

文章编号: 1000-7032(2016)02-0138-06

## $M_2\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AlO}_5$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) 红色荧光粉发光性质的研究

孙晓园<sup>1\*</sup>, 王玉晓<sup>2</sup>, 祁金刚<sup>1</sup>, 于立军<sup>1</sup>, 骆永石<sup>3</sup>, 张家骅<sup>3</sup>, 吴春雷<sup>4</sup>

- (1. 长春师范大学 物理学院, 吉林 长春 130032; 2. 哈尔滨工业大学 物理系, 黑龙江 哈尔滨 150006;  
3. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;  
4. 牡丹江师范学院 理学院, 黑龙江 牡丹江 157012)

**摘要:** 用高温固相反应法合成了  $M_2\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AlO}_5$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}, \text{Gd}$ ) 荧光粉, 研究了荧光粉的发光性质。在紫外光和近紫外光激发下, 样品的发射光谱由  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 特征发射组成。其中  $\text{Eu}^{3+}$  离子位于 590 nm 附近的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  和位于 620 nm 附近的  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  跃迁发射的强度最强。荧光粉的激发光谱都是由  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$  电荷迁移带和  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁构成的。 $M_2\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_5$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带的峰位按 Ca、Sr、Ba 顺序向长波方向移动。研究了用 La、Gd 和 Lu 替代  $\text{Sr}_2\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AlO}_5$  中 Ln 的位置对样品发光的影响。给出了  $\text{Eu}^{3+}$  浓度对发光强度的影响。分析了  $\text{Sr}_2\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_5$  和  $\text{Sr}_2\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{AlO}_5$  的荧光寿命。

**关键词:** 荧光粉; 发光; 白光 LED

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20163702.0138

## Photoluminescence Properties of $M_2\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AlO}_5$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) Red Phosphor

SUN Xiao-yuan<sup>1\*</sup>, WANG Yu-xiao<sup>2</sup>, QI Jin-gang<sup>1</sup>, YU Li-jun<sup>1</sup>,  
LUO Yong-shi<sup>3</sup>, ZHANG Jia-hua<sup>3</sup>, WU Chun-lei<sup>4</sup>

- (1. Department of Physics, Changchun Normal University, Changchun 130032, China;  
2. Department of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006, China;  
3. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;  
4. Faculty of Science, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China)

\* Corresponding Author, E-mail: sxueyuan@163.com

**Abstract:** The red emitting phosphors  $M_2\text{Eu}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AlO}_5$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}, \text{Gd}$ ) were synthesized through the solid state reaction technique. The photoluminescence properties were described. Upon excitation with UV and near UV light excitation, the photoluminescence emission spectra could be assigned to the transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  from the initial state  ${}^5\text{D}_0$  to the final states  ${}^7\text{F}_j$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). The two strong emissions peaked at 590 nm and 620 nm, which arose from the  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  and  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  transitions of  $\text{Eu}^{3+}$ , respectively. The photoluminescence excitation spectra show abroad  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$  charge-transfer band and f-f transitions.  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$  charge-transfer bands of  $M_2\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{AlO}_5$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) shift to the longer wavelength in order of Ca, Sr, Ba. The

收稿日期: 2015-10-21; 修订日期: 2015-11-24

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51202019); 国家自然科学基金面上项目(114747078); 长春师范大学自然科学基金资助项目

replacement of  $Ln$  in  $Sr_2Eu_xLn_{1-x}AlO_5$  by La, Gd and Lu was studied. The dependence of the integrated luminescence intensities on  $Eu^{3+}$  concentration was presented. The lifetimes of  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  and  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  were analyzed.

**Key words:** phosphor; photoluminescence; white light emitting diode

## 1 引言

荧光粉是照明和显示中的关键材料之一,其性能直接影响器件的亮度、显色性和色温。在荧光粉中,铝酸盐是一种很好的发光材料体系,具有量子转化效率高、激发范围宽等优点,在PDP荧光粉、长余辉荧光粉、荧光灯荧光粉、LED荧光粉上有广泛的应用<sup>[1-6]</sup>。对于LED用荧光粉,适合近紫外光激发的荧光粉的发光波长大量集中在蓝-黄波长范围内,红光发射的荧光粉相对较少。而缺少红光会使LED的显色指数偏低,影响照明质量,难以满足低色温照明的要求。在红色荧光粉材料中, $Eu^{3+}$ 是重要的激活剂之一。 $Eu^{3+}$ 掺杂的稀土发光材料对激发光有很好的吸收,发光属于窄带发射。在紫外光和近紫外光激发下, $Eu^{3+}$ 离子位于红光区的跃迁发射的强度较高,是一种很好的红色荧光粉激活剂<sup>[7-12]</sup>。

