

共掺 Tm^{3+} 离子对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 红色荧光粉发光性能的影响

张浩然 王 劲 雷炳富* 刘应亮

(广东省光学农业工程技术研究中心, 华南农业大学材料与能源学院 广州 510642)

摘 要 通过高温固相法, 合成了 Eu^{2+} 单掺和 Eu^{2+} 、 Tm^{3+} 共掺 CaAlSiN_3 荧光粉。结合荧光光谱、余辉发射光谱和余辉衰减曲线及热释发光等测试手段对其进行了表征分析。结果表明, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 具有主峰位于 630 nm 的明显的红色长余辉发光; 共掺杂 Tm^{3+} 离子的引入, 产生了 654 和 800 nm 的荧光和余辉, 同时, Tm^{3+} 的共掺, 使 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 样品位于 89.0 °C 热释光峰位消失, 表明 Tm^{3+} 共掺杂改变了 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中的陷阱能级及其分布, 从而减弱了 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的 630 nm 红色可见光部分余辉发光性能。

关键词 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$; 稀土共掺杂; 长余辉发光; 陷阱

中图分类号: O611.3; O613.6; O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2016)11-1310-06

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2016.11.160326

长余辉发光是发光材料在停止高能辐射(典型辐射源如紫外光)后仍能持续可见发光的一种发光现象, 其余辉发光时间从几秒到数小时不等^[1]。现阶段, 对于稀土长余辉发光材料的研究主要集中在蓝绿色发光材料方面, 代表性材料如绿色长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和蓝色长余辉发光材料 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$, 并已实现工业化生产和实际应用^[2-3]。虽然红色长余辉发光材料在安全标识、涂料和生物活体成像等领域中有着迫切的应用需求^[4-6], 但有关红色余辉材料的研究进展较为缓慢, 可供选择的基质材料也比较少, 常见的红色余辉材料如 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 还存在余辉亮度不足和稳定性差等问题。

稀土离子(RE)掺杂氮(氧)化物荧光粉因其高的发光效率, 优良的化学、热稳定性, 高的发光猝灭温度及发射波长可调性, 在白光 LED 中已有广泛的应用^[7-8]。通过引入适当的陷阱(如氧缺陷和三价稀土离子共掺)^[9-10], 氮(氧)化物荧光粉同样可以作为优异的长余辉发光材料, 特别是橙-红色长余辉发光材料, 如 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[11-12]。最近, 我们率先在 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉中报道了红色长余辉发光现象, 其中 $\text{CaAlSiN}_3:0.05\% \text{Eu}^{2+}$ 的红色余辉发光时间长达 45 min^[13]。然而目前, 关于三价稀土离子共掺对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 体系长余辉发光性能的影响及其机理, 人们还不甚了解且无文献报道。本文通过高温固相法制备了 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 观察到了明显的红色长余辉发光现象; 并选取长余辉材料中常用作调控长余辉发光性能的 Tm^{3+} 离子作为共掺离子, 通过改变 Tm^{3+} 离子的掺杂量, 研究其对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 余辉性能的影响并讨论了它的作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

CaH_2 和 AlN 为市售分析纯, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (分析纯, UBE), Eu_2O_3 (99.99%) 和 Tm_2O_3 (99.99%)。使用北京普析通用公司 MSAL XD-2X 型 X 射线多功能粉末衍射仪进行物相分析 (Cu 靶 $K\alpha$ 射线 $\lambda =$

0.15418 nm;步宽 0.02°;扫描速率 4°/min;扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$)。使用 Canon EOS 40D 相机(日本佳能公司)拍摄样品余辉发光相片。采用 F-7000 型荧光光谱仪(日本日立公司)测定样品的激发光谱、发射光谱、余辉发射光谱和余辉衰减曲线;测定余辉发射光谱和余辉衰减曲线前,样品预先经 365 nm 紫外光照射 5 min。采用北京核仪器厂 FJ-427A1 型微机热释光剂量计测定样品的热释光谱。

