8(\ln 2)S(\hbar\omega)^2 \coth(\hbar\omega/2kT) \quad (2.18)$$

如果考虑到激发态的电子轨道比基态的要松弛，其势能曲线的斜率较小，发射光谱的振动加宽会比吸收谱的大，如图 2.6 所示。

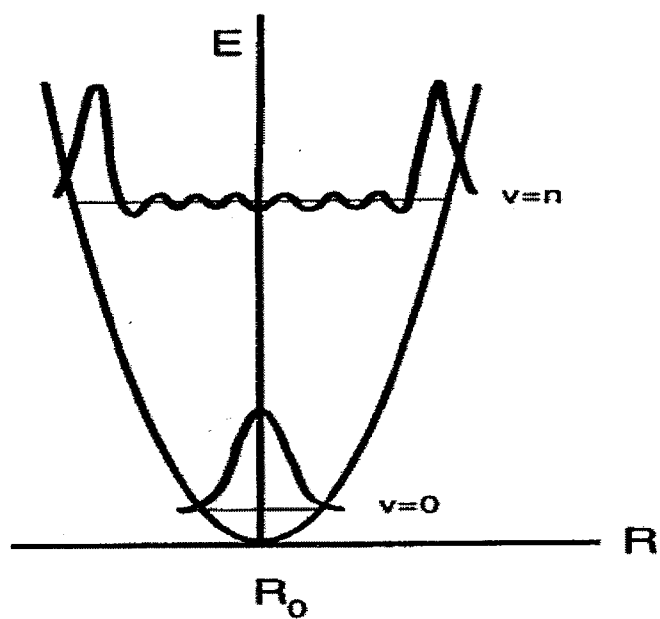


图 2.5 振动波函数在低振动和高振动态的分布示意图

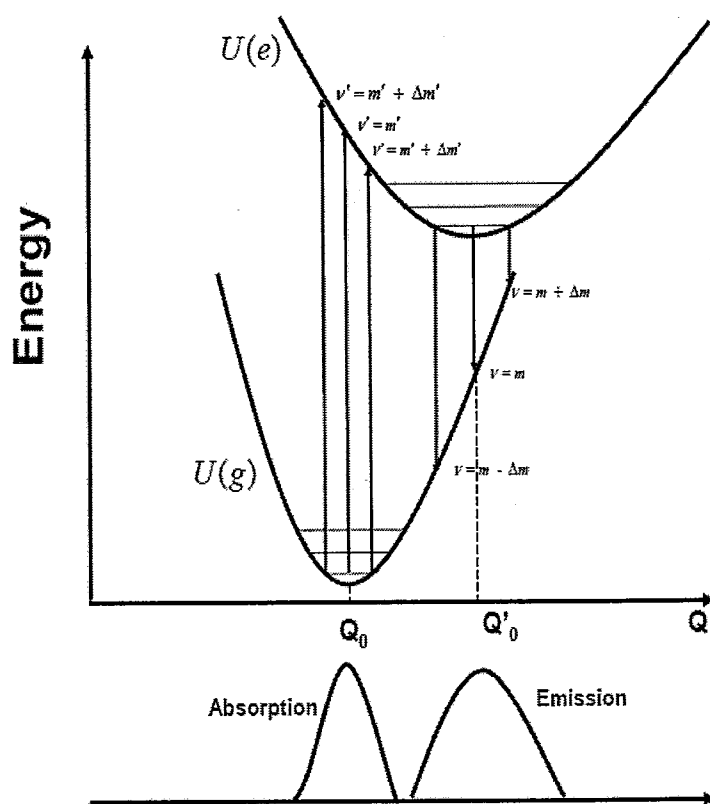


图 2.6 光的吸收和发射与光谱展宽

2.4.1.3 晶格弛豫与热猝灭效应

对于黄昆-里斯数 S 较大的强耦合系统，图 2.4 中所示的 Δ_{ji} 较大，曲线 i 与曲线 j 可交于一点 E 。用 ΔE_c 表示交点与曲线 j 最低点的能量差，当体系的温度升高时，晶格振动能达到或超过 ΔE_c 时，激发态上的电子将通过此交点进入基态，这就是强耦合系统无辐射跃迁的原理。激发态上离子分布遵照玻尔兹曼指数律，因此跃迁几率可以表示成

$$W_{nr} = W_{nr}^0 \exp(-\Delta E_c / kT) \quad (2.19)$$

跃迁几率可表示成以上形式的过程称热激活过程， ΔE_c 称为热猝灭激活能。设以上两条势能曲线交点的位形坐标 $Q=Q_c$ ，则

$$Q_c = \frac{E_{if} - \frac{1}{2} \langle \omega \rangle^2 \Delta_{fi}^2}{\langle \omega \rangle^2 \Delta_{fi}} \quad (2.20)$$

从 i 态的零点到交点处的晶格振动能，即热猝灭激活能是

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} \langle \omega \rangle^2 Q_c^2 = \frac{\left(E_{if} - \frac{1}{2} \langle \omega \rangle^2 \Delta_{fi}^2 \right)^2}{2 \langle \omega \rangle^2 \Delta_{fi}^2} = \frac{(E_{if} - S\hbar \langle \omega \rangle)^2}{4S\hbar \langle \omega \rangle} \quad (2.21)$$

由上式，我们可以看出， ΔE_c 大致与电子能级差成正比，与电声子耦合强度 S 成反比。

2.4.2 浓度猝灭效应^[78,15]

一般发光材料激活剂的掺杂达到一定浓度时发光强度最大，之后随掺杂浓度的提高发光强度会减弱，这种现象称为浓度猝灭效应。浓度猝灭效应来源于发光中心通过能量传递将激发能传递到其他局域态，最后以其他波长发光或晶格发热的形式耗散。如图 2.7 所示，浓度猝灭主要有以下两种途径：一是通过可能的能量传递方式将能量传递给材料中的杂质或缺陷；二是通过可能的能量传递方式，特别是交叉弛豫将能量传递给同种发光中心的其他能级，当激活离子浓度达到一定程度时，激活离子间距离减小，激活离子 E_4-E_3 能级对与 E_1-E_2 能级对之间能量传递几率增加，此时，发光辐射能级对 E_4-E_1 跃迁几率占比下降，发光强度随之下降。这两种途径的猝灭效果都随激活离子浓度增加而加大。浓度猝灭时，激活离子之间的距离可用下式估算：

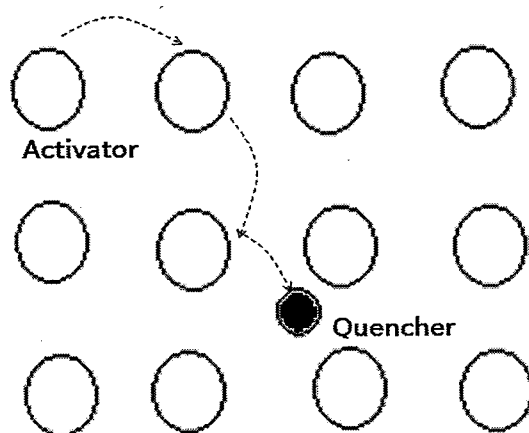
$$R_c = (3V / 4\pi X_c N)^{1/3} \quad (2.22)$$

式中 V 为单胞体积, X_c 为发生浓度猝灭时激活离子的掺杂浓度, N 为单胞中可被激活离子取代的格位数。

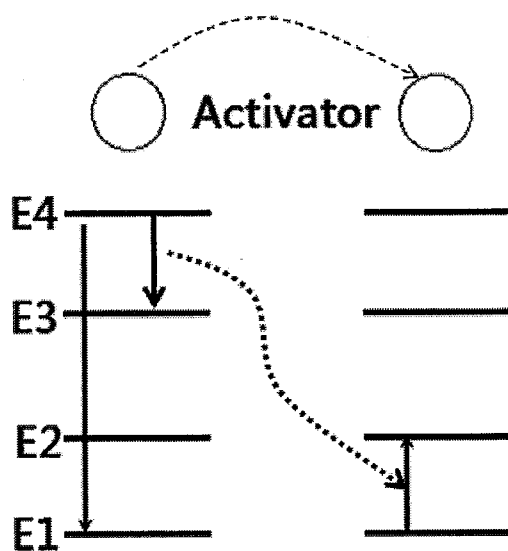
对于 Ce^{3+} 离子, 发生能量迁移的临界相互作用距离可由下式计算^[15]

$$R^6 = 0.63 \times 10^{28} \frac{4.8 \times 10^{-16} P}{\bar{E}^4} \int f_s(E) F_A(E) dE \quad (2.23)$$

式中, P 为 Ce^{3+} 离子的 $5d \leftrightarrow 4f(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2})$ 的振子强度, 一般取 10^{-2} , $\bar{E}$ 是吸收和发射光谱重叠的平均能量, $f_s(E)$, $F_A(E)$ 为吸收及发射谱的归一化线形函数。



(a)



(b)

图 2.7 发光浓度猝灭的两种机理 (a)激发态能量迁移至猝灭中心; (b)离子对之间的交叉弛豫

2.5 CIE 的 XYZ 表色系统^[79, 80]

任何颜色都可由三种基本色以适当比例混合而成。通常选择红(R)、绿(G)、蓝(B)三种颜色作为基本色,这就是三基色原理。以R、G、B表示颜色或色彩的系统称为RGB表色系统。在R、G、B表色系统中,大部分光谱色的色品坐标出现负值,在光谱三刺激值函数曲线中,也有负值。在已进行过的实验研究表明,无论选择哪一组三原色,总是避免不了出现负值,这在应用上是很不方便的。为了克服这些不便,CIE在1931年以RGB表色系统模型为基础,用数学的方法从真实的RGB三基色推导出的理论上的三基色XYZ并创建了一个新的颜色系统,即XYZ表色系统。XYZ表色系统与RGB表色系统坐标有如下换算关系

$$x = \frac{0.49000r + 0.31000g + 0.20000b}{0.66697r + 1.13240g + 1.20063b} \quad (2.24)$$

$$y = \frac{0.17697r + 0.81240g + 0.01063b}{0.66697r + 1.13240g + 1.20063b} \quad (2.25)$$

$$z = \frac{0.00000r + 0.01000g + 0.99000b}{0.66697r + 1.13240g + 1.20063b} \quad (2.26)$$

把RGB表色系统中实验得到的各光谱色的r, g坐标,全部转换为x, y坐标,就可得到XYZ表色系统个光谱色轨迹图,这就是图2.8所示的目前通用的表示颜色的标准色度系统的色品图,也称为CIE-1931色品图。在XYZ表色系统中,我们关注的是颜色,只要知道三个色刺激值X、Y、Z的相对值就可以了,列如下方程式:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad (2.27)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (2.28)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}, \quad (2.29)$$

式中, $x + y + z = 1$, 由x, y就可在平面直角坐标图上,确定一个颜色C的位置, x, y就称为颜色的色品坐标。在新的XYZ表色系统中,等能白光的色品坐标 $x=y=1/3$ 。

对于一光谱分布已知为 $P(\lambda) d\lambda$ 的光源来说,其三刺激值X、Y、Z可表示为:

$$X = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \quad (2.30)$$

$$Y = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \quad (2.31)$$

$$Z = \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda, \quad (2.32)$$

式中, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ 为某一波长光谱色的三刺激值, 可由文献^[80]得到。由得到的 X 、 Y 、 Z 值, 按照式计算出光源的色品坐标 (x, y) 值, 即可在色品图上确定其位置。