本文以铝酸盐为基质,以 $Eu^{3+}$ 为激活剂,采用高温固相反应法制备了一种荧光粉 $Sr_2EuAlO_5$ 。该荧光粉在近紫外光激发下,有较好的红光性质。我们用La、Gd取代部分Eu,获得的荧光粉 $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$ 和 $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$ 有较好的发光性质<sup>[13-14]</sup>。另外,我们用Ca、Sr、Ba取代 $M_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 中的M的位置,研究了荧光粉的发光与阳离子M之间的关系;用La、Gd、Lu取代 $Sr_2Eu_xLn_{1-x}AlO_5$ 样品中的Ln的位置,研究了不同稀土离子对样品发光性质、发光强度和量子效率的影响。最后,比较了 $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$ 和 $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$ 的荧光寿命。

## 2 实验

样品采用高温固相法制备。按照材料组成,按化学计量比称取 $CaCO_3$ (分析纯)、 $SrCO_3$ (分析纯)、 $BaCO_3$ (分析纯)、 $Al_2O_3$ (分析纯)、 $La_2O_3$ (99.99%)、 $Lu_2O_3$ (99.99%)、 $Gd_2O_3$ (99.99%)和 $Eu_2O_3$ (99.99%),研磨均匀放入刚玉坩埚。将坩埚置于高温马弗炉中,在1400℃下烧结4

h。随炉冷却至室温后,将材料取出,即得所需样品。光谱由日立F-4600分光光度计在室温下测得,激发源为150W的Xe灯。外量子效率由日立F-7000分光光度计在室温下测得。荧光寿命测量由Tektronix-TDS 3052数字示波器记录,利用Nd-YAG激光器输出的三倍频355nm脉冲激光激发。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $M_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) 的发射光谱和激发光谱

图1给出了 $Ca_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 、 $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 和 $Ba_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 荧光粉的室温发射光谱。其中, $Ca_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 样品的激发波长为290nm, $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 样品的激发波长为300nm, $Ba_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 样品的激发波长为320nm。从图1中可以看出,不同样品的发射峰均为 $Eu^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ )特征发射。样品发光颜色为红色。3种荧光粉都是以 $Eu^{3+}$ 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射较强,而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 、 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁的发射较弱。 $Ca_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 、 $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 和 $Ba_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 样品的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发射峰的位置按照Ba、Sr和Ca的顺序依次红移。 $Ca_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 样品与

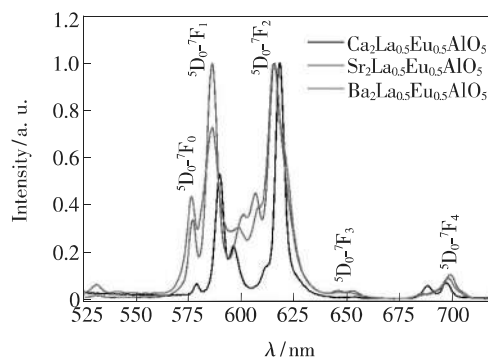


图1  $Ca_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 、 $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 和 $Ba_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 荧光粉的发射光谱。

Fig. 1 Emission spectra of  $Ca_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ ,  $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$  and  $Ba_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$  phosphors.

$\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  样品的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射峰的位置相比,红移了 3 nm 左右。

图 2 给出了监测  $\text{Eu}^{3+}$  的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射时,  $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉的激发光谱。由图 2 可以看出, 3 种荧光粉的激发光谱都是由一个宽带峰和一系列尖峰构成的。宽带峰来自  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带, 锐峰来自  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁。 $\text{Ca}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉电荷迁移带的中心位置分别位于 290, 300, 320 nm 附近。位于 360 ~ 590 nm 的激发峰来自  $\text{Eu}^{3+}$  内部的 f-f 高能级跃迁吸收。 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉的 f-f 跃迁激发峰的位置基本一致。位于 363, 383, 393, 402, 415, 464, 525, 532, 577, 586 nm 附近的激发峰分别为  $\text{Eu}^{3+}$  的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  和 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$  跃迁。 $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉的  $\text{Eu}^{3+}$  的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  和 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$  跃迁分别位于 363, 384, 396, 401, 417, 466, 526, 534, 579, 590 nm 附近。其中 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 的激发峰较强, 这为近紫外光区的有效激发提供了可能。