1.2 样品的制备

采用高温固相法制备 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉,其中 Eu^{2+} 的掺杂摩尔分数恒定为 0.1%, Tm^{3+} 的掺杂摩尔分数分别为:0%、0.1%、0.2% 和 0.4%(样品分别简写为 CASN:0.1E 、 CASN:0.1E,0.1T 、 CASN:0.1E,0.2T 和 CASN:0.1E,0.4T)。以 CaH_2 、 AlN 、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 Eu_2O_3 和 Tm_2O_3 为原料,将各原料按化学计量比称量。在玛瑙研钵中将上述混合物研磨充分,然后转入氮化硼坩埚中,并把加盖的氮化硼坩埚置于高温反应炉中,通以高纯 N_2 气,在 1650 °C 下煅烧 3 h,冷却后研磨,即得到 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉。

2 结果与讨论

图 1 为 CaAlSiN_3 的晶体结构示意图。如图 1 所示, CaAlSiN_3 是由 MN_4 ($\text{M} = \text{Al/Si}$) 正四面体构建的三维网状结构组成。其中,1/3 的 N 原子(N2)与两个 M 原子结合,另外 2/3 的 N 原子(N1)与 3 个 M 原子结合;Al 和 Si 原子随机分布在相同的正四面体格位中并与 N 原子结合形成顶点相连的 M_6N_{18} 刚性圆环。所以, CaAlSiN_3 的结构可以看作是一种纤锌矿型双星 AlN 或 GaN 的超级结构变体^[14-15]。此外,在 CaAlSiN_3 结构中,只有一种 Ca 的晶体格位,每个 Ca 原子与 5 个 N 原子相连接;Ca 与其中两个 N 原子(N1)的键长为 2.405 (3) nm,与另外 3 个 N 原子(N2)的键长分别为 2.490 (5)、2.539 (5) 和 2.586(5) nm^[16]。

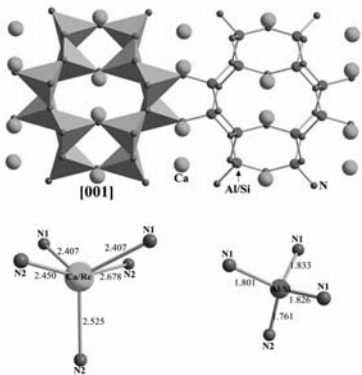


图 1 CaAlSiN_3 的晶体结构示意图以及 Ca/RE、Al/Si 原子的配位环境

Fig. 1 Crystal structure of CaAlSiN_3 and coordination environment of Ca/RE, Al/Si atoms

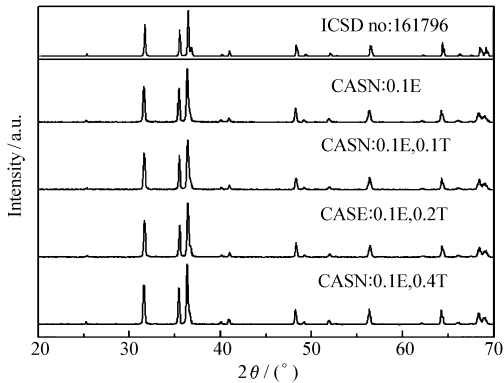


图 2 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉 XRD 和 CaAlSiN_3 标准卡片(ICSD no. 161796)图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ compared with ICSD no. 161796

图 2 为实验合成的 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 荧光粉 XRD 图和 CaAlSiN_3 标准卡片(ICSD no. 161796)的对比图。从图 2 可以看出,所有样品的 X 射线衍射峰位置与标准卡片数据匹配良好,没有 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 体系荧光粉合成中常见杂质 AlN 的出现,说明合成样品为正交晶系 CaAlSiN_3 晶体,空间群为 $\text{Cmc}2_1$ ^[14]。根据离子半径的大小: $r(\text{Eu}^{2+}) = 0.117 \text{ nm}$, $r(\text{Ca}^{2+}) = 0.100 \text{ nm}$, $r(\text{Tm}^{3+}) = 0.088 \text{ nm}$, $r(\text{Al}^{3+}) = 0.054 \text{ nm}$, $r(\text{Si}^{4+}) = 0.040 \text{ nm}$ ^[15],RE(Eu^{2+} 和 Tm^{3+}) 会取代 Ca^{2+} 进入其格位,因此少量稀土离子 RE(Eu^{2+} 和 Tm^{3+}) 的掺杂并未改变 CaAlSiN_3 的晶体结构^[17]。