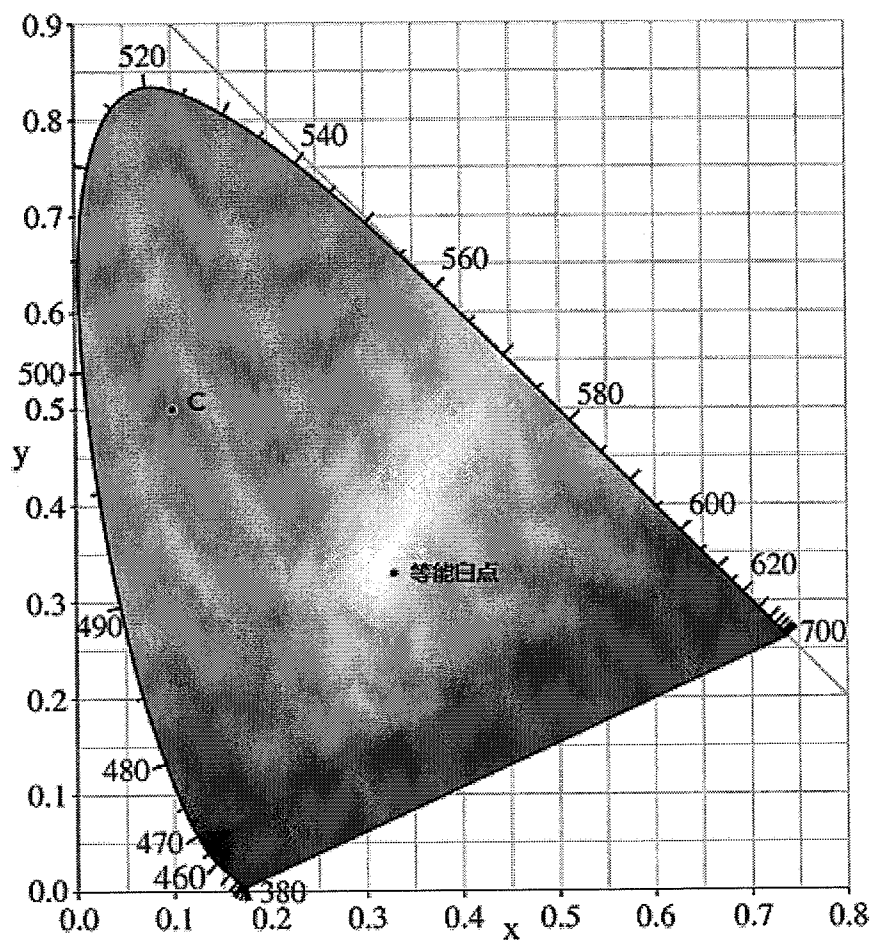


图 2.8 CIE-1931 色品图

第三章 实验条件与方法

3.1 试剂及仪器

3.1.1 实验试剂

样品制备所使用的主要试剂列于表 3.1

表 3.1 化学试剂

试剂名称	化学式	试剂纯度
碳酸钙	CaCO ₃	AR
碳酸锶	SrCO ₃	AR
碳酸钡	BaCO ₃	AR
氧化镧	La ₂ O ₃	99.99%
氧化钆	Gd ₂ O ₃	99.99%
氧化镨	Lu ₂ O ₃	99.99%
氧化钇	Y ₂ O ₃	99.99%
氧化铪	Sc ₂ O ₃	99.99%
氧化锆	ZrO ₂	AR
氧化铝	Al ₂ O ₃	AR
氧化铈	CeO ₂	99.99%

3.1.2 样品的合成设备及测试仪器

3.1.2.1 样品的合成设备

- (1) 电子天平
- (2) 箱式马弗炉
- (3) 管式烧结炉

3.1.2.2 测试仪器及分析软件

- (1) X-射线粉末衍射 (XRD)

仪器：日本理学公司生产的Rigaku MiniFlex II X-ray diffractometer;

- (2) 晶体结构数据收集

仪器：Rigaku mercury 70 CCD diffractometer

- (3) 室温激发光谱和发射光谱

仪器: Cary Eclipse fluorescence spectrometer

(4) 变温发射谱

仪器: 配有自制加热单元的FL920, Edinburgh

(5) 量子产率

仪器: FLS920; 镀有BaSO₄的积分球;

(6) 布居分析

软件: CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)。[81] CASTEP

软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序。它使用计算中常用的密度泛函(DFT)平面波赝势方法,进行第一性原理量子力学计算,可对晶体的键结构、态密度、表面化学、光学性质等相关特性进行分析研究。

(7) 结构解析。

软件: SHELXTL软件包^[82, 83]

3.2 实验方法

3.2.1 荧光粉的合成

表 3.2 所示的荧光粉粉末样品都是采用传统的高温固相反应法合成的。首先按照一定的化学计量比称取所需药品,在玛瑙研钵中研磨直至混合均匀,然后装入刚玉坩埚,先放入箱式马弗炉在 1300°C 下预烧结 2 小时,取出再次研磨后放入管式炉以 H₂/N₂ (5%/95%) 为还原气氛在 1500°C 下烧结 6 小时,最后取出样品,研细即得到荧光粉样品。

表 3.2 荧光粉样品组成

Sample	Compositions	Phase
CGZA:xCe	Ca ₂ Gd _{1-x} Zr ₂ (AlO ₄) ₃ :xCe (x=0.01,0.02,0.04,..., 0.12)	Garnet
CLuZA:0.02Ce	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr ₂ (AlO ₄) ₃ :0.02Ce	Garnet
CYZA:0.02Ce	Ca ₂ Y _{0.98} Zr ₂ (AlO ₄) ₃ :0.02Ce	Garnet
CLaZA:0.02Ce	Ca ₂ La _{0.98} Zr ₂ (AlO ₄) ₃ :0.02Ce	Mixed
CSGZA:0.02Ce	CaSrGd _{0.98} Zr ₂ (AlO ₄) ₃ :0.02Ce	Mixed
CBGZA:0.02Ce	CaBaGd _{0.98} Zr ₂ (AlO ₄) ₃ :0.02Ce	Mixed
CGZSA:0.01Ce	CaGd _{2(1-0.01)} ZrSc(AlO ₄) ₃ :0.01Ce	Garnet
YAG:0.0066Ce	Y _{3(1-0.0066)} Al ₂ (AlO ₄) ₃ :0.0066Ce	Garnet

3.2.2 物相表征

对荧光粉进行X-射线粉末衍射测试,然后将衍射结果与相应的粉末衍射图谱进行比对,确认是否合成了所需的物相。本实验的参数是:扫描速度为8°/min;靶材为Cu靶;加速电压为40KV;灯丝电流为250mA。

3.2.3 激发光谱和发射光谱测试

激发源:氙灯;激发狭缝宽度:2.5mm;发射狭缝宽度:2.5mm;扫描步长:1 nm。

3.2.4 变温发射谱

本实验是在配有自制加热单元的 FL920 光谱仪中完成的。用于测试的样品为 CREZA:0.02Ce (RE=Lu³⁺,Y³⁺,Gd³⁺)、CGZSA:0.01Ce 及 YAG:0.0066Ce。测试的温度点共六个:300K、325K、375K、425K、475K、525K。

3.2.5 量子产率

量子产率 QY 是采用绝对法来测量的。所谓绝对法是将待测样品与一个不损失激发光的全反射或全漫射的标准进行比较,进而获得量子产率的方法。具体操作是,先不放样品,测量激发光的漫反射强度 $E_{without}$,此时相当于将积分球中心支架挡板上的 BaSO₄ 当作不损失激发光的全反射参比样品,然后将样品放到积分球中心支架上,同时测激发光的漫反射强度 E_{direct} 和样品的发射强度 L_{direct} ,激发光的漫反射强度减弱的部分即为样品的吸收的部分,在这里,由于所用探测器为光电倍增管,所得谱线经校正后,其强度与光子数成正比,因此,可直接用强度代替光子数来进行量子产率的计算。即,

$$QY = \frac{\text{发射光子数}}{\text{吸收光子数}} \times 100\% = \frac{L_{direct}}{E_{without} - E_{direct}} \times 100\% \quad (3.1)$$

用于测试的样品 CREZA:0.02Ce (RE=Lu³⁺,Y³⁺,Gd³⁺)、CGZSA:0.01Ce 及 YAG:0.0066Ce。量子产率测试的工作条件如下:

激发源：氙灯；激发狭缝宽度：3mm；发射狭缝宽度：0.1mm；扫描步长：0.2 nm。

3.2.6 晶体结构数据收集与解析

CGZA 晶体结构数据的收集与解析的条件见 3.3 表。

表 3.3 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 的结晶学数据及结构精修参数

Empirical formula	$\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$
Formula weight	692.79
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Cubic
Space group	$Ia-3d$
Unit cell dimensions	$a = 12.5057(7)$ Å
Volume	$1955.88(19)$ Å ³
<i>Z</i>	8
Calculated density	4.706 g/cm ³
Absorption coefficient	10.184 mm ⁻¹
$F(000)$	2552
Crystal size	0.2 × 0.1 × 0.05 mm
Theta range for data collection	3.99 – 27.5 °
Limiting indices	$-16 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 15$
Reflections collected / unique	6371 / 192 ($R_{\text{int}} = 0.0431$)
Completeness to $\theta = 27.47^\circ$	100%
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.5992
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	192 / 0 / 19
Goodness-of-fit on F	1.164
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$) ^a	$R_1 = 0.0162, wR_2 = 0.0417$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0162, wR_2 = 0.0417$
Extinction coefficient	0.00087(7)
Largest diff. peak and hole	0.309 and -0.400 e·Å ⁻³

3.2.7 Mulliken 布居分析

Ca₂GdZr₂(AlO₄)₃:Ce 以及 Gd₃Al₂(AlO₄)₃:Ce 的 Mulliken 布居分析是 CASTEP 软件计算完成的。计算时相关设置如下:

(1) 电子选项设置:

a) 精度设置: 中等(Medium), 对应的 SCF 收敛精度为 2×10^{-6} eV/atom, k 点取样精度 0.05/Å;

b) 交换-关联函数设置: 广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的关联函数;

c) 赝势设置: 采用模守恒赝势(Norm-conserving pseudopotentials); d) 平面波截断能设置: 330eV; e) k 点的设置: $1 \times 1 \times 1$

(2) 结构优化任务设置: 结构优化精度设置为中等(Medium), 对应的能量收敛精度为 2×10^{-6} eV/atom, 作用在每个原子上的最大力收敛精度为 5×10^{-2} eV/Å, 最大应变收敛精度为 0.1GPa, 最大位移收敛精度为 2×10^{-3} Å。

第四章 结果与讨论

4.1 含铝酸盐石榴石的设计

如 1.2 节所述, AO_4 四面体和 DO_6 八面体构成了石榴石的骨架。考虑到 YAG 石榴石中的 AlO_4 基团, 一方面为 Ce^{3+} 提供了合适的晶场, 另一方面, 也使该类荧光粉具有比硅酸盐荧光粉更高的化学稳定性。因此, 在设计荧光粉时, 我们对 AlO_4 基团进行了保留。

在铝酸盐石榴石中, D 位置可以被 Al^{3+} 占据, 也可以被 Sc^{3+} 占据, 形成 $\text{Gd}_3\text{Sc}_2(\text{AlO}_4)_3$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 等化合物。根据异价类质同象取代的对角线法则, Ti^{4+} 与 Al^{3+} 离子半径比较接近, 取代比较容易发生, 但同时, 晶体的电中性会被打破, 因此需要减少 L 位置的电荷来补偿, 即引入部分二价离子 Ca^{2+} , 由于 $(r_{\text{Ca}}-r_{\text{Y}})/r_{\text{Y}}=0.098$, 也易形成异质同相取代。但是, Ti^{4+} 在还原气氛中易产生变价, 不能用作 Ce^{3+} 激活荧光粉的基质组分。 Zr^{4+} 的半径与 Sc^{3+} 极为接近, 可发生完全类质同象取代, 引入部分二价离子 Ca^{2+} 时, $(r_{\text{Ca}}-r_{\text{Gd}})/r_{\text{Gd}}=0.064$, Ca^{2+} 与 Gd^{3+} 间也能发生完全类质同象取代。

