

文章编号: 1004-4353(2018)02-0124-05

# Mn<sup>2+</sup> 离子在 NaTaOGeO<sub>4</sub> 和 Na<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>10</sub> 基质中的发光特性

于潘龙, 田莲花\*

( 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002 )

**摘要:** 采用高温固相法制备了掺杂 Mn<sup>2+</sup> 离子的 NaTaOGeO<sub>4</sub> 和 Na<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>10</sub> 荧光粉, 并比较了 Mn<sup>2+</sup> 离子在两种基质中的发光特性. 研究表明: 在 248 nm 处的 Mn<sup>2+</sup> → O<sup>2-</sup> 电荷迁移跃迁的激发下, NaTaOGeO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> 荧光粉在 576 nm 处有较强的属于 Mn<sup>2+</sup> 离子的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 能级跃迁的发射峰, 其能量来源于基质的能量传递; 而 Na<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>: Mn<sup>2+</sup> 荧光粉, 在 540 nm 处有 Mn<sup>2+</sup> 离子的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 能级跃迁, 由于该处无辐射能级跃迁的作用非常弱, 导致 Mn<sup>2+</sup> 离子的发光强度很弱.

**关键词:** Mn<sup>2+</sup>; 荧光粉; 能量传递; 发光特性

**中图分类号:** O482.31

**文献标识码:** A

## Photoluminescence properties of Mn<sup>2+</sup> ions doped in NaTaOGeO<sub>4</sub> and Na<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>10</sub> host matrix

YU Panlong, TIAN Lianhua\*

( College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China )

**Abstract:** Mn<sup>2+</sup> doped phosphors NaTaOGeO<sub>4</sub> and Na<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>10</sub> are prepared by the high temperature solid-state reaction. The photoluminescence properties of Mn<sup>2+</sup> ions in these two hosts are compared in this paper. The excitation spectrum of NaTaOGeO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> exhibit a broad absorption band centered at 248 nm which assigned to the Mn<sup>2+</sup> → O<sup>2-</sup> charge transfer transition. Due to the energy transfer from host matrix to Mn<sup>2+</sup> ions, the photoluminescence spectra of NaTaOGeO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> exhibit a strong emission band at 576 nm which attributed to the Mn<sup>2+</sup> ions <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> transition. However, the emission spectrum of Na<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>: Mn<sup>2+</sup> shows a weak nonradiative <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> transition of Mn<sup>2+</sup> at 542 nm, thus lead to a weak emitting intensity.

**Keywords:** Mn<sup>2+</sup>; phosphor; energy transfer; photoluminescence

### 0 引言

近年来, Mn<sup>2+</sup> 离子单掺杂的发光材料以及 Mn<sup>2+</sup> 离子与其他离子共掺杂的发光材料受到学者们的广泛关注和研究<sup>[1]</sup>. 例如: 2011 年, 王雪等<sup>[2]</sup>研究了荧光粉 Na<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>10</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的发光特性; 2015 年, Pasiński 等<sup>[3]</sup>研究了荧光粉 Sr<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的发光(从绿光到红

橙光)特性; 2016 年, 曹仁平等<sup>[4]</sup>研究了绿色荧光粉 NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>: Mn<sup>2+</sup> 的发光特性. 研究<sup>[5]</sup>显示, Mn<sup>2+</sup> 离子荧光粉的激发机制通常包括: Mn<sup>2+</sup> 离子之间的间接电荷转移跃迁, Mn<sup>2+</sup> 离子之间的带-带跃迁或 Mn<sup>2+</sup> 离子的 3d<sup>5</sup> 电子组态直接激发. 但由于 Mn<sup>2+</sup> 离子的 d-d 跃迁是自旋禁戒跃迁, 且其 3d<sup>5</sup> 电子组态有很强的自旋-轨道耦合, 因此 Mn<sup>2+</sup> 离子的发光效率很低, 难以在基质中单

收稿日期: 2017-05-02

\* 通信作者: 田莲花(1972—), 女, 博士, 教授, 研究方向为发光材料.

独掺杂发光<sup>[6]</sup>. 因此,研究者通常将  $\text{Mn}^{2+}$  离子和  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  及  $\text{Ce}^{3+}$  等稀土离子共掺来增强  $\text{Mn}^{2+}$  离子的发光强度,即通过稀土离子将能量传递给  $\text{Mn}^{2+}$  离子,使  $\text{Mn}^{2+}$  离子的特征发射峰增强. 文献[2]研究表明,在  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Mn}^{2+}$  中,通过共掺敏化剂  $\text{Eu}^{2+}$  离子,可增强  $\text{Mn}^{2+}$  离子的发射峰. 受文献[2]的启发,本文制备掺杂  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  $\text{NaTaOGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Mn}^{2+}$  两种荧光粉,并分析  $\text{Mn}^{2+}$  离子在不同基质中的发光机制.

