

Ce³⁺激活 Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F 荧光材料的电子结构及发光特性

李琼瑛¹, 倪海勇², 王灵利², 张秋红², 李许波¹, 丁建红¹

(1. 广州有色金属研究院 稀有金属科技有限公司, 广州 510650;

2. 广州有色金属研究院 稀有金属研究所, 广州 510650)

摘 要: 利用基于密度泛函理论框架下的平面波赝势法和广义梯度近似, 计算分析 Ca_{0.97}Sr_{1.97}AlO₄F 晶体结构的能带结构、态密度及电子密度差; 采用价键理论研究 Ca_{0.97}Sr_{1.97}AlO₄F 的共价性, 并探讨 Ce³⁺在 Ca_{0.97}Sr_{1.97}AlO₄F 体系中的激发、发射光谱及荧光寿命。结果表明, 价带主要由 O、F 原子的 2p 轨道构成, 导带则主要由 Al 原子的 2p 轨道和 Sr(1)和 Sr(2)原子的 4d 轨道构成, 能带间隙为 6.235 eV; 在 Sr₃AlO₄F 掺入 Ca²⁺离子后, Ca/Sr(2)—O 和 Ca/Sr(2)—F 共价性明显增强; Ce³⁺离子在十配位的 Sr(1)O₈F₂ 和八配位的 Sr(2)O₆F₂ 格位中的发射主峰分别约为 472 和 550 nm, 荧光寿命($\tau_{1/e}$)分别为 38.35 和 49.45 ns。

关键词: 荧光材料; 稀土; 电子结构; 发光性能; 第一性原理

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

Electronic structure and luminescent properties of Ce³⁺ activated Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F phosphor

LI Qiong-ying¹, NI Hai-yong², WANG Ling-li², ZHANG Qiu-hong², LI Xu-bo¹, DING Jian-hong¹

(1. Science and Technology Company of Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. Institute of Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The energy band structure, density of states and electronic density difference of Ca_{0.97}Sr_{1.97}AlO₄F were calculated using the planewave pseudopotential method based on density function theory and generalized gradient approximation. The covalence of Ca_{0.97}Sr_{1.97}AlO₄F was studied with valence bond theory. The excitation and emission spectra and fluorescent lifetimes of Ca_{0.97}Sr_{1.97}AlO₄F doped with Ce³⁺ were investigated. The results show that the valence band is mostly composed of O and F 2p orbital, while the conduction band is mainly constructed from the Sr(1), Sr(2) atoms 4d and Al atoms 2p orbits, the energy gap is 6.235 eV. The bond covalence of Ca/Sr(2)—O and Ca/Sr(2)—F is strengthened with increasing the concentration of Ca²⁺ in Sr₃AlO₄F host. The emission peaks and fluorescence lifetime ($\tau_{1/e}$) of Ce³⁺ in both two sites of 10-fold oxy-fluoride coordination (Sr(1)O₈F₂) and 8-fold coordination (SrO₆F₂) are about 472 nm, 38.35 ns and 550 nm, 49.45 ns, respectively.

Key words: fluorescence material; electronic structure; rare earth; luminescence; first principles

采用蓝光氮化镓发光二极管(Light emission diode, LED)+黄光荧光粉(Y₃Al₅O₁₂:Ce, YAG:Ce)组合制成白光 LED, 其耗电量仅为白炽灯的 1/8, 日光灯的 1/2,

使用寿命可达 1×10⁵ h(约为荧光灯 10 倍)^[1], 这种新型、节能、长寿命、全固体化的白色光源已成为 21 世纪初期的新一代照明光源。

基金项目: 广州市珠江科技新星资助项目(2011J2200034); 广东省第一批战略新兴产业项目(粤财工[2010]633 号))

收稿日期: 2013-07-25; 修订日期: 2014-03-20

通信作者: 倪海勇, 高级工程师, 博士; 电话: 020-61086469; E-mail: nhygd@163.com

荧光转化型白光LED具有制作简单,成本低,技术成熟,易产业化等优点。当前蓝色LED+黄色荧光粉(YAG:Ce³⁺)是工业上实现白光最常用的方法,然而,因YAG:Ce荧光粉发射光谱中红光成分少,按蓝光LED+YAG:Ce荧光粉方案封装成低色温(<4000 K)白色LED的显色性较低,弥补了YAG:Ce红光不足的问题。因此,为获得颜色均匀、显色性高的高品质白光LED照明光源,近年来新型紫光LED激发的三基色荧光材料成为研究热点^[2-5]。