根据上述思路, 我们设计出了组成为 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ ($\text{RE}=\text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$) (简写为 CREZA) 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3$ (简写为 CGZSA) 等可能具有石榴石结构的化合物分子式。图 4.1 给出了我们采用高温固相法合成得到的含铝酸盐以及由晶体结构数据模拟得到的 YAG 的 X 射线粉末衍射图谱。从图中可以看出, $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ (简写为 CGZA), $\text{Ca}_2\text{YZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ (简写为 CYZA), $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ (简写为 CLuZA) 以及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3$ 与 YAG 的结构相同, 而 $\text{CaSrGdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ ($(r_{\text{Sr}}-r_{\text{Gd}})/r_{\text{Gd}}=0.194$), $\text{CaBaGdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ ($(r_{\text{Ba}}-r_{\text{Gd}})/r_{\text{Gd}}=0.349$) 以及 $\text{Ca}_2\text{LaZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ ($(r_{\text{La}}-r_{\text{Gd}})/r_{\text{Gd}}=0.102$) 中则出现了大量的杂相。

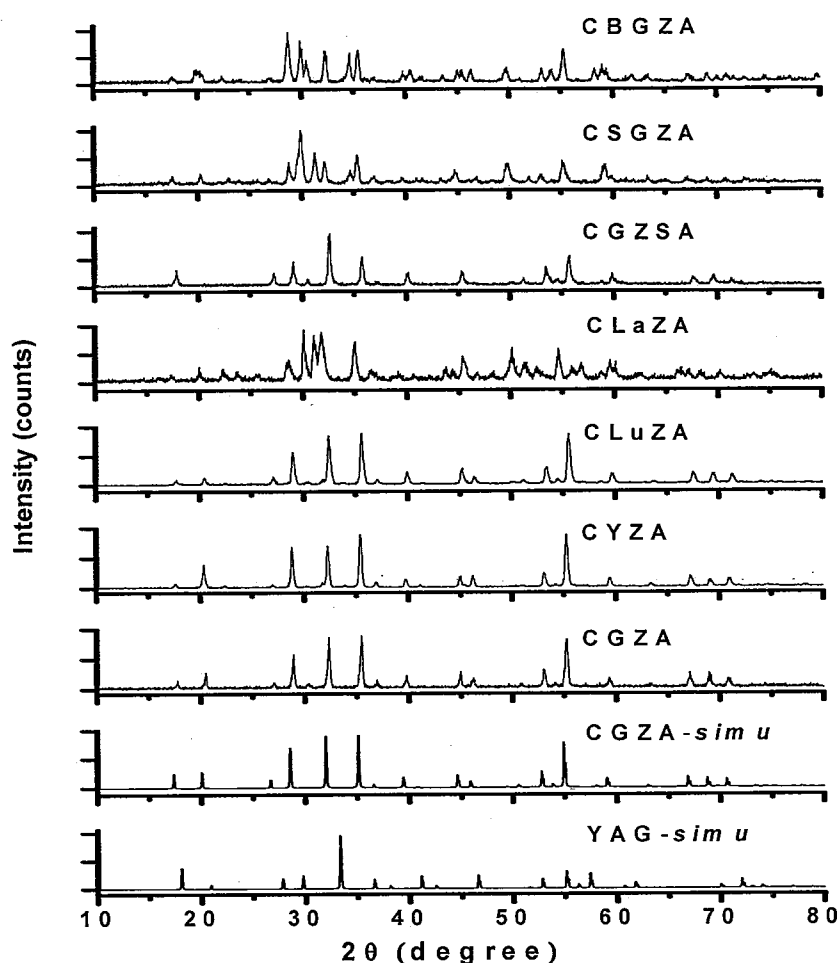


图 4.1 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$), $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3$ 石榴石纯相及含有杂相的 $\text{Ca}_2\text{LaZr}_2(\text{AlO}_4)_3$, $\text{CaSrGdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$, $\text{CaBaGdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 样品以及由 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 的晶体结构数据模拟的粉末衍射图谱

4.2 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 晶体结构表征

为了解并验证含锆铝酸盐石榴石中各离子的分布情况, 我们选择 CGZA 作为代表, 对其结构进行了解析。从精修的结果看, Al^{3+} 离子进入了 A 位置, 半径较大的 Zr^{4+} 进入了 D 位置, 半径最大的 Ca^{2+} 及 Gd^{3+} 离子则以 2:1 的比例占据 L 位置。利用 CGZA 结构数据模拟的 XRD 图谱也列在图 4.1 上。模拟图谱与实验图谱吻合得较好, 证明了我们结构解析的结果是正确的。

表 4.1 给出了原子坐标及各项同性热参数。图 4.2(a) 是 CGZA 沿 001 轴的透视图, $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$, Zr^{4+} , Al^{3+} 分别占据 24c, 16a 以及 24d 的 Wyckoff 位置。连接

$\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ 以及 Zr^{4+} 离子的 AlO_4 四面体相互之间是孤立的。每一个 $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ 则被 4 个 $(\text{Ca}/\text{Gd})\text{O}_8$ 十二面体, 4 个 ZrO_6 八面体, 以及六个 AlO_4 四面体所包围。从图 4.2(b)中我们也可以看出, $(\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}) \text{O}_8$ 多面体的每一个配位 O^{2-} 离子为四个阳离子所共有, 即一个 Zr^{4+} , 一个 Al^{3+} 以及两个 $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ 。

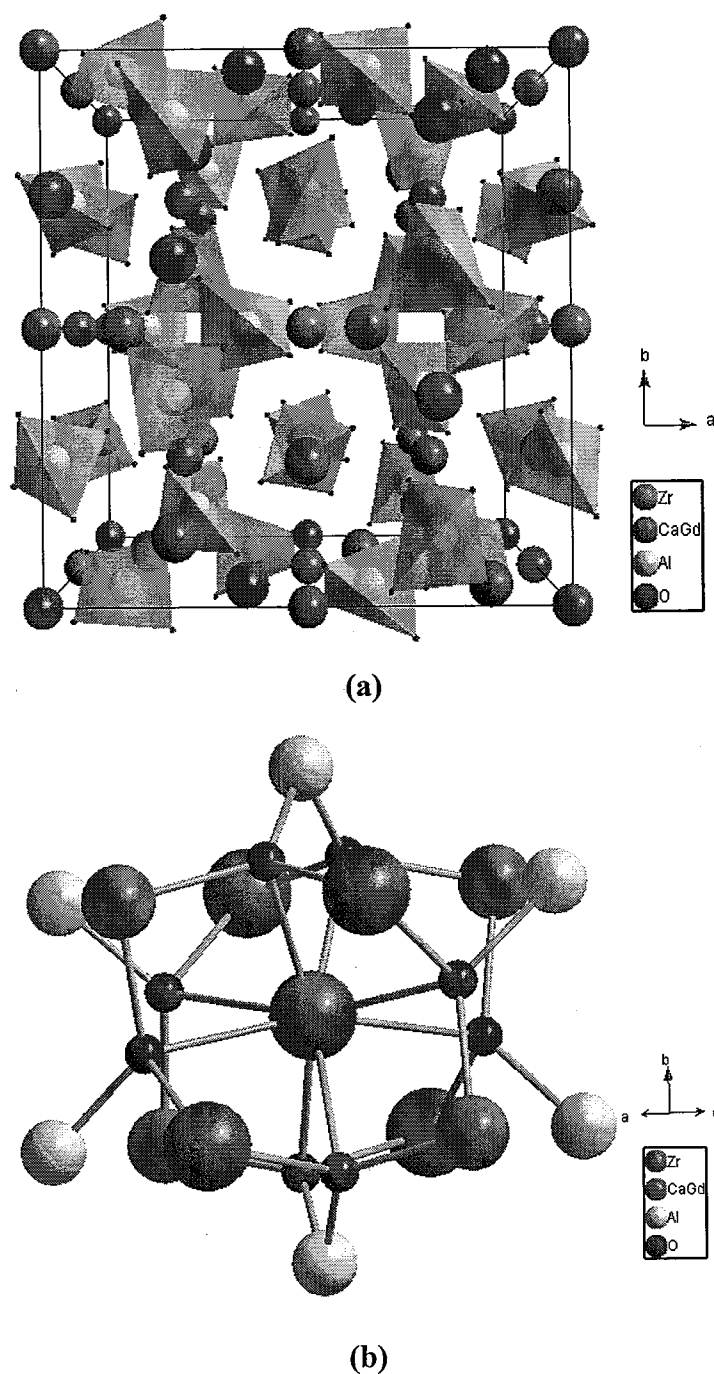


图 4.2 (a) $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 单胞 (b) $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ 的配位情况

表 4.1 Ca₂GdZr₂(AlO₄)₃ 晶体的原子坐标及各向同性热参数

Atom	Wyck.	x	y	z	S.O.F	U_{eq}
Zr	16a	0.25	0.75	0.25		0.0005(1)
Gd	24c	0.25	0.625	0	1/3	0.0007(1)
Ca	24c	0.25	0.625	0	2/3	0.0007(1)
Al	24d	0.25	0.375	0		0.0004(1)
O	96h	0.3453(2)	0.4666(2)	0.0523(2)		0.0008(1)

U_{eq} 是等效各向同性位移参数, $U_{eq} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$.

表 4.2 给出了 CGZA 及其它铝酸盐石榴石晶体的部分原子间距及由(2.5)至(2.7)式计算的各阳离子的键价和。在 CGZA 晶体中, Gd³⁺的键价和低于正常值 3, 而 Ca²⁺则稍稍高于正常值 2, 这在一定程度上表明了 Ca²⁺, Gd³⁺共同占据 L 位置。D 位置上 Zr⁴⁺离子的键价和接近于正常值 4。表中所列石榴石中, 所有 A 位置的 Al³⁺的键价和低于正常值 3, 这意味着该类晶体中的 Al-O 键长比通常的 AlO₄ 基团中的要长一些, 如 Sr₂EuAlO₅ 晶体 ($BVS_{Al}=3$) [84]。

键价理论中的键价高低是键的强弱的量度, 由表中数据, 可以看出 CGZA 中 Gd-O 间的键结作用是比较弱的。此外, 在 RE₃Al₂(AlO₄)₃ (RE=Lu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺) (简称为 REAG) 中, L 位置上稀土离子的 BVS 随稀土离子半径增加而增加, 因此, 我们也可以大致推断出, 在 CREZA (RE=Lu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺) 中, 随稀土离子半径增大, 稀土离子的键价和也会随着增大, RE-O 键的键强增加。

表 4.2 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 及其它铝酸盐石榴石晶体部分键长(Å)、键价和 $BVS(vu)$

	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Lu}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$
L-O	Y-O 2.435×4	Gd-O 2.458×4	Lu-O 2.383	Gd(Ca)-O 2.535×4
	Y-O 2.304×4	Gd-O 2.335×4	Lu-O 2.276	Gd(Ca)-O 2.404×4
BVS	3.173	3.207	3.046	Ca=2.017 Gd=2.642
D-O	Al-O 1.931×6	Al-O 1.944×6	Al-O 1.939×6	Zr-O 2.085×6
BVS	2.819	2.752	2.761	4.015
A-O	Al-O 1.771×4	Al-O 1.781×4	Al-O 1.760	Al-O 1.777×4
BVS	2.864	2.789	2.948	2.819

表 4.3 给出了 CGZA 以及其它铝酸盐石榴石的如图 4.3 所示的部分键角数据 α 、 β 、 δ 。由表中可以看出, 在 CGZA 中, $\alpha < \beta < \delta$, 而在 REAG (RE=Lu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺) 中, 则是 $\beta < \alpha < \delta$ 。这表明, 由于 D 位置上 Zr⁴⁺ 的离子半径较大, CGZA 与 REAG 中的 LO₈ 多面体的畸变程度存在着较大差异。