## 1 实验仪器、材料和制备过程

### 1.1 实验仪器

采用 X 射线衍射仪 (Japan, Rigaku, D/max 2200VPC) 分析物相, Cu 靶, 波长为 0.154 056 nm. 激发光谱和发射光谱采用荧光光谱仪 (Japan, Hitachi, F-7000) 测定, 光谱仪监测电压为 550 W, 监测光源为高压氙灯. 荧光衰减寿命采用稳态/瞬态荧光光谱仪 (UK, Edinburgh, FLS-920) 测定. 变温光谱采用稳态/瞬态荧光光谱仪 (UK, Edinburgh, FLS-980) 测定.

### 1.2 实验材料及制备过程

本文采用高温固相法在无污染环境制备  $\text{NaTaOGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Mn}^{2+}$  荧光材料. 制备  $\text{NaTaOGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  的原材料为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (A.R. 99.99%)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (A.R. 99.99%)、 $\text{GeO}_2$  (A.R. 99.99%) 和  $\text{MnCO}_3$  (A.R. 99.95%). 制备  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Mn}^{2+}$  的原材料为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (A.R. 99.99%)、 $\text{CaCO}_3$  (A.R. 99.99%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A.R. 99.99%)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (A.R. 99.99%)、 $\text{MnCO}_3$  (A.R. 99.95%) 和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (A.R. 99.99%).

$\text{NaTaOGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  的制备过程: 按照一定的化学计量比准确称量原材料, 然后将所有原材料充分混合研磨后装入刚玉坩埚, 在高温煅烧炉中以 1 200 °C 煅烧 2 h, 待样品冷却至室温后即得所需样品.

$\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Mn}^{2+}$  的制备过程: 按照一定的化学计量比准确称量原材料, 然后将所有原料混合研磨后装入刚玉坩埚, 在高温煅烧炉中煅烧. 温度先停留在 851 °C, 煅烧时间为 10 min, 随

后温度升高至 1 250 °C, 煅烧时间为 2 h, 待样品冷却至室温后即得所需样品.

## 2 结果与分析

基质  $\text{NaTaOGeO}_4$  和荧光粉  $\text{NaTaOGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  的 X 射线衍射图谱如图 1 所示. 从图 1 中可以观察到,  $\text{NaTaOGeO}_4:\text{Mn}^{2+}$  的 XRD 图谱与  $\text{NaTaOGeO}_4$  标准 JCPDS 卡片 No.45-0640 相吻合, 未观察到杂相峰. 这说明掺杂少量的  $\text{Mn}^{2+}$  离子对晶体的结构和性质没有影响. 图 2 是标准  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}$  JCPDS 卡片 No.02-1003 和荧光粉  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Mn}^{2+}$  的 XRD 图谱. 在图 2 中虽然观察到有  $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ 、 $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$  的杂相, 但其并没有影响  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}$  的发光性质, 说明  $\text{Mn}^{2+}$  离子的掺杂对基质的结构没有造成较大影响.

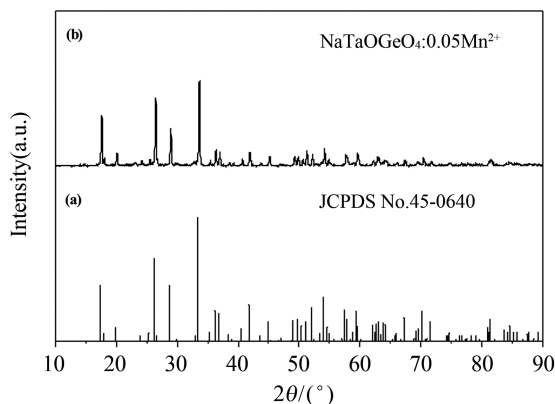


图1  $\text{NaTaOGeO}_4$  (JCPDS No.45-0640) 和  $\text{NaTaOGeO}_4:0.05\text{Mn}^{2+}$  的 XRD 图谱