Sr₃AlO₄F^[6]、Ca_xSr_{3-x}AlO₄F^[7]、Ba_xSr_{3-x}AlO₄F^[8-9]、Sr₃GaO₄F^[10]碱土氟铝酸盐荧光粉具有相同晶体结构,属于六方晶系, *I4/mcm* 点群,具有良好的发光性能,近年来被广泛关注。在Ca_xSr_{3-x}AlO₄F体系中掺入Ca²⁺能有效提高发光强度,使激发光谱宽化和发射光谱红移,且Ca²⁺掺入量为 $x=0.4$ 时发射强度最高^[7]。而在Ba_xSr_{3-x}AlO₄F体系中,Ba²⁺主要取代Sr(1)O₈F₂格位,发射峰出现蓝移的现象^[8-9]。同样可在Sr₃GaO₄F体系中观察到类似的蓝移发光现象^[10]。

在此,本文作者详细研究了Ce³⁺离子激活Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F荧光粉的电子能带结构、共价性及Ce³⁺离子在Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F荧光粉中十配位Sr(1)O₈F₂格位和八配位Sr(2)O₆F₂格位中的激发、发射光谱、荧光寿命等发光特性。

1 实验

1.1 样品制备

采用高温固相法合成荧光粉Ca_{0.97}Sr_{2.03-2x}Ce_xNa_xAlO₄F($x=0.05$)。原材料为SrCO₃(AR), CaCO₃(AR), SrF₂(AR), Al₂O₃(99.99%), CeO₂(99.99%), Na₂CO₃(AR)。Na⁺为电荷补偿剂。按照上述化学组成配比后,在玛瑙研钵中加入乙醇,样品研磨20 min,将混合物放入坩埚中,以碳块作为还原剂,在1250℃保温6 h,得到最终产物。

1.2 样品表征

采用德国Bruker Advanced D8 X射线粉末衍射仪测试样品的晶体结构,测试条件如下:波长 $\lambda=0.15405$ nm,扫描速度10 (°)/min。样品的激发、发射光谱采用英国爱丁堡FSL-920瞬态稳态荧光光谱仪测试,激光光源为150 W的氙灯,测试温度为室温。

1.3 电子能带结构计算方法

采用密度泛函理论的平面波赝势法(PWP)和广义

梯度近似(GGA)方法^[11-17]计算处理Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F体系的电子能带结构,其算法已植入CASTEP计算程序中。*k* 网格(*k*-mesh)大小为3×3×2,平面波截止能量、原子间相互作用力收敛标准与能量收敛标准分别设为300 eV、0.1 eV/nm、2.0×10⁻⁶ eV/atom。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图1所示为Ca_{0.97}Sr_{2.03-2x}Na_xCe_xAlO₄F($x=0.05$)的XRD谱。由晶体结构数据可知,Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F晶体属于*I4/mcm*四方晶系^[6-10],晶胞参数 $a=6.6517$ Å, $c=10.9443$ Å, $c/a=1.6453$ 。由XRD谱发现,掺杂少量的Ce³⁺离子不影响Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F相态结构变化。

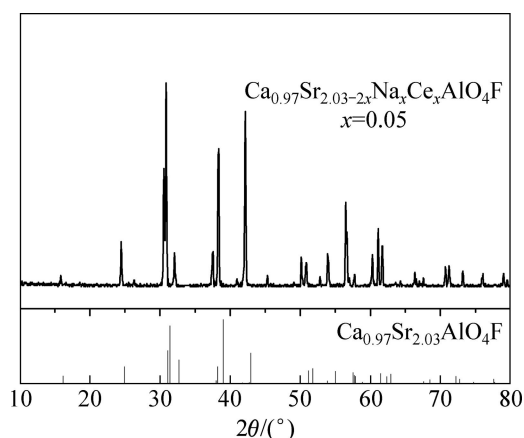


图1 Ca_{0.97}Sr_{2.03-2x}Na_xCe_xAlO₄F($x=0.05$)的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of Ca_{0.97}Sr_{2.03-2x}Na_xCe_xAlO₄F ($x=0.05$)