图 3 给出了不同波长激发和监测不同发光位置得到的 $\text{CaAlSiN}_3\text{:0.1% Eu}^{2+}$ 和 $\text{CaAlSiN}_3\text{:0.1% Eu}^{2+},0.2\% \text{Tm}^{3+}$ 样品的激发(谱线 a ~ d)和发射光谱(谱线 e ~ h)。对于 $\text{CaAlSiN}_3\text{:0.1% Eu}^{2+}$ 单掺杂样品,在 254 和 450 nm 激发下均可观察到中心波长位于 630 nm 附近的宽带

发光,分别对应于图3谱线a和谱线b。监控630 nm发现样品激发光谱具有200~550 nm的宽激发带,激发谱主要由3个带状峰构成,峰位依次为240、330和450 nm。其中,240 nm激发峰源于电子在基质价带和导带间的跃迁,330 nm和450 nm激发峰则归因于 Eu^{2+} 离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 跃迁。根据晶体场理论,基质中 N_3^- 的存在,使得稀土离子 Eu^{2+} 的 d 轨道发射分裂并重排,导致了样品能有效地被紫外-蓝绿光宽带激发。基质 CaAlSiN_3 中只有一种 Ca 格位,掺杂离子 Eu^{2+} 进入 Ca^{2+} 格位并作为发光中心^[13,18]。仔细研究发现,随着共掺杂离子 Tm^{3+} 的引入, $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$ 样品的发射光谱除了630 nm的宽带发射外,在254 nm派发下可观察到位于654和800 nm的两个线状峰(图3谱线c),分别归属于 Tm^{3+} 离子的 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁^[19],在450 nm激发下,仍然可观察到明显的 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁发光。

监测 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$ 样品位于630和800 nm的两个发射峰,分别得到对应于图3谱线g和谱线h所示的激发光谱。其中,监测630 nm发光得到的激发光谱与 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ 单掺样品相比(图3谱线g和谱线e相比),除了254 nm的宽带峰强度减弱之外光谱形状无明显区别,进一步证明了630 nm左右的发光来源于 Eu^{2+} 离子的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 跃迁,而800 nm的发光来源于 Tm^{3+} 离子的 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁发光。监测800 nm发光得到的激发光谱与 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ 单掺样品相比(图3谱线h和谱线f相比),位于254 nm附近的宽带峰强度明显增强且有所红移,且发光信号很弱。

为了进一步探究 Tm^{3+} 对其荧光性能的影响,固定 Eu^{2+} 的掺杂量为0.1%,改变 Tm^{3+} 的掺杂量,如图4所示,随着 Tm^{3+} 掺杂量的变化,发射光谱的峰位没有明显变化,但可看到来源于 Tm^{3+} 离子的800 nm发光强度逐渐增强,同时,随 Tm^{3+} 离子浓度的增加,来源于 Eu^{2+} 的630 nm发光逐渐减弱。

我们之前的研究结果表明,在低掺杂浓度下 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ 单掺样品可观察到明显的长余辉现象^[13]。图5A给出了样品 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ 实体和余辉发光照片以及余辉发射光谱。由图可知,样品在停止紫外光照射后,能够观察到明显的红色余辉发光。照射后不同时间(1~5 min)测定的余辉发射光谱也证实样品存在余辉发射,且发射峰峰位和峰型均与其荧光光谱一致,说明 Eu^{2+} 同样是余辉发光的发光中心。如图5B所示, Tm^{3+} 共掺杂的样品其余辉发光具有630和800 nm两个余辉峰,与荧光光谱相同。由于 Tm^{3+} 的800 nm发光位于近红外区,肉眼无法分辨,随着 Tm^{3+} 的掺入,在暗房内肉眼可辨 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 的红色长余辉发光被猝灭,与图4所示的荧光性能具有相同的变化趋势。一般观点认为,余辉发光现象的产生是由于激发态电子被低能级陷阱俘获后,在热激励下(通常为室温)从陷阱返回到激发态,最后以辐射跃迁的方式得到长余辉发光^[21]。根据其他氮(氧)化物荧光粉有关长余辉发光的报道^[20],具体到本文中