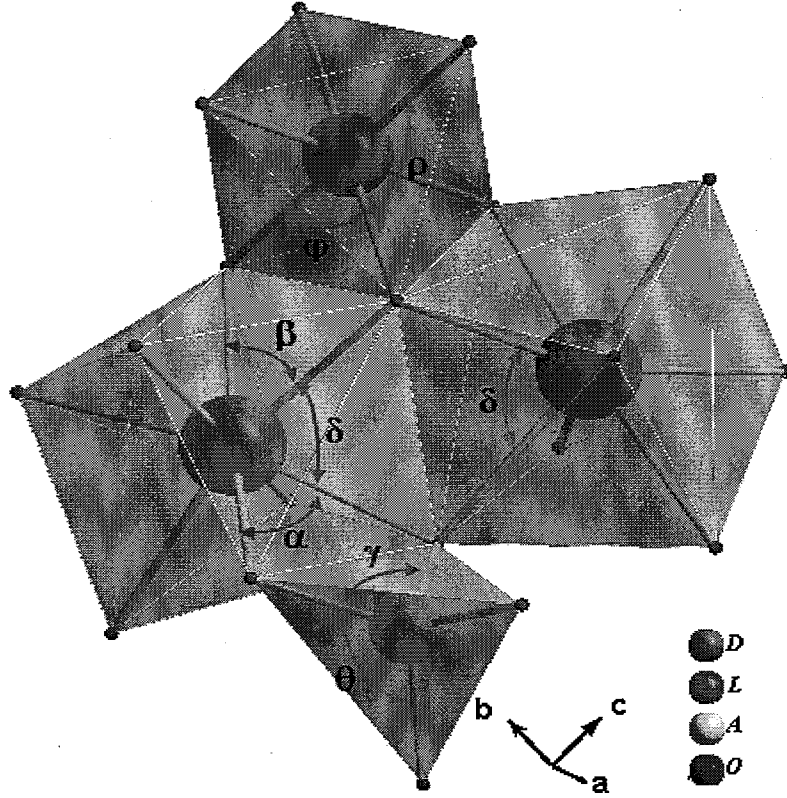
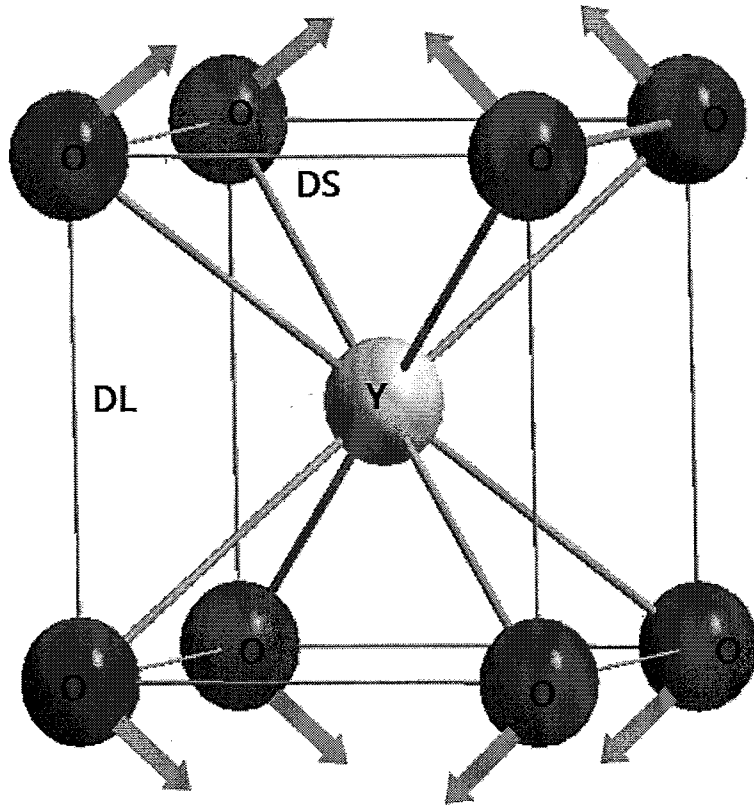


图 4.3 石榴石中的 LO₈ 十二面体、DO₆ 八面体、AO₄ 四面体及部分键角

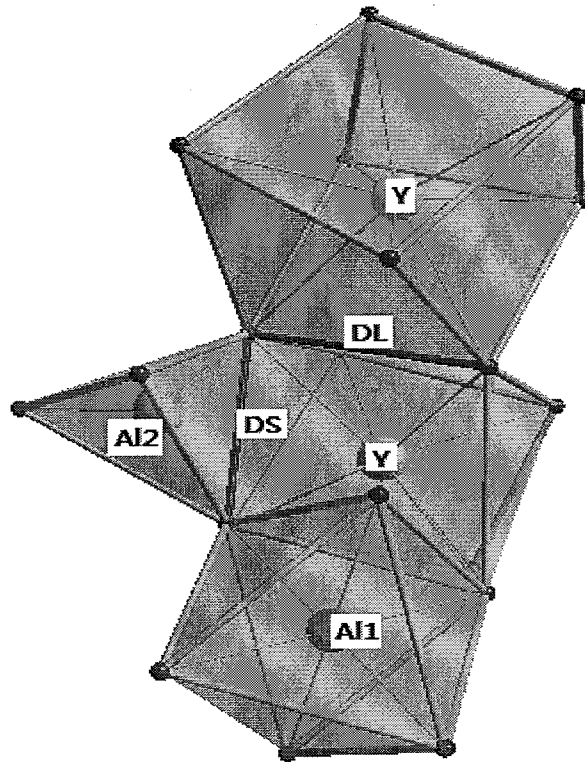
Ce³⁺取代 Ca²⁺/Gd³⁺进入 L 位置时, 如下面 4.4.1 节所述, 其 *d* 轨道能级的五重简并度是全部解除的, 无需考虑 Jahn-Teller 效应对电子简并态的分裂作用。但在石榴石结构中, L-O 立方体的四方畸变为图 4.4(a)所示的对称弯曲形变 (E_g 模式振动) 所产生。对于 Ce³⁺离子的 E_g 轨道能级, $E_g \times E_g = A_{1g} + E_g$, 沿 E_g 模式的这种变形可降低体系的能量, 也就是说我们在考虑 E_g 能级分裂大小时要考虑 Jahn-Teller 耦合效应。如图 4.4(b)所示, 石榴石中 E_g 模式的变形将使 DL 边变长, DS 则被压缩变短, 也就是说可以用 DL/DS 的值来代表 E_g 模式的形变的大小, 较大的 DL/DS 值对应着较大的 Jahn-Teller 畸变耦合效应^[51, 62, 65, 86-88]。

表 4.3 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 及其它铝酸盐石榴石的部分键角($^\circ$)

Polyhedron	Angle	$\text{Lu}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$
Dodecahedron	α (O-L-O)	72.260	71.833	71.850	68.889
	β (O-L-O)	68.739	67.905	67.802	71.470
	δ (O-L-O)	72.312	73.575	74.066	72.251
Octahedron	φ (O-D-O)	85.484	86.633	86.957	87.615
	ρ (O-A-O)	94.516	93.367	93.043	92.385
Tetrahedron	γ (O-A-O)	99.393	99.981	100.599	99.825
	θ (O-D-O)	114.733	114.415	114.081	114.499



(a)



(b)

图 4.4 (a) LO_8 立方体的四方畸变 (b) 畸变多面体中的 DL 及 DS

表 4.4 给出了表征 LO_8 立方体的四方畸变的程度的 DL/DS 值，由表中数据可知，由于具有较大半径 Ca^{2+} 离子的引入， LO_8 多面体的四方畸变增加，这意味着 Jahn-Teller 畸变耦合效应将对掺入 CGZA 中的 Ce^{3+} 的 E_g 能级分裂大小产生明显的影响。

表 4.4 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 及其它铝酸盐石榴石的的 DL(Å), DS(Å)及 DL/DS 比值

Distance	$\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$	$\text{Lu}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$	$\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3^{[42]}$
DL	2.9133	2.7502	2.8459	2.8885
DS	2.7189	2.6840	2.7050	2.7400
DL/DS	1.0715	1.0247	1.0521	1.0542

4.3 Ca₂GdZr₂(AlO₄)₃:Ce 的化学键特性

L₃D₂(AO₄)₃ 石榴石结构晶体中, Ce³⁺取代部分 L 离子进入晶体后, 与其配位的 O²⁻同时与其它 L、D、A 格位上的离子相连接的, 如图 4.2(b)所示。也就是说, Ce³⁺离子与周围 O²⁻离子的成键特性是与 L、D、A 离子相关联的。例如, 当占据 L、D、A 格位的离子都具有较高电负性的时, O²⁻上朝向 Ce³⁺离子方向的有效核电荷相对较少, Ce-O 键的键性偏向离子性。然而, 在 CGZA:Ce 中, L 位置上的平均电负性由于 Ca²⁺的引入有所降低, 而 D 格位的电负性则由于 Zr⁴⁺的引入而有所提高, 我们很难直接判断 CREZA:Ce 中 Ce-O 键的键性变化趋势。为对 CGZA:Ce 中 Ce-O 的成键特性进行分析, 我们对 CGZA:Ce 进行了 Mulliken 键布居分析, 为便于比较, 我们同时也计算了与 CGZA:Ce 组成最为接近的 GdAG:Ce 晶体的 Mulliken 键布居。图 4.5 是计算时所采用的沿 C₃ 轴投影的超胞模型图, 超胞模型中 CGZA:Ce 及 GdAG:Ce 晶体名义上的计量比分子式分别为 Ca₂Gd_{0.75}Ce_{0.25}Zr₂(AlO₄)₃ 和 Gd_{2.75}Ce_{0.25}Al₂(AlO₄)₃。表 4.5 给出了计算得到的 Mulliken 键布居值及相应的键长。

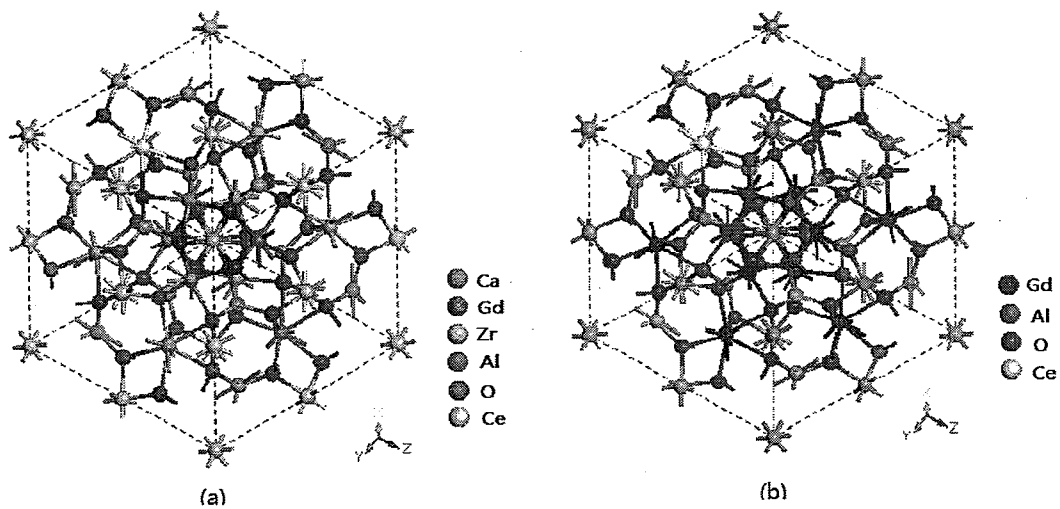


图 4.5(a) Ca₂Gd_{0.75}Ce_{0.25}Zr₂(AlO₄)₃ 的超胞模型; (b) Gd_{2.75}Ce_{0.25}Al₂(AlO₄)₃ 的超胞模型