2.2 Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F 电子能带结构

Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F的能带结构如图2所示。由图2

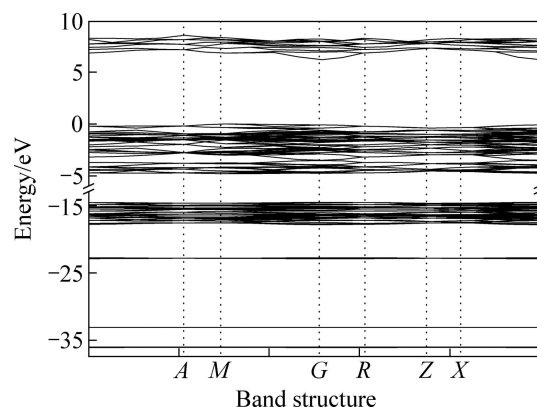


图2 Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F的能带结构

Fig. 2 Band structure of Ca_{0.97}Sr_{2.03}AlO₄F

可知,其能带可以分成5个区域: $-36 \sim -33$ eV, $-22 \sim -23$ eV, $-14 \sim -18$ eV 之间的区域,价带区和导带区。图中 A , M , G , R , Z , X 代表布里渊区(Brillouin zone)的高对称点,导带底位于 G 点,能带间隙为 6.235 eV。

图3所示为 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 晶体中电子的态密度(Density of states, DOS)和分态密度(Partial density of states, PDOS)。由图3可见,Al、F和O原子轨道对 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 的价带都有贡献,而导带则由 Al、Ca、Sr 原子的轨道构成。 $-32 \sim -36$ eV 的轨道分别主要来源于 Sr 和 Ca 原子的 5s 和 4s 轨道, $-22 \sim -23$ eV 的区域则由 F 原子的 2p 轨道能级构成。 $-14 \sim -18$ eV 的区域是由 Sr(1)的 4p, Ca, Al 原子的 3p 轨道及 O 原子的 2s 轨道能级构成。 $-10 \sim 0$ eV 的价带主要由 O、F 原子的 2p 和 Al 原子的 3s、3p 轨道能级构成。0 eV 以上的导带则主要由 Al 原子的 2p 轨道和 Sr(1)和 Sr(2)原子的 4d 轨道能级构成。综上所述, $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 晶体费米面附近的能带结构主要由 Sr(1)和 Sr(2)原子和 O、F 原子轨道决定。

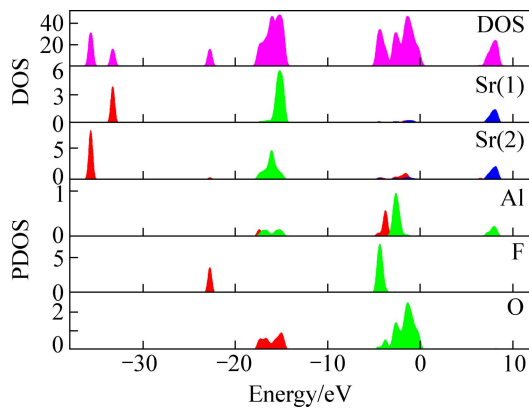


图3 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 的 DOS 和 PDOS

Fig. 3 DOS and PDOS of $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$

图4所示为 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 电子密度分布图。 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 晶体中含有两种 Sr^{2+} 格位,一种是位于 AlO_4 四面体包围中,并且周围由 8 个氧原子和 2 个氟原子配位,表示为 $\text{Sr}(1)\text{O}_8\text{F}_2$; 另一种 Sr^{2+} 格位由两个氟原子以及两个氟原子平面的上面和下面的各 3 个氧原子配位,表示为 $\text{Sr}(2)\text{O}_6\text{F}_2$ 。通过对比 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 电子密度分布图发现,在 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 体系中掺 Ca^{2+} 后, Sr(2)格位的周围配体电子云密度增加,共价性增加,因电子云膨胀效应使得 Ce^{3+} 的能级重心下降,发射光谱发生红移(见 2.3 节中的讨论)。