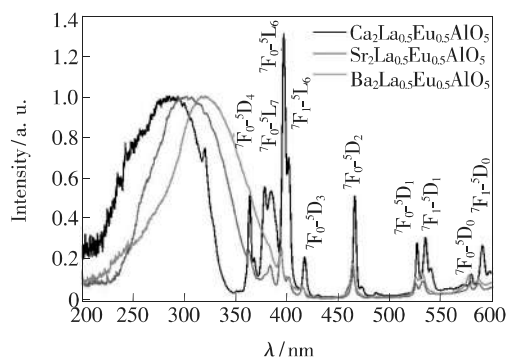


图 2  $\text{Ca}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉的激发光谱。

Fig. 2 Excitation spectra of  $\text{Ca}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  and  $\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  phosphors.

从图 2 中可以看出,  $\text{Ca}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉的  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带的峰位按 Ca、Sr、Ba 顺序向长波方向移动。 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  电荷迁移带是由  $\text{Eu}^{3+}$  与近邻的  $\text{O}^{2-}$  和次近邻的阳离子  $M$  (Ca、Sr、Ba) 形成  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-M$ ,  $\text{O}^{2-}$  的电子从它充满的 2p

轨道迁移至  $\text{Eu}^{3+}$  离子的部分填充的 4f 壳层, 从而产生的。p 电子迁移的难易和所需能量的大小, 取决于  $\text{O}^{2-}$  离子周围的离子对  $\text{O}^{2-}$  离子所产生的势场。电荷迁移带的能量随  $M$  电负性的增大, 向高能方向移动<sup>[15]</sup>。在  $M_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 中, 由于  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-M$  中, 阳离子  $M$  的电负性按照  $\text{Ca}^{2+} (1.00) > \text{Sr}^{2+} (0.95) > \text{Ba}^{2+} (0.89)$  顺序减小<sup>[16]</sup>, 因而阳离子  $M$  对  $\text{O}^{2-}$  的相互作用按照  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  依次减弱, 致使  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  的距离减小, 从而有利于  $\text{O}^{2-}$  中的电子迁移至  $\text{Eu}^{3+}$ 。因此, 由于电负性按照 Ca、Sr、Ba 的顺序减小, 电荷迁移带的能量按  $\text{Ca}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$  的顺序减小, 电荷迁移带的峰位按照 Ca、Sr、Ba 的顺序红移。

### 3.2 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}\text{AlO}_5$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}, \text{Gd}$ ) 的激发光谱和发射光谱

图 3 给出了监测  $\text{Eu}^{3+}$  的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  发射时,  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉的激发光谱。从图 3 可以看出, 3 种荧光粉的激发光谱都是由一个宽带峰和一系列尖峰构成的。宽带峰来自  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移带, 锐峰来自  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁。用 Lu 和 Gd 替代 La, 激发谱的形状和位置变化较小。 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  电荷迁移带的峰值位置都在 300 nm 左右。 $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁由  $\text{Eu}^{3+}$  的 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$  和 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$  跃迁组成。

用 300 nm 和 393 nm 的光激发  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{AlO}_5$  样品,

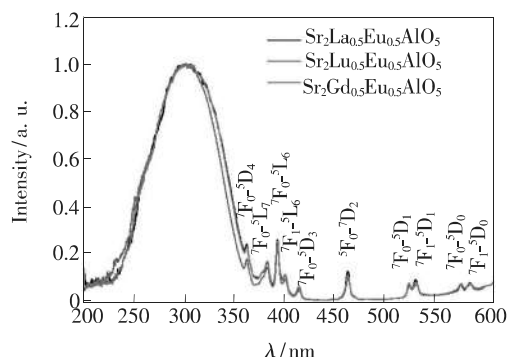


图 3  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{AlO}_5$  和  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{AlO}_5$  荧光粉的激发光谱。

Fig. 3 Excitation spectra of  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{AlO}_5$ ,  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{AlO}_5$  and  $\text{Sr}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{AlO}_5$  phosphors.