表 4.5 $\text{Ca}_2\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 和 $\text{Gd}_{2.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ Mulliken 键布居值(e)及键长(Å)

crystal	Bond		Population (e)	Length (Å)
$\text{Ca}_2\text{Gd}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{AlO}_4)_3$		Ca-O	0.03-0.11	2.3840-2.9095
	L-O	Gd-O	0.12-0.22	2.3866-2.7835
		Ce-O	0.15-0.23	2.4453-2.6830
	D-O	Zr-O	0.37-0.42	2.0954-2.1648
	A-O	Al-O	0.44-0.52	1.7744-1.8382
$\text{Gd}_{2.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$		Gd-O	0.13-0.25	2.3115-2.8635
	L-O	Ce-O	0.13-0.18	2.4636-2.7799
	D-O	Al-O	0.30-0.36	1.9609-2.0768
	A-O	Al-O	0.45-0.49	1.8125-1.8670

从表中数据可以看出, 在 CGZA:Ce 中, Ce-O 键布居数值 (0.15-0.23) 明显比其在 GdAG:Ce (0.13-0.18) 中的要大。也就是说, CGZA:Ce 中, Ce-O 键的共价特性更明显。D 位置由于 Zr^{4+} 离子较大的电负性, D-O 键的键布居数有所提高, A 位置的 Al-O 键的及 L 位置上 Gd-O 键的键布居数变化都不大。因此, 我们可以确定最终影响 Ce-O 键特性的是 L 位置上引入的具有较小电负性的 Ca^{2+} 离子, 即 Ce-O 键上增加的电子布居数源自 Ca^{2+} 离子。CGZA:Ce 中 Ca^{2+} 的引入, 将显著改变 Ce^{3+} 离子的光谱性质。

4.4. $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$:Ce 的光谱特性

4.4.1 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$:Ce 中 Ce^{3+} 离子的 5d 电子的能级分裂情况

在 CGZA:Ce 等石榴石荧光粉中, Ce^{3+} (不可约表示 D_L ($L=2$)) 占据 D_2 点群位置, 群链为 $SO_3 \supset O \supset D_4 \supset D_2$ 。利用点群的不可约表示的分解表, 可以得到: SO_3 群的不可约表示 D_L ($L=2$) 在向 O 群的不可约表示分解时, 将分解成一个二维不可约表示 E 和一个三维不可约表示 T_2 ; 而由 $O \rightarrow D_4$ 的分支律, 可以看出 O 群的 E 表示对应于 D_4 群的 A_1 和 B_1 , T_2 对应于 D_4 群的 E 和 B_2 ; 由 $D_4 \rightarrow D_2$ 的分支律, D_4 群的 A_1 对应于 D_2 群的 A_1 , B_1 对应于 A_1 , E 对应于 B_2 和 B_3 , B_2 对应

于 B_1 。在 YAG 中, Ce^{3+} 的配位数为 8, 处于畸变的立方体场中, 因此 $T_{2g} > E_g$ 。在由 $O \rightarrow D_4$ 畸变过程中, 立方体沿 z 轴压缩, 配位体更靠近向 x, y 轴的 dx^2-y^2 轨道, 即 O 群下的简并轨道 E_g 在 D_4 对称下分裂为 B_1 和 A_1 标记的轨道时, $B_1 > A_1$ 。 T_{2g} 轨道由于能量较高, 一般位于基质的吸收带内, 在光谱测试中很少能探测到, 且其分裂后各轨道能量高低顺序复杂, 因此这里不作分析。此外, Ce^{3+} 离子的能级分裂还要考虑电子云扩大效应, Jahn-Teller 耦合效应。用于发光分析时, 还需考虑相关能级的斯托克斯位移^[77]。图 4.6 给出了石榴石中 Ce^{3+} 离子各相关能级的示意图。

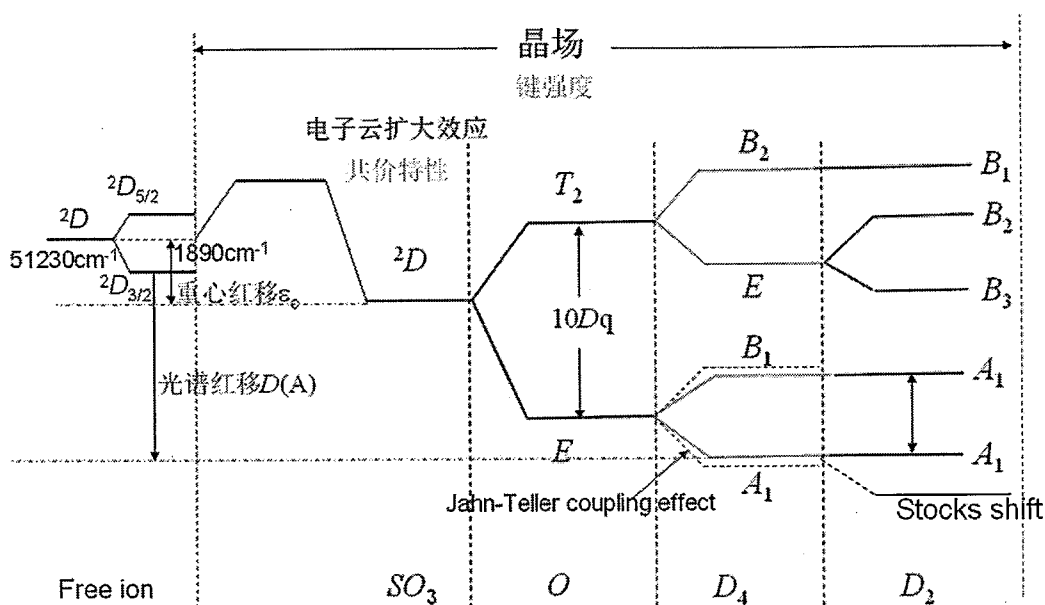


图 4.6 石榴石中 Ce^{3+} 离子的 $5d$ 能级的分裂

图 4.7 给出了 CGZA:0.02Ce 荧光粉的归一化后的发射谱及激发谱。由图可以看出, CGZA:0.02Ce 荧光粉可被 417 nm 附近的蓝光激发, 产生峰值波长为 500 nm 的宽带发射, 是一种绿色荧光粉。根据 Ce^{3+} 离子在石榴石结构晶体中的能级图, 图中的两个激发峰对应于 Ce^{3+} 离子 $4f$ 组态 $^2F_{5/2}$ 能级到 $5d$ 组态两个最低晶场能级 B_1 和 A_1 的跃迁, 由此, 我们可以确定 B_1 及 A_1 的能级位置分别为 23981 cm^{-1} 和 29326 cm^{-1} 以及立方场 E_g 能级分裂值为 5345 cm^{-1} , 根据能级重心定理, 可知 E_g 能级重心位置为 26650 cm^{-1} 。此外, 由 A_1 位置也可确定光谱红移值 $D(A)$ 为 25360 cm^{-1} 。 Ce^{3+} 离子的发射光谱, 对应于 A_1 到 $4f$ 组态 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 的跃迁, 因此, 通过对发射谱的拟合, 我们得到了 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$ 能级间距为 1973 cm^{-1} , 同时, 也确

定了光发射时 A_1 的位置为 20492 cm^{-1} ，由此可得到斯托克斯位移为 3489 cm^{-1} 。 Ce^{3+} 离子的 $5d$ 态重心移动值 ϵ_c 可由式(2.8)至(2.10)计算为 17380 cm^{-1} ，结合自由离子时 $5d$ 态的重心位置，可得到 CGZA:Ce 中 Ce^{3+} 离子 $5d$ 态的重心位置为 33850 cm^{-1} 。根据能级重心定理，我们可以计算出 T_{2g} 能级的位置为 38650 cm^{-1} ，并最终计算出 CGZA:Ce 中 Ce^{3+} 离子 $5d$ 态的晶体场分裂能 $10Dq$ 为 12000 cm^{-1} 。

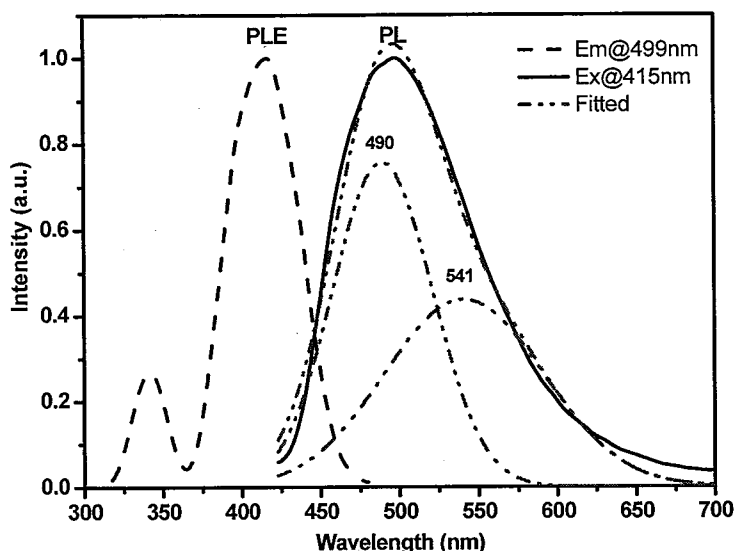


图 4.7 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:0.02\text{Ce}$ 荧光粉的激发和发射谱

4.4.2 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 中 Ce^{3+} 离子浓度的优化

图 4.8 给出了 415 nm 蓝光激发下，CGZA: $x\text{Ce}$ ($x=0.01-0.12$) 荧光粉的发射光谱。可以看出，随着 Ce^{3+} 掺杂浓度的增加，荧光粉的发射光谱峰值位置由 499 nm 红移到了 514 nm，半高宽也由 100 nm 左右增加到 110 nm。CGZA:Ce 发射光谱随浓度增加出现红移和宽化，可能是因为如下面 4.5 节所讨论的，较多半径较大的 Ce^{3+} 离子进入晶体后，晶格畸变增加，Jahn-Teller 耦合效应增强， E_g 能级分裂变大，总的光谱红移值 $D(A)$ 增加导致的。

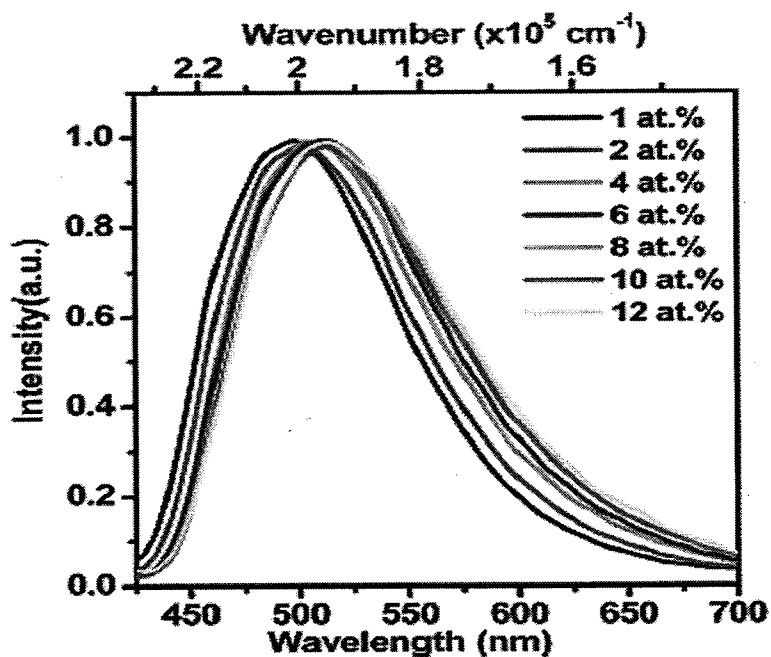


图 4.8 415 nm 蓝光激发下, $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{xCe}$ ($\text{x}=0.01\text{-}0.12$) 荧光粉的发射谱