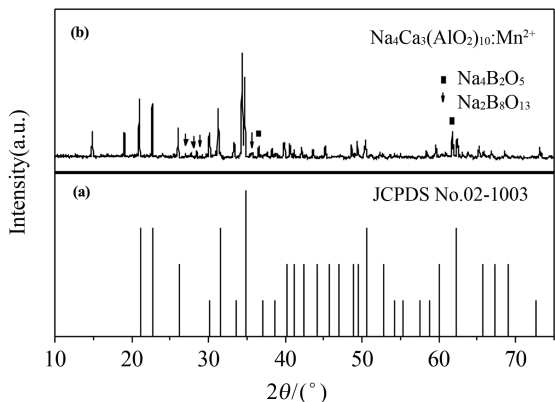


图2  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}$  (JCPDS No.02-1003) 和  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Mn}^{2+}$  的 XRD 图谱

本文研究的基质  $\text{NaTaOGeO}_4$  是单斜晶系钛铁矿型结构,其空间群为  $C2/C$ ,晶格常数为  $a=6.838\text{ \AA}$ ,  $b=8.907\text{ \AA}$  和  $c=7.398\text{ \AA}$ <sup>[7]</sup>. 在  $\text{NaTaOGeO}_4$  中,因  $\text{Mn}^{2+}$  离子半径 ( $0.83\text{ \AA}$ ) 与  $\text{Na}^+$  离子半径 ( $1.12\text{ \AA}$ ) 相近,因此可认为  $\text{Mn}^{2+}$  离子更容易替代  $\text{Na}^+$  离子的格位. 在  $\text{Mn}^{2+}$  离子替代  $\text{Na}^+$  离子格位的过程中,为了保持电荷平衡,  $\text{Mn}^{2+}$  离子必须捕获一个间隙的  $\text{O}^{2-}$  才能占据  $\text{Na}^+$  离子的格位<sup>[4]</sup>.

为了验证  $\text{Mn}^{2+}$  离子在  $\text{NaTaOGeO}_4$  中替代的是  $\text{Na}^+$  离子的格位,本文利用相同摩尔浓度的  $\text{Mn}^{2+}$  离子分别替代  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ta}^{5+}$  和  $\text{Ge}^{4+}$  离子格位,制备了 3 种样品:  $\text{Na}_{0.95}\text{TaOGeO}_4:0.05\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{NaTa}_{0.95}\text{OGeO}_4:0.05\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{NaTaOGe}_{0.95}\text{O}_4:0.05\text{Mn}^{2+}$ . 3 种样品的激发光谱和发射光谱如图 3 所示,其中图 3(a)为在  $576\text{ nm}$  波长下的激发光谱,图 3(b)为在  $248\text{ nm}$  激发下的发射图谱. 由图 3 可以观察到,当  $\text{Mn}^{2+}$  离子替代  $\text{Na}^+$  离子格位时,其光谱的发射强度远远大于  $\text{Mn}^{2+}$  离子替代  $\text{Ta}^{5+}$  离子格位和  $\text{Ge}^{4+}$  离子格位时的发射强度,因此可认为  $\text{Na}^+$  离子格位是  $\text{Mn}^{2+}$  离子的理想替代位置.

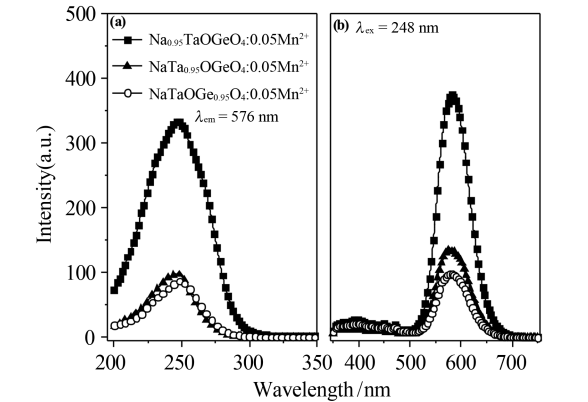


图 3 3 种样品在  $576\text{ nm}$  检测下的激发光谱(a)和在  $248\text{ nm}$  激发下的发射图谱(b)

图 4 为不同条件下测得的  $\text{Na}_{0.98}\text{TaOGeO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Na}_4\text{Ca}_{2.95}(\text{AlO}_2)_{10}:0.05\text{Mn}^{2+}$  的激发和发射光谱. 研究表明,  $3d^5$  电子组态很容易被晶体场影响,  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂的荧光材料通常能在强晶体场中展现出红橙光发射,在弱晶体场中展现出绿光发射<sup>[8-9]</sup>. 在  $\text{Na}_{0.98}\text{TaOGeO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$

的激发光谱中,在  $248\text{ nm}$  处有一条吸收宽带,属于  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  电荷迁移跃迁. 在  $248\text{ nm}$  波长激发下,  $\text{Na}_{0.98}\text{TaOGeO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$  的发射光谱在  $576\text{ nm}$  处有很强的属于  $\text{Mn}^{2+}$  离子  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  跃迁发射,属于黄橙光发射<sup>[10]</sup>. 另外,在  $350\sim 500\text{ nm}$  之间可观察到微弱的基质发射.