得到的发射光谱形状基本一致。图4给出了在300 nm光激发下,  $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 、 $Sr_2Eu_{0.5}Lu_{0.5}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  荧光粉的发射光谱。由图4可以看出,样品的发射光谱为  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 特征发射组成。荧光粉的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁的发射较强,而  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  跃迁的发射较弱。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁发射峰在590 nm附近,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁发射峰在616 nm附近。 $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$  样品的  $Eu^{3+}$  的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁强度接近,  $Sr_2Eu_{0.5}Lu_{0.5}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  样品的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁强于  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁。

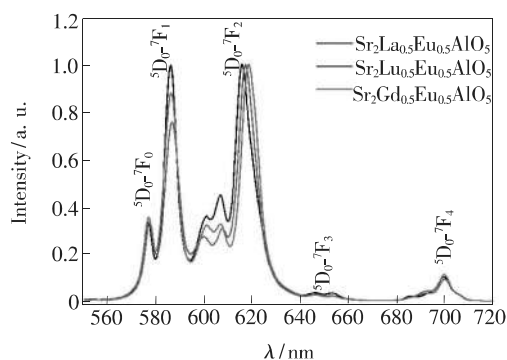


图4  $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 、 $Sr_2Eu_{0.5}Lu_{0.5}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  荧光粉的发射光谱。

Fig. 4 Emission spectra of  $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ ,  $Sr_2Eu_{0.5}Lu_{0.5}AlO_5$  and  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  phosphors.

### 3.3 $Sr_2Eu_{0.5}Ln_{0.5}AlO_5$ ( $Ln = La, Lu, Gd$ ) 的发光强度和量子效率

图5给出了在393 nm光激发下,  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$ 、 $Sr_2Eu_xLu_{1-x}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  样品的积分发光强度与  $Eu^{3+}$  离子摩尔分数的对应关系。3种样品的积分发光强度随  $Eu^{3+}$  离子的浓

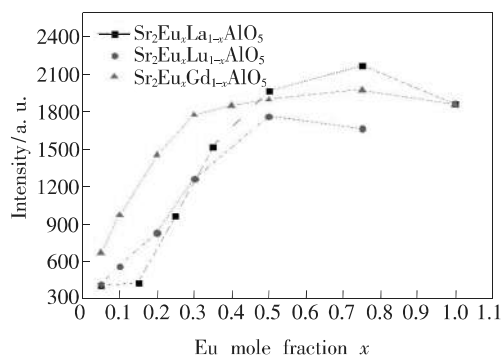


图5 发光强度与  $Eu^{3+}$  离子摩尔分数的关系

Fig. 5 Relationship between emission intensity and  $Eu^{3+}$  mole fraction

度增加先增大后减小。当  $Eu^{3+}$  离子的摩尔分数达到  $x = 0.75$  时,  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  样品的发光强度达到最大。当  $Eu^{3+}$  离子的摩尔分数为0.5时,  $Sr_2Eu_xLu_{1-x}AlO_5$  样品的发光强度达到最大。

我们测量了  $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$ 、 $Sr_2Eu_{0.5}Lu_{0.5}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  和商用红粉  $Y_2O_3$  样品在393 nm光激发下的量子效率。在393 nm光激发下,  $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$  的量子效率为14.5%,  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  的量子效率为11.6%,  $Sr_2Eu_{0.5}Lu_{0.5}AlO_5$  的量子效率为7.5%。在393 nm光激发下,  $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$  与  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  的量子效率高于  $Y_2O_3$  的量子效率(8.7%)。

### 3.4 荧光寿命分析

图6为  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  样品的  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  两个跃迁发射的荧光寿命,激发波长为355 nm。通过荧光衰减曲线测量,我们得到  $Eu^{3+}$  离子  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  和  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  两个跃迁发射衰减是偏离单e指数的,寿命计算可由公式(1)给出:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} I(t) t dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}, \quad (1)$$

这里  $I(t)$  代表  $t$  时刻的发光强度,  $\tau$  是荧光寿命。从图6可以看出,  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  的590 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) 和620 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) 附近的两个发射峰的荧光寿命比较接近。其中,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  跃迁的寿命比  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  跃迁的寿命短。 $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  两个跃迁发射的寿命都是随  $Eu^{3+}$  浓度的增加,先增大后减小。当  $Eu^{3+}$  浓度的摩尔分数在0.25~1之间时,寿命数值变化较小,都在0.6~0.8 ms左右,在  $Eu^{3+}$  摩尔分数为0.75时达到最大。 $Sr_2Eu_x$ -

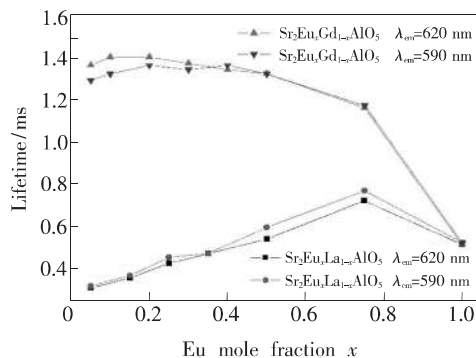


图6  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  的荧光寿命

Fig. 6 Lifetime of  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  and  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$