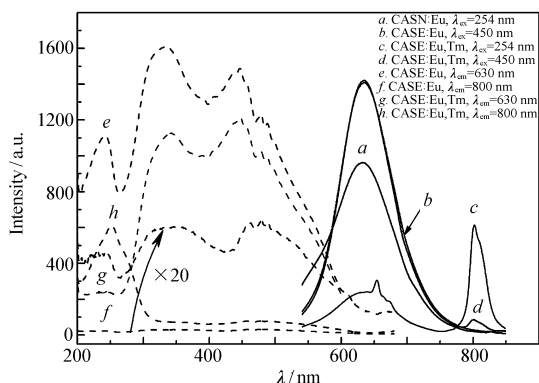


图3 不同波长下激发和监测不同发光位置得到的 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$ 样品的激发和发射光谱

Fig. 3 Excitation and emission spectra of $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}, 0.2\% \text{Tm}^{3+}$ phosphor under different excitation and monitoring at different emission

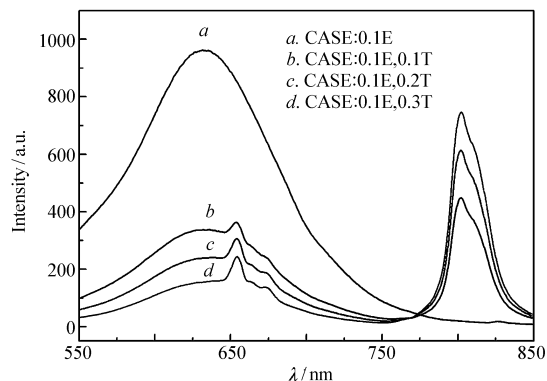


图4 不同浓度 Tm^{3+} 共掺杂 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 样品的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ phosphors with various Tm^{3+} doping concentration ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$)

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 体系,推测其陷阱来源:样品中含有的微量 O 取代 N 原子形成 O_N^\cdot 正电子陷阱,高温合成过程中不可避免地会有 Ca 的损失并产生 Ca 空位 V_Ca^\cdot ,稀土离子掺杂引入 $\text{Eu}_\text{Ca}^\cdot$ 等电子陷阱和 Tm^{3+} 不等价取代 Ca^{2+} 形成 $\text{Tm}_\text{Ca}^\cdot$ 陷阱^[22-24]。其中,第一种陷阱是作为电子陷阱俘获激发态电子,后 3 种陷阱则是作为空穴陷阱俘获紫外激发时产生的空穴。

图 6 为样品 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 的余辉衰减曲线,可以看出, $\text{CaAlSiN}_3:0.1\%\text{Eu}^{2+}$ 表现出优异的红色余辉性能;但随着 Tm^{3+} 的掺入和掺杂量的增加,荧光粉的余辉性能逐渐减弱。如图 6 所示,样品的余辉衰减曲线符合二次衰减规律,可用公式表示为 $I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$,式中, I 为时间 t 时的发光强度, I_0 为背景发光强度, A_1 和 A_2 为常数, τ_1 和 τ_2 为拟合余辉时间^[25]。计算得到相应 4 个样品的余辉时间 τ_1 分别为 5.347、5.239、5.220 和 4.653 s, τ_2 分别为 41.810、46.630、43.189 和 39.019 s。由此可见, Tm^{3+} 的掺入和掺杂量的增加改变了各样品的余辉衰减行为。

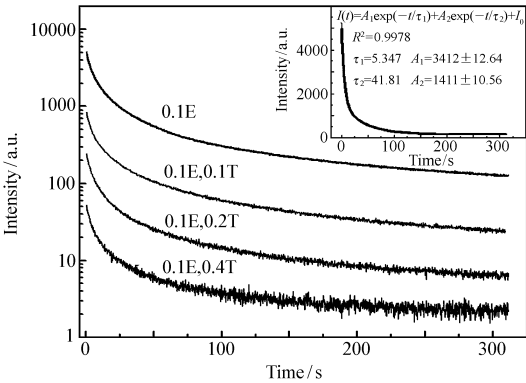


图 6 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 的余辉衰减曲线
Fig. 6 Afterglow decay curves of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$