关于 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 体系价键的共价性可以通过式(1)~(4)来估算^[18]:

$$E_h^\mu = 39.74/d^{2.48} \quad (1)$$

$$E_g^\mu = E_h^\mu + C^\mu \quad (2)$$

$$f_c = E_h^\mu / E_g^\mu \quad (3)$$

$$f_i = C^\mu / E_g^\mu \quad (4)$$

式中: E_g^μ 代表该键长平均能量间隙; E_h^μ 代表该键长同性极化能(eV),与共价性相对应; C^μ 代表该键长异性极化能(eV),与离子性相对应; f_i 代表化学键的离子性(Ionicity); f_c 代表化学键的共价性(Covalency); d 为化学键键长(Å)。根据复杂晶体的键子式方程,利用 Philips-Van Vechten-Levine (P-V-L)理论方法,对每个键子式进行相似的化学键参数计算。先利用键子式(5)分解复杂晶体 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$, 得到上述两种晶体的键子式分解式(式(8)和(9)),

$$A_{a_1}^1 A_{a_2}^2 \dots A_{a_i}^i B_{b_1}^1 B_{b_2}^2 \dots B_{b_j}^j = \sum_{i,j} A_{m_i}^i B_{n_j}^j \quad (5)$$

$$m_i = \frac{N(B^j - A^i)a_i}{N_{cA_i}} \quad (6)$$

$$n_j = \frac{N(A^i - B^j)b_j}{N_{cB_j}} \quad (7)$$

式中, $A_{a_1}^1 A_{a_2}^2 \dots A_{a_i}^i B_{b_1}^1 B_{b_2}^2 \dots B_{b_j}^j$ 代表任何一个复杂晶体的分子式, A^i , B^j 分别表示不同元素或同一元素的不同对称性格位。 N_{cA} 和 N_{cB} 分别为 A 和 B 离子的配位数。 a_i 和 b_j 分别代表 A 和 B 离子在晶胞中占据的离子个数; 根据键子式(5)得到化学分子式 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 的化合物键子式(6)和(7)。

$$\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F} = \text{Sr}(1)_{4/5}\text{O}_{4/3} + \text{Sr}(1)_{1/5}\text{F}_{1/3} +$$

$$\text{Sr}(2)_{3/2}\text{O}_2 + \text{Sr}(2)_{1/2}\text{F}_{2/3} + \text{AlO}_{2/3} \quad (8)$$

$$\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F} = \text{Sr}(1)_{4/5}\text{O}_{4/3} +$$

$$\text{Sr}(1)_{1/5}\text{F}_{1/3} + \text{Ca}_{2.91/4}\text{Sr}(2)_{3.09/4}\text{O}_2 + \text{Ca}_{1.94/8}\text{Sr}(2)_{2.06/8}\text{F}_{2/3} + \text{AlO}_{2/3} \quad (9)$$

根据上述能带理论计算结果及键子式分解式,确定在 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 体系中平均能量间隙 E_g 为 6.235 和 6.336 eV。在 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 体系中(见图 4(a)), Sr—O 和 Sr—F 键长分别 269.7 和 251.9 pm^[8]。而在 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 体系中, Sr/Ca—F 和 Sr/Ca—O 键长分别为 247.5 和 261.2 pm^[8](见图 4(b)), 代入式(1)~(4), 得到 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 的化学键参数。

从表 1 可见,在 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 掺入 Ca^{2+} 离子后, Ca/Sr(2)—O 和 Ca/Sr(2)—F 共价性明显增强, Ce^{3+} 取