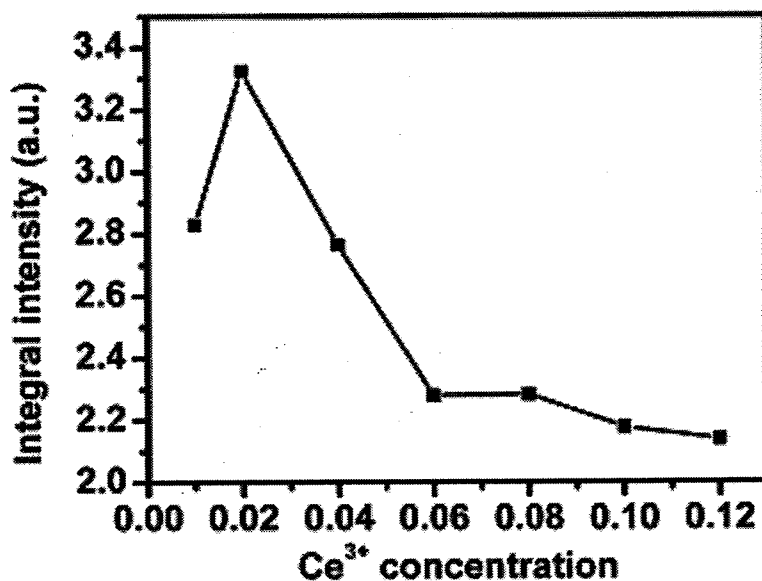


图 4.9 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{xCe}$ ($\text{x}=0.01\text{-}0.12$) 荧光粉的积分发射强度

图 4.9 给出的是 CGZA:Ce 荧光粉发射谱积分强度随浓度增加的变化情况。由图可以看出, 在 Ce^{3+} 离子掺杂浓度达到 2 at.% 时, 荧光粉的强度达到了最大值, 由(2.22)式可得浓度猝灭时 Ce^{3+} 离子间的距离约为 14 Å。这个距离接近于由图 4.7 并结合(2.23)式计算得到的 Ce^{3+} 离子间能量迁移临界距离 15 Å, 即 CGZA:Ce 中 Ce^{3+} 浓度达到 2at.% 时, 激活离子间已有明显的能量迁移过程。与常用的 YAG:Ce

中 Ce^{3+} 离子的猝灭浓度 0.06 mol 每摩尔荧光粉分子 (2 at.%) 相比, CGZA:Ce 中 Ce^{3+} 离子的猝灭浓度较低。这说明 CGZA:Ce 荧光浓度猝灭可能与该晶体中 $(\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+})\text{O}_8$ 多面体畸变大, 晶格易产生缺陷, 激活离子的能量易迁移至缺陷中心有关。

4.5 含锆铝酸盐石榴石荧光粉结构调制光谱特性

Ce^{3+} 激活的荧光粉的发光颜色可以通过调整基质材料的组成来调节。图 4.10 给出我们通过对 CGZA:Ce 中 L 位置上的 Ca^{2+} 、 Gd^{3+} 用 Lu^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 取代, D 位置上的部分 Zr^{4+} 离子用 Sc^{3+} 取代而获得一系列荧光粉 CREZA:Ce 及 CGZSA:Ce 的激发谱及发射谱。随组成的不同, 该系列荧光粉的发光颜色可以从蓝绿色调制至绿黄色, 如图 4.11 所示。

表 4.6 给出了这一系列荧光粉的峰值发射波长、 $5d$ 态能级重心红移值 ϵ_c 、晶场分裂能 $10Dq$ 、 E_g 能级的分裂值、 E_g 能级重心、光谱红移值 $D(A)$ 以及斯托克斯位移值 E_s 。为便于分析比较, 我们也同时给出了 REAG:Ce 系列荧光粉的相关参数。

如 2.3 节所述, Ce^{3+} 离子 $5d$ 态能级重心红移值 ϵ_c 是由 Ce^{3+} 离子与配位体之间的距离、键性及配体的空间分布情况决定的。表中 CGZA:Ce 的 ϵ_c 即是利用晶体结构数据通过式(2.8)至(2.10)估算的。CLuZA:Ce, CYZA:Ce 及 CGZSA:Ce, 则由于缺乏精确的结构数据, 无法给出具体数值。考虑到 REAG:Ce 与 CREZA:Ce 同构, 稀土离子的变化对 ϵ_c 影响应该比较类似。REAG:Ce 系列荧光粉的 ϵ_c 值随稀土离子变化的比例只有约 1%, 可以认为基本不变。因此, 我们也可以推断 CREZA:Ce 中, CLuZA:Ce 及 CYZA:Ce 的 ϵ_c 值也基本不变, 大致为 17380 cm^{-1} 。而对于 CGZSA:Ce, 则由于晶格中 L 和 D 离子电负性及离子半径都有所变化而无法评估。

在 CREZA:Ce 系列荧光粉中, E_g 能级分裂随稀土离子半径的增大而增大。这是因为随稀土离子半径的增大, LO_8 多面体的畸变加大 (DL/DS 值增加), Jahn-Teller 分裂能叠加在相应的能级上的缘故。REAG:Ce 系列荧光粉中的 E_g 能级分裂也呈现出同样的趋势。CGZSA:Ce 是将 CGZA 中 D 位置上的部分 Zr^{4+} 用离子半径与之接近的 Sc^{3+} 替代, L 位置上的部分 Ca^{2+} 用离子半径较小的 Gd^{3+} 替代获得的, 因此, CGZSA:Ce 中 Ce^{3+} 离子所处 L 多面体的畸变是减小的, 耦合到

E_g 能级上的 Jahn-Teller 畸变能减小, 即这种取代应使 E_g 能级的分裂减小, 但我们观察到的却是 E_g 能级分裂增大。这说明在 CGZSA:Ce 中, 由于 Ca^{2+} 离子的减少, 该基质的共价性明显增强, Ce-O 键的离子性增大, 电子云扩大效应减弱, 即晶场的增强对 E_g 的分裂起了主导作用。

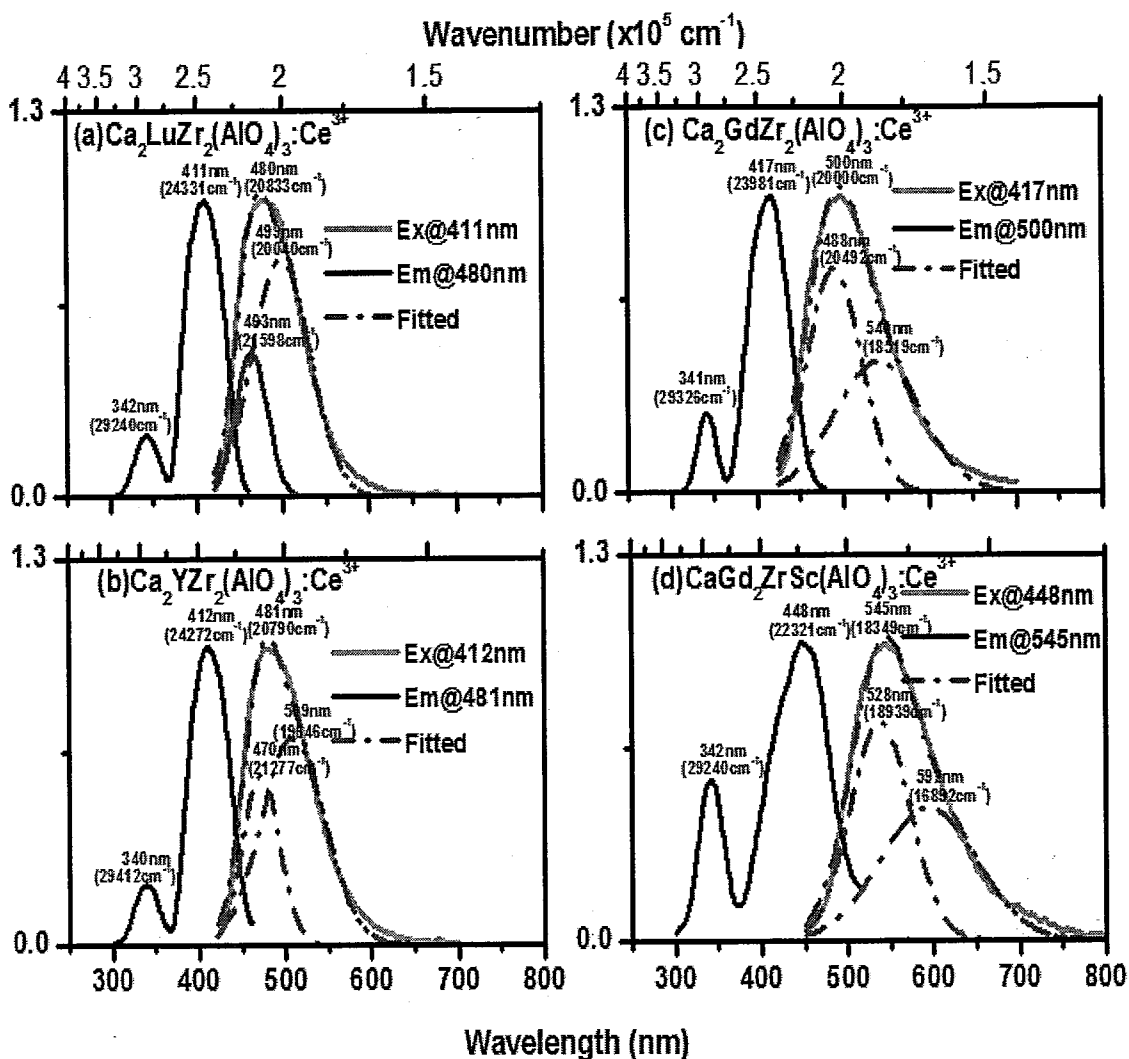


图 4.10 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3(\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}):0.02\text{Ce}$ 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:0.01\text{Ce}$ 荧光粉的激发谱及发射谱

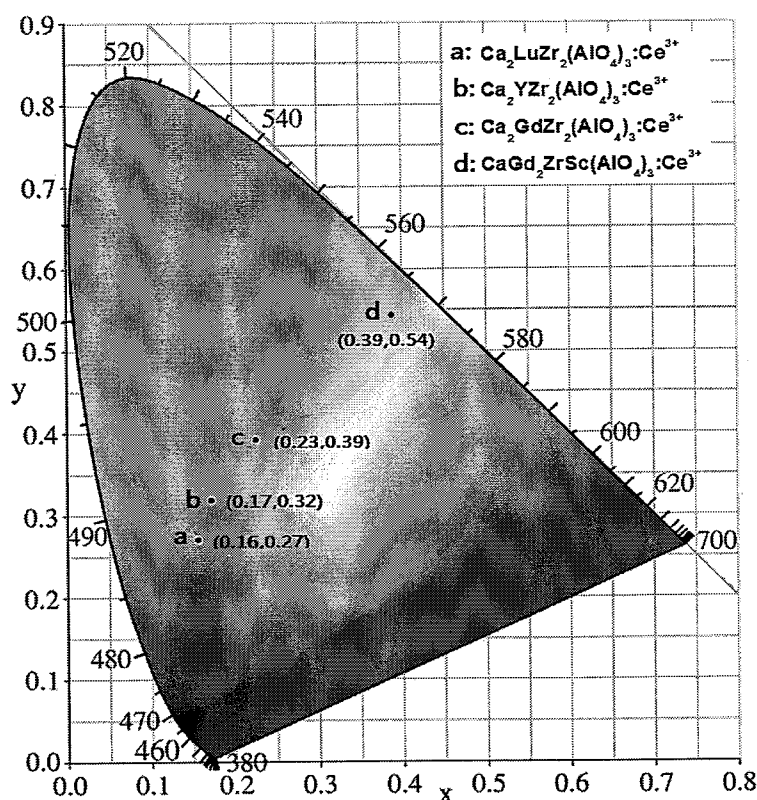


图 4.11 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3(\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}):0.02\text{Ce}$ 以及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:0.01\text{Ce}$ 的 CIE 坐标