晶体中缺陷所形成陷阱能级的深度和陷阱中所束缚载流子的数量决定着发光材料的余辉性能(包括余辉时间和亮度),而热释光谱是目前为止讨论陷阱能级分布的最有效手段之一^[26]。图 7A 和 7B 为样品 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 归一化后的热释光谱图,由图 7 可以看出,样品 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\%\text{Eu}^{2+}$ 的热释峰经高斯拟合可分为两个热释峰,分别位于 89.0 和 186.4 $^\circ\text{C}$;而共掺入 Tm^{3+} 样品的热释峰则呈对称峰型,峰位均位于 171 $^\circ\text{C}$ 。以上说明, Tm^{3+} 离子的掺入,使得低温区域(89.0 $^\circ\text{C}$)的热释峰消失,从而改变材料中陷阱能级的分布。实际上,室温下高效长余辉发光材料的热释发光峰峰位是在 27 ~ 147 $^\circ\text{C}$ 范围内^[27];当热释峰峰位超过 147 $^\circ\text{C}$ 时,常温热激励不足以将深陷阱中的电子重新激发至激发态,并且深陷阱还有可能再俘获从浅陷阱中释放出来的电子。因此,共掺杂 Tm^{3+} 离子的结果是陷阱集中分布于较高能级,使得电子无法从陷阱中脱陷,从而减弱了样品的余辉发光性能。同时, Tm^{3+} 的引入及掺杂量的增加,引起了浓度淬灭现象,因为掺杂量的增加会减小陷阱间的相对距离,增加激发态电子在陷阱之间传

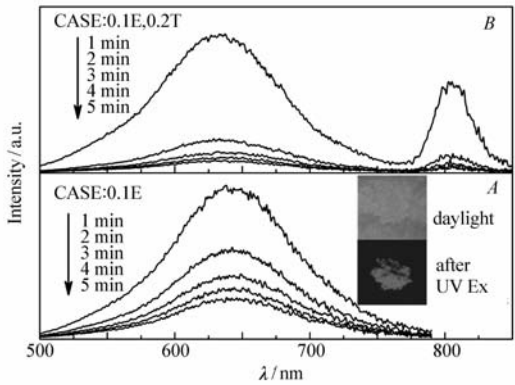


图 5 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\%\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\%\text{Eu}^{2+},0.2\%\text{Tm}^{3+}$ 样品的余辉发射光谱,图 5A 中插图为 $\text{CaAlSiN}_3:0.1\%\text{Eu}^{2+}$ 实体和余辉发光照片
Fig. 5 Afterglow emission spectra of $\text{CaAlSiN}_3:0.1\%\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaAlSiN}_3:0.1\%\text{Eu}^{2+},0.2\%\text{Tm}^{3+}$ samples, the insets of Fig. 5A show the photographs of the sample in the daylight and after switching of the UV excitation

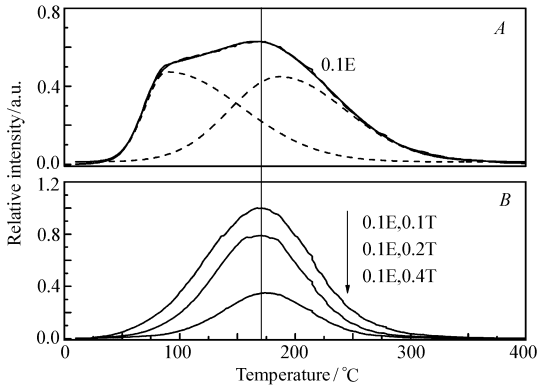


图 7 样品 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$ 归一化后的热释光谱图
Fig. 7 Thermoluminescence glow curve of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+},\text{Tm}^{3+}$

递的可能性,使得激发态电子可能被缺陷俘获形成无辐射跃迁,从而导致发光强度的减弱(图6)。随着 Tm^{3+} 离子掺杂浓度的增加,热释发光强度逐渐减弱,进一步证实了 Tm^{3+} 引入所导致的浓度淬灭现象(图7B)。