$\text{Na}_4\text{Ca}_{2.95}(\text{AlO}_2)_{10}:0.05\text{Mn}^{2+}$  荧光粉在  $270\text{ nm}$  处有属于基质的吸收带,在  $400\text{ nm}$  和  $440\text{ nm}$  处有 2 个微弱的属于  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$  和  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$  跃迁吸收峰. 这是因为  $\text{Mn}^{2+}$  离子受晶体场环境影响较大,使得  $\text{Mn}^{2+}$  离子对紫外光吸收很弱<sup>[11-13]</sup>. 因此,王雪等<sup>[2]</sup>通过共掺杂  $\text{Eu}^{2+}$  离子的方式,使  $\text{Mn}^{2+}$  的特征发射峰得到了增强.

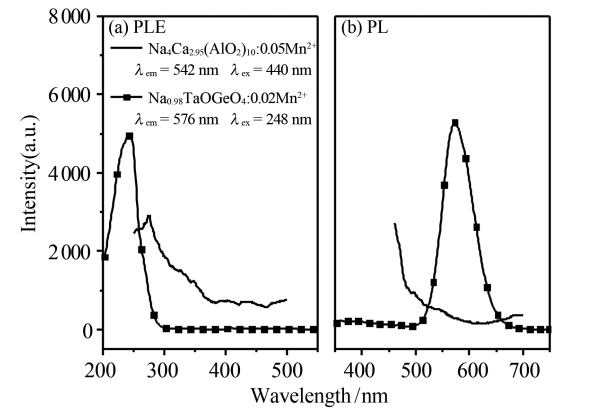


图 4 不同条件下  $\text{Na}_{0.98}\text{TaOGeO}_4:0.02\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Na}_4\text{Ca}_{2.95}(\text{AlO}_2)_{10}:0.05\text{Mn}^{2+}$  的激发光谱(a)和发射光谱(b)

$\text{NaTaOGeO}_4:x\text{Mn}^{2+}$  ( $x=0.005,0.01,0.02,0.03$  和  $0.05$ ) 在  $248\text{ nm}$  波长激发下测得的位于  $576\text{ nm}$  处的发射强度变化如图 5 所示. 由图 5 可知,  $\text{Na}_{0.95}\text{TaOGeO}_4:0.05\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  能级跃迁强度明显强于  $\text{Na}_4\text{Ca}_{2.95}(\text{AlO}_2)_{10}:0.05\text{Mn}^{2+}$  的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  能级跃迁,这是因为  $\text{NaTaOGeO}_4$  基质与  $\text{Mn}^{2+}$  离子存在能量传递,增强了其能级跃迁强度. 文献<sup>[14]</sup>研究表明,随着  $\text{Mn}^{2+}$  离子浓度的增大,其基质的发射强度逐渐降低,  $\text{Mn}^{2+}$  离子  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  能级跃迁强度逐渐增强,但是当浓度增加到  $2\text{ mol}\%$  时,  $\text{Mn}^{2+}$  离子发生浓度猝灭,进而导致发射强度降低. 因此,  $\text{NaTaOGeO}_4:x\text{Mn}^{2+}$  的最佳掺杂浓度

为  $x=0.02$ .