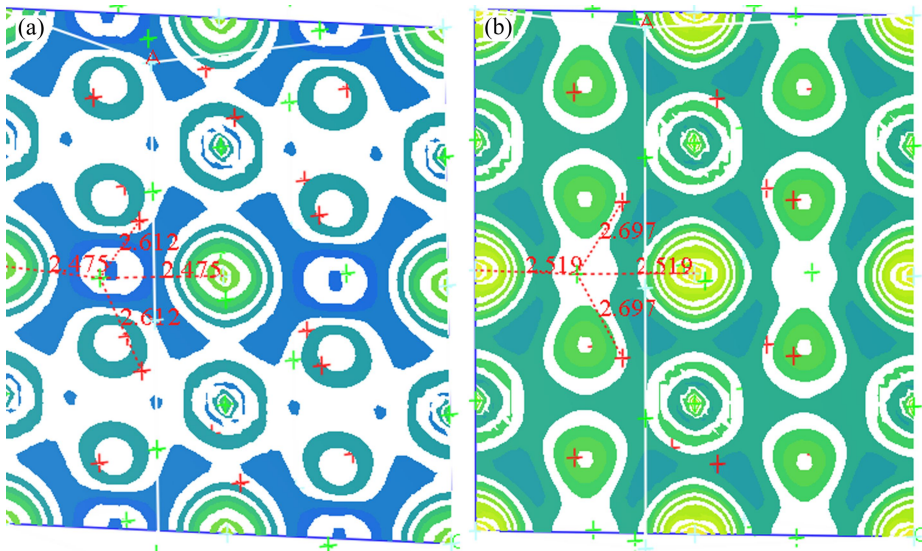


图 4 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 的电子密度分布图

Fig. 4 Electronic density distribution for $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ (a) and $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ (b)

表 1 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 体系中价键参数计算结果

Table 1 Calculated results of bond parameters in $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ and $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ host							
Host	Bond	Bond length/pm	E_g^μ/eV	E_h^μ/eV	C^μ/eV	f_i	f_c
$\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$	Sr(2)—O	269.7	5.28	3.393	4.045	0.587	0.413
	Sr(2)—F	251.9	6.07	4.019	4.548	0.561	0.438
$\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$	Ca/Sr(2)—O	261.2	5.23	3.673	3.723	0.506	0.493
	Ca/Sr(2)—F	247.5	6.01	4.199	4.299	0.512	0.488

代 $\text{S}^{2+}(2)$ 格位时,受晶体场影响, Ce^{3+} 离子的重心下降,发射光谱发生红移。

2.3 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{1.93}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{AlO}_4\text{F}$ 的发射和激发光谱

图 5 所示为在低温 (5 K) 条件下 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{1.93}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{AlO}_4\text{F}$ 激发和发射光谱。以 401 nm 作为激发波长时,发射光谱(a)发射主峰分别位于约 472 和 515 nm 处,两发射峰值之间能量相差 0.343×10^{-19} J(波数 1731 cm^{-1})。一般来说, Ce^{3+} 在一个格位发射两个发射峰,主要来自 Ce^{3+} 离子的最低 5d 轨道激发带跃迁至基态 $^2F_J(J=5/2, 7/2)$,两峰能级差一般为 0.3972×10^{-19} J(2000 cm^{-1})左右。通常在低温时,由于声子耦合作用降低,可以很好地分辨这两个峰,因此,将发射光谱(a)的发射主峰约 472 和 514 nm 归属于来自一个格位的 Ce^{3+} 离子发射,将两个发射峰分别标示为 I_a 和 I_b ,将这个格位标识为 $\text{Ce}^{3+}(1)$ 。进一步通过仔细观察发射光谱(a)发现,在 550~700 nm 波长区间内,发射光谱比正常的 Ce^{3+} 发射更宽。晶体结构数据显示,在 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 晶体中存在十配位的

$\text{Sr}(1)\text{O}_8\text{F}_2$ 和八配位 $\text{Sr}(1)\text{O}_6\text{F}_2$ 两种格位。因此,采用 435 nm 作为激发波长,得到发射光谱(c),发射主峰位于约 515(见图 5(f)中 I_b)和 558 nm(见图 5(f)中 II_a)处,其中约 515 nm 处的发射来自 $\text{Ce}^{3+}(1)$ 的发射,而约 558

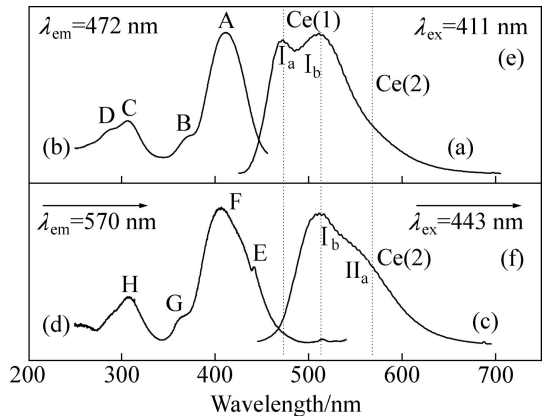


图 5 5 K 时 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ ($x=0.05$) 的发射和激发光谱