与 REAG:Ce 系列荧光粉类似, CREZA:Ce 系列荧光粉 E_g 能级重心位置变化随 RE 离子变化没有呈现一定的规律性, 而是在某一值附近波动。晶体场分裂能 $10D_q$ 可由 E_g 能级的重心位置与 $5d$ 能级重心位置来确定。由于其 E_g 能级的重心位置变化无规律性, 我们也无法对 CREZA:Ce 系列荧光粉中 $10D_q$ 的变化趋势做出分析, 只能根据 CGZA:Ce 荧光粉来大致推断 CREZA:Ce 系列荧光粉中的 $10D_q$ 值大致为 12000 cm^{-1} 。

从能级图上看, 光谱红移值 $D(A)$ 是由 $5d$ 态重心红移 ϵ_c , 晶体场分裂能 $10D_q$ 及 E_g 的分裂值决定的, 但在分析它们对 $D(A)$ 值的贡献时, 还要注意它们之间的联系: $5d$ 态重心红移 ϵ_c 大, 意味着较强的电子云扩大效应, 相应的 $10D_q$ 及 E_g 的分裂值变小, 即 $5d$ 态重心红移大, 而 $D(A)$ 值反而可能减小。考查表中 $5d$ 态重心红移 ϵ_c 、晶体场分裂能 $10D_q$ 及 E_g 的分裂值数据后, 我们可以大致认为在 CREZA:Ce 及 REAG:Ce 中, $D(A)$ 值受 Jahn-Teller 耦合效应强的 E_g 能级的分裂影响比较大。也就是说, L 多面体畸变越大, E_g 能级分裂越大, $D(A)$ 值就越大。

表 4.6 Ca₂REZr₂(AlO₄)₃(RE=Lu³⁺, Y³⁺, Gd³⁺):0.02Ce 及 CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:0.01Ce 及其它铝酸盐石榴石的光谱特性

Phosphor	Peak of emission (nm)	$\epsilon_c^{(a)}$ (cm ⁻¹)	$10D_q$ (cm ⁻¹)	Splitting of E_g (cm ⁻¹)	Barycenter of E_g (cm ⁻¹)	$D(A)$ (cm ⁻¹)	E_s (cm ⁻¹)	Quantum yields (%)	Ref.
Ca ₂ LuZr ₂ (AlO ₄) ₃ : Ce	480	-	-	4909	26790	25010	2773	49.53	This work
Ca ₂ YZr ₂ (AlO ₄) ₃ : Ce	481	-	-	5140	26840	25070	2995	43.25	This work
Ca ₂ GdZr ₂ (AlO ₄) ₃ : Ce	500	17380	12000	5345	26650	25360	3489	40.26	This work
CaGd ₂ ZrSc(AlO ₄) ₃ : Ce	545	-	-	6918	25780	27020	3382	13.39	This work
Lu ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃ :Ce	504	14300	18800	6664	25650	27019	2201	84	[30, 89, 90]
Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃ :Ce	535	14250	18880	7600	25650	27560	3209	88	[30, 89-92]
Gd ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃ :Ce	565	14160	19280	8352	25500	28018	3623	56.96 ^(b)	[89, 93]

(a) calculated value based on model $\epsilon_c = 1.79 \times 10^{13} \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_{sp}}{(R_i - 0.6\Delta R)^6}$ proposed by P. Dorenbos in Ref. [72-75, 89]; (b) Home-made

YAG:0.0066Ce sample

CREZA:Ce 与 REAG:Ce 各相关能级分裂值的差异, 则可由电子云扩大效应及 Ce-O 键强度来解释。如 4.2 及 4.3 节所述, 与 REAG:Ce 相比, CREZA:Ce 由于 Ca^{2+} 离子的引入, 一方面使 $\text{RE}^{3+}(\text{Ce}^{3+})\text{-O}$ 键强变弱, 另一方面, 使 CREZA:Ce 基质离子性增强, Ce-O 键共价性增强, Ce^{3+} 离子的电子云扩大效应较明显, 因此, 其 5d 态重心红移 ϵ_c 值较大, 但晶体场分裂能 $10D_q$ 及 E_g 的分裂值则比较小。

由式(2.16)可知, 电声子耦合越强, 斯托克斯位移 E_s 越大。在 REAG:Ce 中, 如表 4.2 所示, 随 RE 离子半径的增大, RE(Ce)-O 键强是增大的, 电声子耦合随之增强, 因此, 斯托克斯位移也就随之增大。CREZA:Ce 与 REAG:Ce 同构, 稀土离子半径增大也会使 E_s 值增大。

4.6 含锆铝酸盐石榴石荧光粉的热猝灭特性及量子产率

图 4.12 为 CREZA:Ce ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$)、CGZSA:Ce 及自制 YAG:Ce 荧光粉不同温度下的归一化发射谱。从图中可以看出, 随着温度升高, 这些荧光粉的发射谱出现了不同程度的窄化现象。这是由 5d 态最低能级 A_1 的势能曲线与 4f 态的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 的势能曲线的交点比其与 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 势能曲线交点高 (如图 4.13 所示) 造成的。当温度升高时, 由于 $A_1 \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (长波段) 跃迁猝灭几率大, 而 $A_1 \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ (短波段) 跃迁的猝灭几率小, 长波段部分强度下降会快于短波部分, 在光谱上即呈现窄化现象。

图 4.14 给出了 CREZA:Ce、CGZSA:Ce 及自制 YAG:Ce 荧光粉积分发射强度随温度的变化的情况。由(2.21)式可知, 激活能的大小与电子能级间隔大小是增函数关系, 而与斯托克斯位移是减函数关系。在 CREZA:Ce 中, 随稀土离子半径增加, 5d 态的 A_1 能级与 4f 态的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 及 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 能级间隔略有减小, 而斯托克斯位移则因为 $\text{Ca}^{2+}/\text{RE}^{3+}\text{-O}$ 键的键强增大而有所增大, 因此热猝灭能是减小的, 即稀土离子半径越大, 荧光粉越容易发生热猝灭。CGZSA:Ce 荧光粉较强的热猝灭则可能是由于其 5d 态的 A_1 能级与 4f 态的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 及 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 能级间距较小, $\text{Ca}^{2+}/\text{RE}^{3+}\text{-O}$ 键强较弱, 晶格振动力常数较小, 激发态位形曲线斜率小而导致的。与 YAG:Ce 相比, $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}$ 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}$ 荧光粉较易发生热猝灭, 这可能是由于 Ca^{2+} 的引入, $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}\text{-O}$ 键强变弱, 对电子跃迁有影响的晶格振动力常数较小, 它们的 5d 激发态位形坐标曲线斜率较小导致的。此外, 与 YAG:Ce 相比, $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}$ 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}$ 荧光粉的斯托克

斯位移相对较小, 按(2.21)式, 它们的热猝灭特性应该好于 YAG:Ce, 但这与实际情况不符, 这说明, 在 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}$ 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3\text{:Ce}$ 荧光粉中, 晶格振动的非简谐效应可能会比较强, 即较强的非简谐效应使位形坐标曲线的右端更为平坦, 与基态的位形坐标曲线的交点更低, 因此, 更容易发生热猝灭。

图 4.15 为室温下测量 CREZA:Ce、CGZSA:Ce 及自制 YAG:Ce 荧光粉的量子产率时所获得的相关光谱。由此并利用(3.1)式得到的各样品的量子产率数值列在表 4.6 中。由(2.19)式可知, 发光离子的无辐射跃迁几率, 是与激活能相关的, 也就是说, 激活能低的荧光粉, 无辐射几率大, 量子产率也就低。

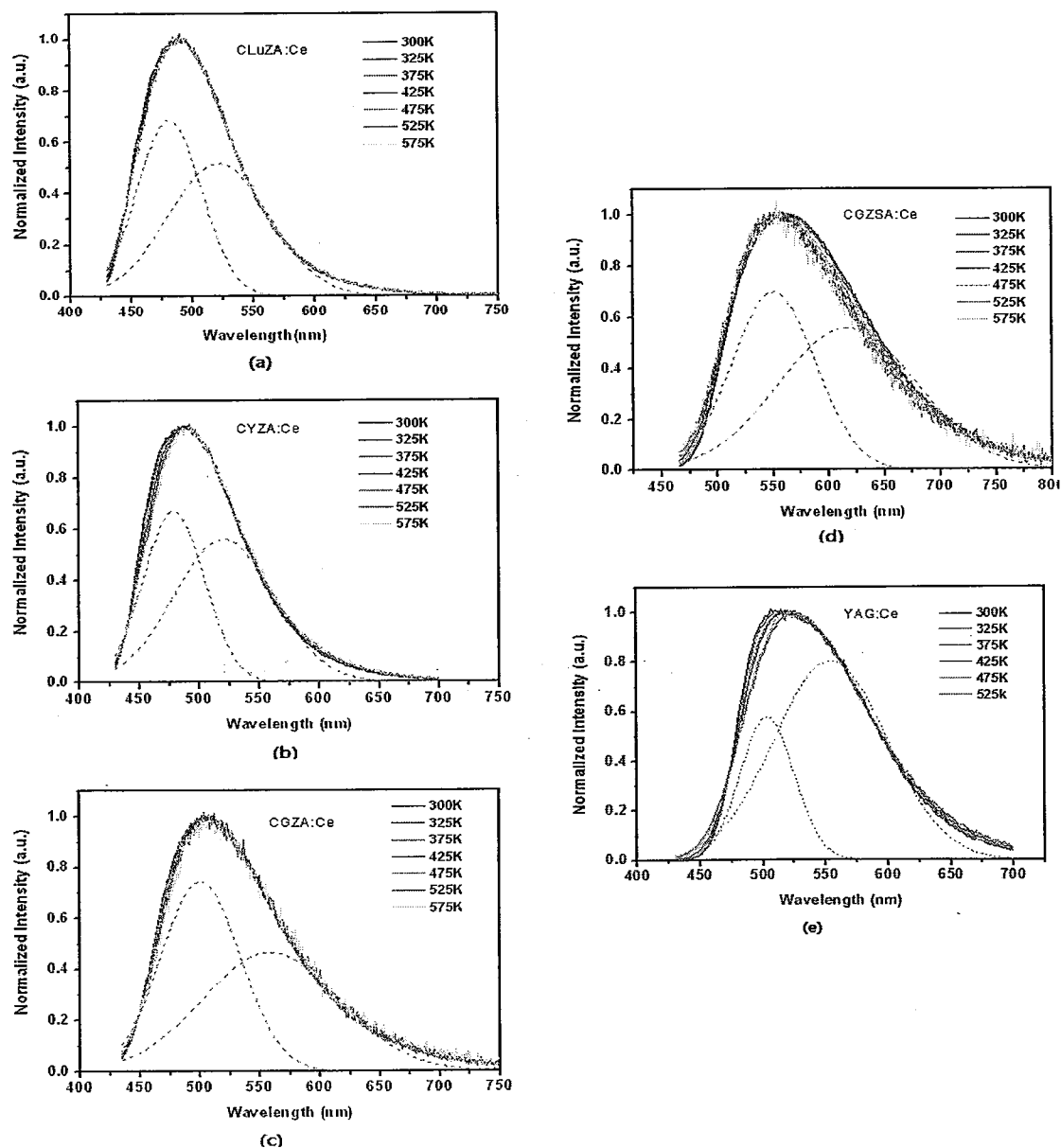


图 4.12 YAG:0.0066Ce, $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3(\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}):0.02\text{Ce}$ 以及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:0.01\text{Ce}$ 不同温度下的归一化发射谱