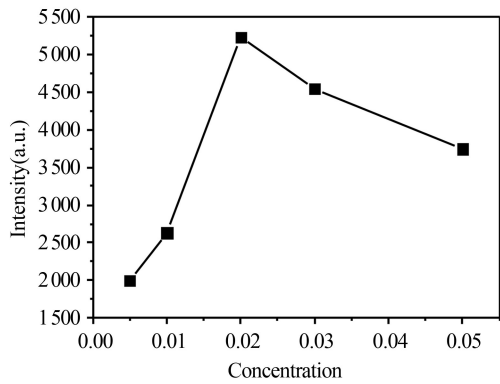


图 5  $\text{NaTaOGeO}_4 : x \text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$  和  $0.05$ ) 在  $248 \text{ nm}$  波长激发下测得的位于  $576 \text{ nm}$  处的发射强度变化曲线

为了研究  $\text{Mn}^{2+}$  离子在  $\text{NaTaOGeO}_4 : x \text{Mn}^{2+}$  中的能量传递机制,本文通过 Blasse 公式<sup>[15]</sup>计算了其最佳迁移距离 ( $R_c$ ):

$$R_c \approx 2[3V/(4\pi X_c N)]^{\frac{1}{3}}. \tag{1}$$

其中:  $V$  为基质的晶格体积;  $X_c$  为临界浓度,即最佳掺杂浓度;  $N$  为单位晶格内可掺杂的格位数. 在  $\text{NaTaOGeO}_4$  基质中,  $V = 407.94 \text{ \AA}^3$ ,  $X_c = 0.02$ ,  $N = 6$ . 通过计算得到临界迁移距离  $R_c = 18.66 \text{ \AA}$ . 根据无辐射跃迁定律可知,在  $\text{NaTaOGeO}_4$  中,  $\text{Mn}^{2+}$  离子之间也存在能量传递,且  $\text{Mn}^{2+}$  离子之间的能量传递机制属于电多极交互作用.

文献[8]研究表明,利用敏化剂或通过基质传递能量可增强  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  跃迁强度,即可增强  $\text{Mn}^{2+}$  离子的发光强度. 在  $\text{NaTaOGeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  中,  $\text{Mn}^{2+}$  离子与基质的发射中心产生耦合作用,将基质吸收的能量传递给  $\text{Mn}^{2+}$  离子,使得这种掺杂能够发出很强的  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  黄橙光发射. 但在  $\text{Na}_4\text{Ca}_{2.95}(\text{AlO}_2)_{10} : 0.05 \text{Mn}^{2+}$  中,由于基质到  $\text{Mn}^{2+}$  离子之间没有能量传递,使得自旋禁戒的  $d-d$  能级跃迁发光效率极低,导致  $\text{Mn}^{2+}$  离子的激发光谱和发射光谱都很弱. 因此,在掺入具有敏化作用的  $\text{Eu}^{2+}$  离子的  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10} : \text{Mn}^{2+}$  荧光粉中,随着  $\text{Mn}^{2+}$  离子发射强度的增加,  $\text{Eu}^{2+}$  离子发射强度相应降低,这初步证实了  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  的能量传递.

图 6 给出了在荧光粉  $\text{NaTaOGeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10} : \text{Mn}^{2+}$  中  $\text{Mn}^{2+}$  离子的  $3d^5$  电子

跃迁的过程,其中 1、2 为  $\text{NaTaOGeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  的能级跃迁过程,3、4、5 为  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10} : \text{Mn}^{2+}$  的能级跃迁过程. 由图 6 中的 1 和 2 可以看出,  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  电荷迁移跃迁直接使  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  以辐射跃迁的形式释放出  $\text{Mn}^{2+}$  特征发射. 由图 6 中的 3、4、5 可以看出,在没有敏化剂的作用下,基态电子被激发到  ${}^4\text{T}_1$  能级后,  $\text{Mn}^{2+}$  离子  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  以无辐射跃迁的形式表现出来,即降低了  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  跃迁强度.

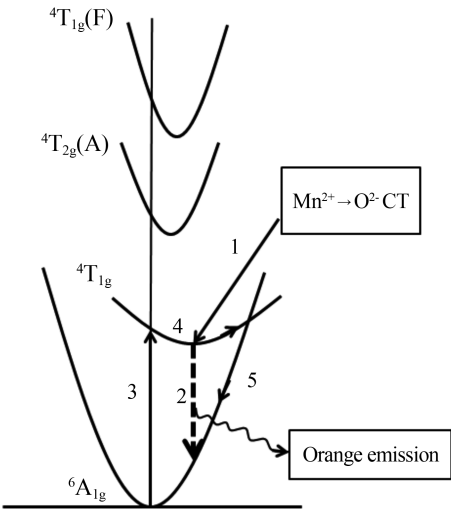


图 6  $\text{Mn}^{2+}$  离子  $3d^5$  能级图解

图 7 为  $\text{NaTaOGeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  的 CIE 色度图,其发光色坐标为  $(0.4876, 0.4916)$ ,属于标准的黄橙光发射,该黄橙光波长( $576 \text{ nm}$ )与防虫防治治理器材的有效波长( $580 \text{ nm}$ )<sup>[16]</sup>几乎吻合,因此  $\text{NaTaOGeO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  有望被应用于农业生产中的防虫防害领域当中.