Fig. 5 Emission and excitation spectra of $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ ($x=0.05$) at 5 K

nm 的发射归属于 $\text{Ce}^{3+}(2)$ 的发射。然而,在液氮温度下,依然无法观察到 $\text{Ce}^{3+}(2)$ 格位从最低 5d 轨道能级跃迁至 $^2F_{5/2}(J=5/2, 7/2)$ 双峰的发射,这可能与更强的声子耦合作用有关。

当监测发射光谱(见图 5(a))的发射主峰(I_a , 472 nm 处),得到激发光谱(b)。该激发光谱(b)分别由 A(约 411 nm)、B(约 368 nm 处)、C(约 308 nm 处)、D(约 287 nm 处)4 个激发带能级构成,最低激发带位于 411 nm 处。因此,将发射主峰(I_a : 约 472 nm 处)归属于来自 $\text{Ce}^{3+}(1)$ 格位的发射,对应的发射主峰(I_a , 472 nm 处)得到的激发带 A(约 411 nm 处)归属于来自 $\text{Ce}^{3+}(1)$ 格位的最低 5d 轨道能级。同时也发现,当监测发射光谱(见图 5(c))的发射主峰时(II_a , 550 nm 处)时,得到激发光谱(d),该激发曲线(d)由激发带 E(约 442 nm 处)、F(约 408 nm 处)、G(约 362 nm 处)、H(约 308 nm 处)4 个激发带能级构成。因此,激发带 E(约 442 nm 处)归属于来自 $\text{Ce}^{3+}(2)$ 格位的最低 5d 轨道能级。

2.4 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{1.93}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{AlO}_4\text{F}$ 荧光寿命

在低温 5 K 时,分别以 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{1.93}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{AlO}_4\text{F}$ 的 Ce^{3+} 离子的最低 5d 能级轨道 411 和 443 nm 作为激发波长,监测 472、550 nm 处的发射峰,得到荧光粉寿命光谱曲线,如图 6 所示。

$\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{1.93}\text{Ce}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{AlO}_4\text{F}$ 荧光寿命符合一阶指数衰减过程^[19]:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (10)$$

式中: I 和 I_0 为发光强度, t 是时间, τ 是指数部分衰减时间。分别对荧光寿命曲线(a)和(b)进行数学拟合,得到荧光寿命 $\tau_{1/e}$ 分别为 38.35 和 49.45 ns。

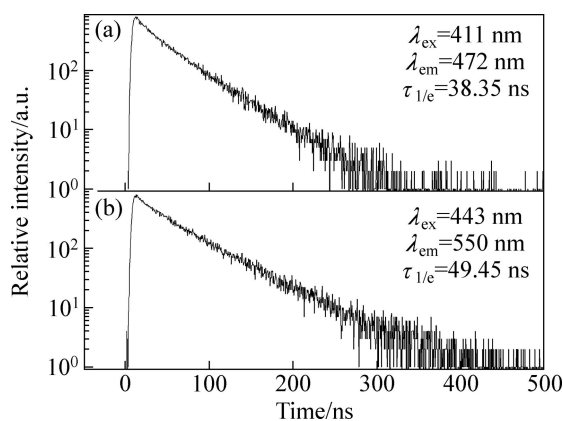


图 6 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ ($x=0.05$) 的荧光寿命曲线
Fig. 6 Decay curves of phosphor $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ ($x=0.05$) at 5 K

3 结论

1) $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ ($x=0.05$) 荧光粉由高温固相反应制备。 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 属于六方晶系, $I4/mcm$ 点群, 晶格参数 $a=6.8066(1) \text{ \AA}$, $c=11.1455(2) \text{ \AA}$, $c/a=1.6375$ 。 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 基质中存在 $\text{Sr}^{2+}(1)$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}(2)$ 两个格位。

2) 采用第一性原理计算分析了 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{1.97}\text{AlO}_4\text{F}$ 晶体结构的能带结构、态密度及电子密度差, 价带主要由 O、F 原子的 2p 轨道构成, 导带则主要由 Al 原子的 2p 轨道和 $\text{Sr}^{2+}(1)$ 和 $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}(2)$ 原子的 4d 轨道构成, 能带间隙为 6.235 eV。