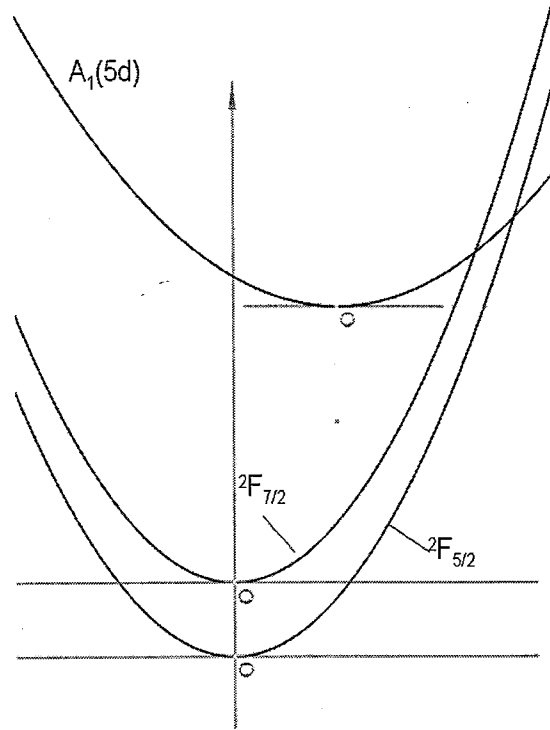


图 4.13 Ce^{3+} 离子 $4f \leftrightarrow 5d$ 跃迁的位形坐标图

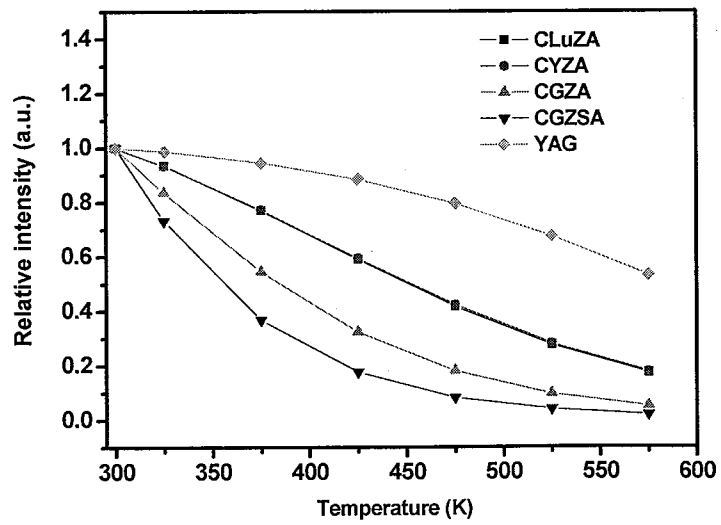


图 4.14 YAG:0.0066Ce , $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3 (\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}):0.02\text{Ce}$ 以及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:0.01\text{Ce}$ 荧光粉发射谱积分强度随温度变化情况

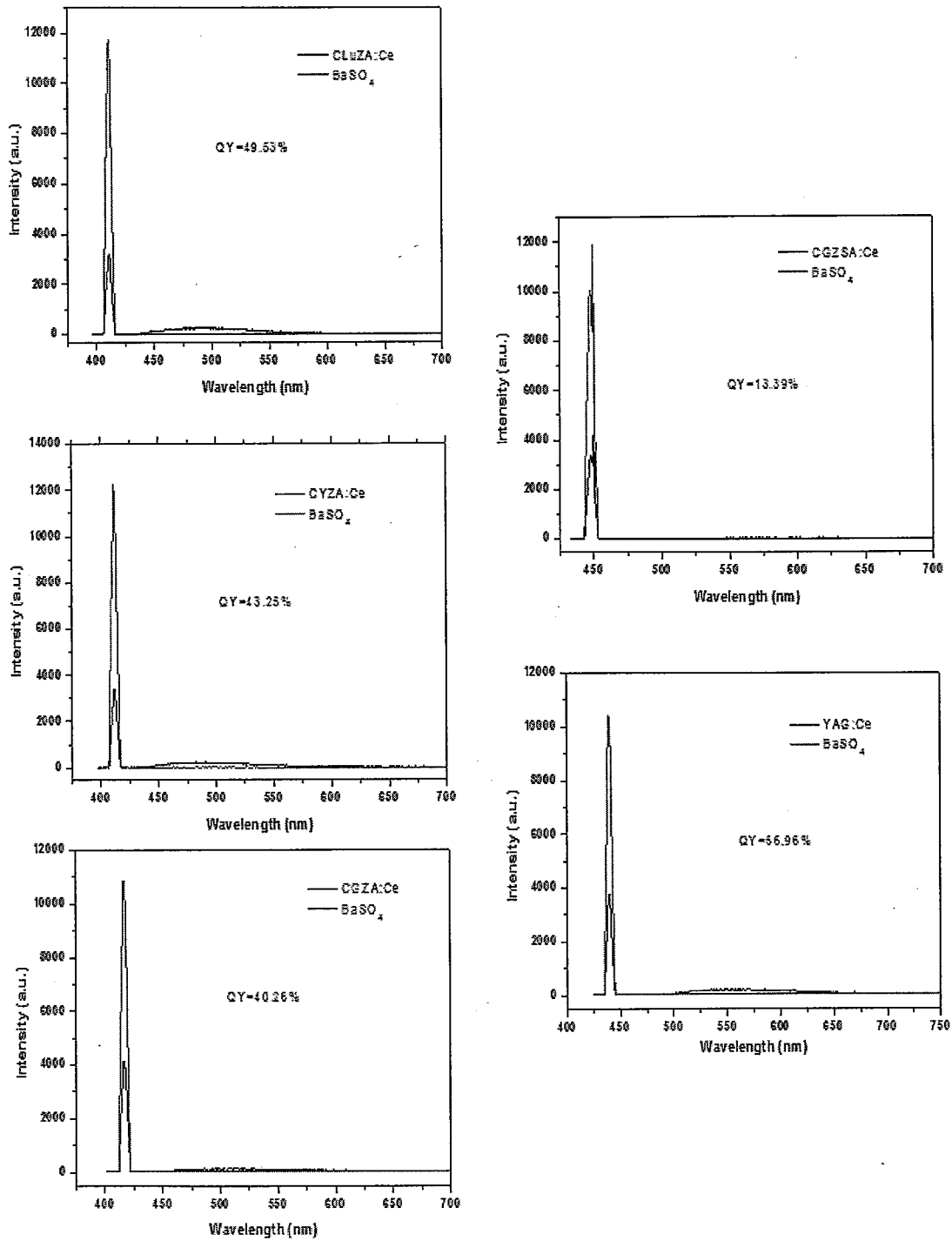


图 4.15 测量 YAG:0.0066Ce , $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3(\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}):0.02\text{Ce}$ 以及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:0.01\text{Ce}$ 以及荧光粉量子产率时的激发光漫反射及荧光粉发射谱以及相对应的参比样品 BaSO_4 的激发光漫反射谱

第五章 总结与展望

本文开展了新型含锆铝酸盐荧光粉的设计、制备、结构和性能表征的研究，完成了以下工作：

1. 根据类质同象替代规律，设计并采用高温固相反应的方法合成得到了一系列具有石榴石结构的新型铝酸盐荧光粉 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) 及 $\text{CaGd}_2\text{ZrSc}(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 。随格位上离子的不同，该系列荧光粉可发射蓝绿色、绿色及黄色光。

2. 对 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 的晶体结构进行了解析，并利用所得到的结构数据，对晶体中各离子的键价和及键布居情况进行了分析计算，评估了该晶体中各键的键强及键性。与同构的 $\text{Gd}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_3)_4:\text{Ce}$ 相比，在 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 中，由于半径较大电负性较小的 Ca^{2+} 离子的引入，该晶体中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Gd}^{3+}-\text{O}$ 键的键强变弱，基质整体的共价性变弱，处于其中的 $\text{Ce}-\text{O}$ 键的共价性变强。

3. 采用实验的方法对 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉中 Ce^{3+} 掺杂浓度进行了优化，并对发光浓度猝灭的原因进行了简单分析，发现 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉发光浓度猝灭主要是由 Ce^{3+} 所处十二面体畸变引起的。

4. 利用晶体场理论及群论的相关知识，对 Ce^{3+} 离子在石榴石结构中能级分裂情况进行了分析，并利用得到的能级图，获得了 $\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉中 Ce^{3+} 离子 $5d$ 态能级重心红移值 ε_c 、晶场分裂能 $10Dq$ 、 E_g 能级的分裂值、 E_g 能级重心、光谱红移值 $D(A)$ 以及斯托克斯位移值 E_s 等相关数据。

5. 分析讨论了 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉中 RE^{3+} 离子变化对各光谱参数的影响。 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 中 RE^{3+} 离子变化对 Ce^{3+} 离子 $5d$ 态能级重心红移值 ε_c 、晶场分裂能 $10Dq$ 影响不明显，但随 RE^{3+} 离子半径的增大， Ce^{3+} 所处多面体畸变增大，Jahn-Teller 耦合效应增强， E_g 能级分裂增大，光谱红移值 $D(A)$ 也随之增大。由于 $\text{Ca}_2\text{REZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ 荧光粉中 $\text{Ce}-\text{O}$ 键的共价性较强，电子云扩大效应显著，与 $\text{RE}_2\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}$ ($\text{RE}=\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) 系列荧光粉相比，其 $5d$ 态能级重心红移值 ε_c 较大，但

晶场分裂能 $10Dq$, E_g 能级的分裂较小, 使得 Ce^{3+} 离子的光谱红移值 $D(A)$ 较小。CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:Ce 荧光粉, 则由于低电负性 Ca^{2+} 离子的减少, 基质整体的共价性减小, Ce-O 键的离子性增加, 能级分裂情况更接近 RE₂Al₂(AlO₄)₃:Ce 系列。

6. 结合晶格弛豫理论, 利用位形坐标模型分析了 Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:Ce 及 CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:Ce 的发光及热猝灭特性。与 RE₂Al₂(AlO₄)₃:Ce 系列荧光粉相比, Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:Ce 及 CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:Ce 荧光粉由于 Ca^{2+} 的引入, Ca^{2+}/Gd^{3+} -O 键强变弱, 对电子跃迁有影响的晶格振动力常数较小, 它们的 $5d$ 激发态位形坐标曲线斜率较小, 且晶格振动的非简谐效应较明显, 因此较易发生热猝灭。Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:Ce 中 RE³⁺ 离子半径的增大使 Ca^{2+}/RE^{3+} -O 键强度增大, Ce^{3+} 离子 $5d$ 态的 A_1 能级的斯托克斯位移增大, 热猝灭激活能因此而变小, 荧光粉热特性随之变差。CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:Ce 较差的热特性则是与其较大的光谱红移 $D(A)$ 值及较弱的 Ca^{2+}/Gd^{3+} -O 键相关。

7. 测试并获得了 Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:0.02Ce、CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:0.01Ce 及自制 YAG:0.0066Ce 荧光粉的量子产率。Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:0.02Ce 荧光粉的量子产率在 40-50% 之间, 比同等条件下自制及测试的 YAG:0.0066Ce 荧光粉的 58% 要低, 而 CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:0.01Ce 的量子产率则不到 20%。与 YAG:0.0066Ce 荧光粉相比, Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:Ce 及 CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:Ce 荧光粉较低的量子产率主要归因于它们较低热猝灭激活能。

总之, Ca₂REZr₂(AlO₄)₃:Ce 及 CaGd₂ZrSc(AlO₄)₃:Ce 是一类新型的具有石榴石结构的且可被蓝光 LED 激发的荧光粉。由于时间及实验条件的限制, 我们还未对荧光粉制备工艺进行优化, 所得荧光粉的表现性能还不尽如人意。在下一步工作中, 我们将改善制备工艺, 并利用该研究所获得的相关理论知识对荧光粉进行改性, 以获得高性能的白光 LED 用荧光粉。