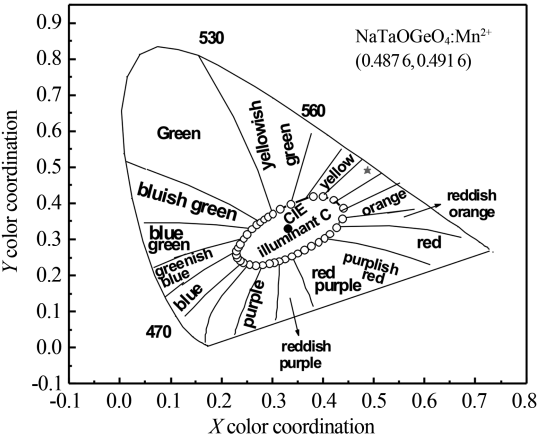


图 7  $\text{NaTaOGeO}_4 : 0.02 \text{Mn}^{2+}$  的 CIE 色度图

## 参考文献:

- [1] Xiao F, Song E H, Zhang Q Y. A yellow-emitting phosphor of  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$  [J]. Spectrochim Acta A, 2014, 122(6): 343-347.
- [2] 王雪, 田莲花.  $\text{Na}_4\text{Ca}_3(\text{AlO}_2)_{10}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  荧光粉的发光特性[J]. 发光学报, 2011, 32(11): 1109-1114.
- [3] Pasiński D, Zych E, Sokolnicki J.  $\text{Ce}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$  energy transfer in  $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  garnet phosphor[J]. J Alloys Compd, 2015, 653: 636-642.
- [4] Cao R P, Peng D D, Xu H D, et al. Synthesis and luminescence properties of  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$  green phosphor for white LEDs[J]. J Lumin, 2016, 178: 388-391.
- [5] Zhang Q H, Wang J, Yeh C W, et al. Structure, composition, morphology, photoluminescence and cathodoluminescence properties of  $\text{ZnGeN}_2$  and  $\text{ZnGeN}_2:\text{Mn}^{2+}$  for field emission displays[J]. Acta Mater, 2010, 58(20): 6728-6735.
- [6] 刘行仁, 田军, 王晓君, 等.  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Mn}^{2+}$  锗酸盐石榴石光谱性质[J]. 发光学报, 1994, 15(2): 83-88.
- [7] Malcherek Thomas. A structural phase transition in  $\text{NaTaOGeO}_4$  and its relation to phase transitions in titanite[J]. Acta Crystallogr B, 2007, 63(4): 545-550.
- [8] Guo N, Huang Y J, You H P, et al.  $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ : a potential single-phased white-light-emitting phosphor suitable for white-light-emitting diodes[J]. Inorg Chem, 2010, 49(23): 10907-10913.
- [9] 贺明睿, 肖林久, 田彦文, 等.  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  中  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  的发光及  $\text{Tb}^{3+}$  对  $\text{Mn}^{2+}$  的能量传递[J]. 稀土, 2009, 30(1): 10-13.
- [10] Xia Z G, Liu Q L. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs[J]. Prog Mater Sci, 2016, 84: 59-117.
- [11] Yang P, Yao G Q, Lin J H. Energy transfer and photoluminescence of  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  co-doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  [J]. Opt Mater, 2004, 26(3): 327-331.
- [12] Kim Y K, Choi S H, Jung H K. Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ -activated  $\text{BaMgP}_2\text{O}_7$  as a potential red phosphor for white-emission[J]. J Lumin, 2010, 130(1): 60-64.
- [13] Shinde K N, Dhoble S J, Animesh K. Photoluminescence studies of  $\text{NaCaPO}_4:\text{RE}$  ( $\text{RE} = \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  or  $\text{Gd}^{3+}$ ) [J]. Physica B, 2011, 406(1): 94-99.
- [14] Li K, Liu X M, Zhang Y, et al. Host-sensitized luminescence properties in  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ) phosphors with abundant colors[J]. Inorg Chem, 2015, 54(1): 323-333.
- [15] Blasse G, Grabmaier B C. Radiative return to the ground state: emission luminescent materials [M]. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994: 37-70.
- [16] 李捷, 冯丽芳. 农业害虫物理防治研究进展[J]. 山西农业科学, 2007, 35(7): 67-70.