3) 通过价键理论研究了 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 和 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03}\text{AlO}_4\text{F}$ 共价性, 结果表明, 在 $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}$ 掺入 Ca^{2+} 离子后, $\text{Ca}/\text{Sr}(2)-\text{O}$ 和 $\text{Ca}/\text{Sr}(2)-\text{F}$ 共价性明显增强, Ce^{3+} 取代 $\text{Sr}^{2+}(2)$ 格位时, 受到晶体场影响, Ce^{3+} 离子的重心下降, 发射光谱发生红移;

4) 通过 $\text{Ca}_{0.97}\text{Sr}_{2.03-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ ($x=0.05$) 样品的激发、发射光谱, 得到了 $\text{Ce}^{3+}(1)$ 在十配位 $\text{Sr}(1)\text{O}_8\text{F}_2$ 格位中的发射主峰分别约为 472 和 515 nm, 分别被来自 Ce^{3+} 离子的最低 5d 轨道激发带跃迁至基态 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 。激发光谱带由 A(约 411 nm 处)、B(约 368 nm 处)、C(约 308 nm 处)和 D(约 287 nm 处)4 个激发带能级构成。而 $\text{Ce}^{3+}(2)$ 在八配位 $\text{Sr}(2)\text{O}_6\text{F}_2$ 格位中的发射主峰约在 550 nm 处, 激发带由 E(约 442 nm 处)、F(约 408 nm 处)、G(约 362 nm 处)和 H(约 308 nm 处)4 个激发带能级构成。

5) $\text{Ce}(1)$ 和 $\text{Ce}^{3+}(2)$ 在低温 5 K 时在两个格位中的荧光寿命($\tau_{1/e}$)分别为 38.35 和 49.45 ns。

致谢

本项工作光谱测试在中山大学张剑辉老师协助下完成, 在此深表谢意。

REFERENCES

- [1] KOTTAISAMY M, THIYAGARAJAN P, MISHRA J, RAMACHANDRA RAO M S. Color tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphor and their blend for white LEDs[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(7): 1657-1663.
- [2] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, NAKAMURA S. Prospects for LED lighting[J]. Nature Photonics, 2009, 3: 179-181.