3 结 论

通过高温固相法合成了共掺不同 Tm^{3+} 浓度的 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,荧光光谱分析表明,系列样品能被紫外-蓝光区域光有效激发, Tm^{3+} 的掺入会在一定程度较减弱荧光强度。余辉性能测试表明, $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ 具有较为优良的红色长余辉发光性能;但随着 Tm^{3+} 离子的掺入和掺杂量的增加,余辉强度会降低。热释光谱分析结果解释了 Tm^{3+} 是通过改变材料中陷阱能级的分布及深度来影响余辉性能。虽然 Tm^{3+} 对余辉性能起到了减弱效果,但对进一步研究其它三价稀土离子共掺对 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 体系余辉性能的影响具有启示意义。

参 考 文 献

- [1] Van den Eeckhout K, Smet P F, Poelman D. Persistent Luminescence in Eu^{2+} -doped Compounds: A Review[J]. *Materials*, 2010, **3**(4):2536-2566.
- [2] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. A New Long Phosphorescence Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, **143**(8):2670-2673.
- [3] Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of Long Phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ [J]. *J Lumin*, 1997, **72/73/74**:287-289.
- [4] LIU Yingliang, LEI Bingfu, KUANG Jinyong, et al. Advances in Long Lasting Phosphorescent Materials[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2009, **25**(8):1323-1329 (in Chinese).
刘应亮,雷炳富,邝金勇,等.长余辉发光材料研究进展[J]. *无机化学学报*, 2009, **25**(8):1323-1329.
- [5] WANG Hongjie, MA Tengfei, ZHANG Su, et al. Luminescence Properties of Eu^{2+} Activated CaO-MgO-SiO_2 Long-lasting Phosphorescence Glasses[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2016, **33**(1):63-69 (in Chinese).
王洪杰,马腾飞,张粟,等.激活 CaO-MgO-SiO_2 长余辉玻璃发光性质[J]. *应用化学*, 2016, **33**(1):63-69.
- [6] Van den Eeckhout K, Poelman D, Smet P F. Persistent Luminescence in Non- Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review[J]. *Materials*, 2013, **6**(7):2789-2818.
- [7] Xie R J, Hintzen H T. Optical Properties of (Oxy) Nitride Materials: A Review[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, **96**(3):665-687.
- [8] Xie R J, Hirosaki N, Li Y Q, et al. Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications [J]. *Materials*, 2010, **3**(7):3777-3793.
- [9] Qin J L, Zhang H R, Lei B F, et al. Preparation and Afterglow Properties of Highly Condensed Nitridosilicate $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor[J]. *J Lumin*, 2014, **152**:230-233.
- [10] Li J F, Lei B F, Qin J L, et al. Temperature-Dependent Emission Spectra of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ Phosphor and Its Afterglow Properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, **96**(3):873-878.
- [11] Smet P F, Van den Eeckhout K, Bos A J J, et al. Temperature and Wavelength Dependent Trap Filling in $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) Persistent Phosphors[J]. *J Lumin*, 2012, **132**(3):682-689.
- [12] Botterman J, Van den Eeckhout K, Bos A J J, et al. Persistent Luminescence in $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ Phosphors[J]. *Opt Mater Express*, 2012, **2**(3):341-349.
- [13] Wang J, Zhang H R, Lei B F, et al. Enhanced Photoluminescence and Phosphorescence Properties of Red $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor via Simultaneous UV-NIR Stimulation[J]. *J Mater Chem C*, 2015, **3**(17):4445-4451.
- [14] Uheda K, Hirosaki N, Yamamoto H, et al. Host Lattice Materials in the System $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$ for White Light Emitting Diode[J]. *Phys Status Solidi A*, 2006, **203**(11):2712-2717.
- [15] Piao X Q, Machida K, Horikawa T, et al. Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(18):4592-4599.
- [16] Uheda K, Hirosaki N, Yamamoto Y, et al. Luminescence Properties of a Red Phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for White Light-emitting Diodes[J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2006, **9**(4):H22-H25.
- [17] Shannon R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr A*, 1976, **32**(5):751-926.
- [18] Wu Q S, Wang Y H, Yang Z G, et al. Synthesis and Luminescence Properties of Pure Nitride $\text{Ca-}\alpha\text{-sialon}$ with the Composition $\text{Ca}_{1.4}\text{Al}_{2.8}\text{Si}_{9.2}\text{N}_{16}$ by Gas-Pressed Sintering[J]. *J Mater Chem C*, 2014, **2**(5):829-834.