- [3] IM W B, FELLOWS N N, DENBAARS S P, SESHADRI R. $\text{La}_{1-x-0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sr}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_5$ solid solutions as tunable yellow phosphors for solid state white lighting[J]. *Journal of Materials and Chemistry*, 2009, 19(9): 1325–1330.
- [4] HECHT C, STADLER F, SCHMIDT P J, der GUENNE J S A, BAUMANN V, SCHNICK W. $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7\text{:Eu}^{2+}$ A nitridoalumosilicate phosphor for warm white light (pc)LEDs with edge-sharing tetrahedra[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1595–1601.
- [5] BACHMANN V, RONDA C, OECKLER O, SCHNICK W, MEIJERINK A. Color point tuning for $(\text{Sr,Ca,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ for white light LEDs[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(2): 316–325.
- [6] CHEN Wan-ping, LIANG Hong-bin, NI Hai-yong, HE Pei, SU Qiang. Chromaticity-tunable emission of $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F:Ce}^{3+}$ phosphor: Correlation with matrix structure and application in LEDs[J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2010, 157(5): J159–J163.
- [7] 彭 鹏, 庄卫东, 何华强, 刘荣辉, 胡运生, 马小乐. $\text{Sr}_{2.975-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_4\text{F:Ce}^{3+0.025}$ 荧光粉的制备及发光性能研究[J]. *中国稀土学报*, 2013, 31(4): 547–553.
PENG Peng, ZHUANG Wei-dong, HE Hua-qiang, LIU Rong-hui, HU Yun-sheng, MA Xiao-le. Luminescence properties of oxyfluoride phosphor $\text{Sr}_{2.975-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_4\text{F:Ce}^{3+0.025}$ for UV-LEDs[J]. *Journal of Chinese Rare Earth Society*, 2013, 31(4): 547–553.
- [8] 黄奇书, 倪海勇, 张秋红, 王灵利, 李许波, 丁建红. 近紫外 LED 激发荧光粉 $\text{Ba}_{0.11}\text{Sr}_{2.89-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ 发光特性[J]. *中国稀土学报*, 2013, 31(5): 547–553.
HUANG Qi-shu, NI Hai-yong, ZHANG Qiu-hong, WANG Ling-li, LI Xu-bo, DING Jian-hong. Luminescence of Ce^{3+} ion activated phosphors $\text{Ba}_{0.11}\text{Sr}_{2.89-2x}\text{Ce}_x\text{Na}_x\text{AlO}_4\text{F}$ for near ultra-violet LED excitation[J]. *Journal of Chinese Rare Earth Society*, 2013, 31(5): 547–553.
- [9] IM W B, BRINKLEY S, HU J, MIKHAILOVSKY A, DENBAARS S, SESHADRI P. $\text{Sr}_{2.975-x}\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.025}\text{AlO}_4\text{F}$: A highly efficient green-emitting oxyfluoride phosphor for solid state white lighting[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(9): 2842–2849.
- [10] CHEN Wan-ping, LIANG Hong-bin, HAN Bin, ZHONG Jiu-ping, SU Qiang. Emitting-color tunable phosphors $\text{Sr}_3\text{GaO}_4\text{F:Ce}^{3+}$ at ultraviolet light and low-voltage electron beam excitation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(39): 17194–17199.
- [11] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J. First principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physical Condensed Materials physics*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [12] 李清芳, 胡 舸, 姚 靖, 张 双, 魏 胜, 封文江. Zn 空位及 Cu 掺杂对 ZnTe 电子结构及光学性质的影响[J]. *发光学报*, 2013, 34(9): 1135–1143.
LI Qing-fang, HU Ge, YAO Jing, ZHANG Shuang, WEI Sheng, FENG Wen-jiang. Effects of Zn vacancy and Cu doping impurity on electronic structure and optical properties in ZnTe[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(9): 1135–1143.
- [13] 周帖武, 徐少华, 张福全, 彭 平, 刘金水. Sn 合金化 MgZn_2 相 Mg_2Sn 相结构稳定性的第一原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 914–922.
ZHOU Dian-wu, XU Shao-hua, ZHANG Fu-quan, PENG Ping, LIU Jin-shui. First-principle study on structural stability of Sn alloying MgZn_2 phase and Mg_2Sn phase[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 914–922.
- [14] 陈捷狮, 曾 含, 王 路, 蓝志强, 郭 进. 过渡金属对 Mg_2Ni 氢化物电子结构和热力学稳定性影响: 第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 216–223.
CHEN Jie-shi, ZENG Han, WANG Lu, LAN Zhi-qiang, GUO Jin. Effects of transitional metal on electronic structure and thermodynamic stability of Mg_2Ni hydride: A first-principle investigation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(1): 216–223.
- [15] 孙顺平, 李小平, 于 赟, 卢雅琳, 臧 冰, 易丹青, 江 勇. $\text{Li}_2\text{Al}_3\text{Li}$ 金属间化合物点缺陷浓度的第一原理计算[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(3): 370–378.
SUN Shun-ping, LI Xiao-ping, YU Yun, LU Ya-lin, ZANG Bing, YI Dan-qing, JIANG Yong. First principle calculation of point defects concentration in $\text{Li}_2\text{Al}_3\text{Li}$ intermetallic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(3): 370–378.
- [16] 王灵利, 倪海勇, 肖方明. $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ 的发光性能和电子结构研究[J]. *中国稀土学报*, 2009, 27(3): 384–389.
WANG Ling-li, NI Hai-yong, XIAO Fang-ming. Luminescent properties and electronic structure of $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ [J]. *Journal of Chinese Rare Earth Society*, 2009, 27(3): 384–389.
- [17] WANG Ling-li, NI Hai-yong, ZHANG Qiu-hong, XIAO Fang-ming. Electronic structure and linear optical property of $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ crystal[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(42): 10203–10206.
- [18] 张思远. 复杂晶体的化学键研究[J]. *化学物理学报*, 1991, 4(2): 109–115.
ZHANG Si-yuan. Investigation of chemical bonds on complex crystals[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1991, 4(2): 109–115.
- [19] LI Huai-yong, YANG Hyum-kyoung, KEE Byung, BYUNG Chun-choi, JEONG Jung-hyun, JANG Ki-wan, LEE Ho-sueb, YI Soung-soo. Tunable photoluminescence properties of Eu(II) and Sm(III) -coactivated $\text{Ca}_9\text{Y(PO}_4)_7$ and energy transfer between Eu(II) and Sm(III) [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(4): 443–451.

(编辑 龙怀中)