- [19] SU Jun, ZHANG Zhenhua, ZHAO Huifeng, *et al.* Up-conversion Luminescence Properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Co-doped Silicate Glasses[J]. *Chinese J Lumin*, 2016, **37**(5):526-531 (in Chinese).
苏俊, 张振华, 赵会峰, 等. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺的硅酸盐上转换发光性能[J]. 发光学报, 2016, **37**(5):526-531.
- [20] Zeuner M, Pagano S, Schnick W. Nitridosilicates and Oxonitridosilicates: From Ceramic Materials to Structural and Functional Diversity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, **50**(34):7754-7775.
- [21] YANG Qu, LIU Yingliang, YU Caixia, *et al.* Temperature Dependence of Luminescence Property of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphors[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2011, **27**(9):1715-1720 (in Chinese).
阳区, 刘应亮, 余彩霞, 等. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料发光性能与温度依赖研究[J]. 无机化学学报, 2011, **27**(9):1715-1720.
- [22] Miyamoto Y, Kato H, Honna Y, Yamamoto H, *et al.* An Orange-Emitting, Long-Persistent Phosphor $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}, \text{Tm}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 2009, **156**(9):J235-J241.
- [23] Lei B F, Machida K, Horikawa T, *et al.* Reddish-Orange Long-Lasting Phosphorescence of $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ Phosphor[J]. *J Electrochem Soc*, 2010, **157**(6):J196-J201.
- [24] Qin J L, Zhang H R, Lei B F, *et al.* Thermoluminescence and Temperature-Dependent Afterglow Properties in $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, **96**(10):3149-3154.
- [25] WANG Yuhua, WANG Lei, ZHANG Shuihe. Preparation of Blue Long Afterglow Phosphors $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ and Its Luminescent Properties[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2005, **26**(11):1990-1993 (in Chinese).
王育华, 王雷, 张水合. 蓝色长余辉材料 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 的合成及其发光性能[J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(11):1990-1993.
- [26] Li Y, Li B H, Ni C C, *et al.* Synthesis, Persistent Luminescence, and Thermoluminescence Properties of Yellow $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) and Orange-Red $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor[J]. *Chem Asian J*, 2014, **9**(2):494-499.
- [27] Lecointre A, Bessiere A, Bos A J J, *et al.* Designing a Red Persistent Luminescence Phosphor: The Example of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$)[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(10):4217-4227.

Influence of Tm^{3+} Codopant on Luminescence Properties of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor

ZHANG Haoran, WANG Jin, LEI Bingfu*, LIU Yingliang

(Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center for Optical Agriculture, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract A series of Eu^{2+} single doped and Tm^{3+} co-doped CaAlSiN_3 phosphors were synthesized by high temperature solid-reaction method. Photoluminescence, afterglow emission and thermoluminescence glow curve investigations indicate that $\text{CaAlSiN}_3:0.1\% \text{Eu}^{2+}$ sample possesses excellent photoluminescence properties with broad emission band located at about 630 nm. The introduction of Tm^{3+} codopant creates new emission bands located 654 nm and 800 nm, respectively, which are originated from Tm^{3+} in CaAlSiN_3 matrix. However, the Tm^{3+} codopant causes the disappearance of 89.0 °C thermoluminescence glow peak, which indicates that the introduction of Tm^{3+} has changed the defect distribution and their concentrations, thus decreasing the visible 630 nm red light afterglow of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$.

Keywords $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$; rare earth co-doped; persistent luminescence; traps

Received 2016-08-16; Revised 2016-09-20; Accepted 2016-09-21

Supported by the National Natural Science Foundations of China (No. 21171071, No. 21371062), the Teamwork Projects Funded by the Guangdong Natural Science Foundation (No. S2013030012842)

Corresponding author: LEI Bingfu, professor; Tel: 020-85282603; Fax: 020-85280319; E-mail: tleibf@scau.edu.cn; Research interests: optical agriculture, inorganic luminescence materials