$Gd_{1-x}AlO_5$  的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  两个跃迁发射峰的荧光寿命也比较接近。 $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  的两个发射峰的寿命在  $Eu^{3+}$  摩尔分数为 0.05 ~ 0.5 时,寿命数值变化较小,都在 1.3 ~ 1.4 ms 左右。当  $Eu^{3+}$  摩尔分数大于 0.5 时,寿命下降较快,这是由于浓度猝灭引起的。

## 4 结 论

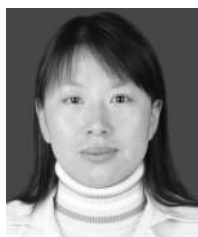
我们用高温固相法合成了  $M_2Eu_xLn_{1-x}AlO_5$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Ln = La, Gd, Lu$ ) 红光荧光粉。在紫外光和近紫外光激发下,样品的发射光谱由  $Eu^{3+}$  的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 特征发射组成。其中  $Eu^{3+}$  离子位于 590 nm 附近的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  和位于 620 nm 附近的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  跃迁发射最强。荧光粉的激发光谱是由  $O^{2-} - Eu^{3+}$  电荷迁移带和  $Eu^{3+}$  的 f-f 跃迁构

成的。当用 Ca, Sr, Ba 替代  $M_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  中的阳离子  $M$  时,由于电负性按照  $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  的顺序减小,样品的电荷迁移带的峰位按 Ca, Sr, Ba 顺序向长波方向移动。用 La, Gd 和 Lu 替代  $Sr_2Eu_xLn_{1-x}AlO_5$  中  $Ln$  的位置,与  $Sr_2EuAlO_5$  样品相比,样品的发光强度均有提高。当  $Eu^{3+}$  离子的摩尔分数达到  $x = 0.75$  时, $Sr_2Eu_{0.75}La_{0.25}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_5$  样品的发光强度达到最大。当  $Eu^{3+}$  离子的摩尔分数为 0.5 时, $Sr_2Eu_{0.5}Lu_{0.5}AlO_5$  样品的发光强度达到最大。当激发波长为 393 nm 时, $Sr_2Eu_{0.5}La_{0.5}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_5$  的量子效率高于商用红粉  $Y_2O_3:S$  的量子效率。因此,  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  和  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  是潜在的可应用于近紫外芯片白光 LED 的红光荧光粉。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] 张继森,张立国,任建岳,等. YAG 中  $Cr^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  的发光特征以及  $Cr^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  之间的能量传递过程 [J]. 发光学报, 2015, 36(3):262-266.  
ZHANG J S, ZHANG L G, REN J Y, *et al.*. Properties of NIR emissions with energy-transfer processes in  $Cr^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  doped  $Y_3Al_5O_{12}$  powder [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(3):262-266. (in Chinese)
- [ 2 ] YADAV R S, PANDEY S K, PANDEY A C.  $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$  green emitting nanophosphor for PDP application synthesized by solution combustion method and its vacuum ultra-violet photoluminescence characteristics [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(9):1998-2003.
- [ 3 ] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, *et al.*. A new long phosphorescent phosphor with high brightness,  $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$  [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(8):2670-2673.
- [ 4 ] WANG X J, JIA D D, YEN W M.  $Mn^{2+}$  activated green, yellow, and red long persistent phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2003, 102-103:34-37.
- [ 5 ] YANG P, YAO G Q, LIN J H. Energy transfer and photoluminescence of  $BaMgAl_{10}O_{17}$  co-doped with  $Eu^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  [J]. *Opt. Mater.*, 2004, 26(3):327-331.
- [ 6 ] 周青超,柏泽龙,鲁路,等. 白光 LED 远程荧光粉技术研究进展与展望 [J]. 中国光学, 2015, 8(3):313-328.  
ZHOU Q C, BAI Z L, LU L, *et al.*. Remote phosphor technology for white LED applications: advances and prospects [J]. *Chin. Opt.*, 2015, 8(3):313-328. (in Chinese)
- [ 7 ] WANG W X, CHENG Z Y, YANG P P, *et al.*. Patterning of  $YVO_4:Eu^{3+}$  luminescent films by soft lithography [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21(3):456-463.
- [ 8 ] LI X P, CHEN B J, SHEN R S, *et al.*. Fluorescence quenching of  ${}^5D_J$  ( $J = 1, 2$  and 3) levels and Judd-Ofelt analysis of  $Eu^{3+}$  in  $NaGdTiO_4$  phosphors [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, 44(33):335403.
- [ 9 ] SUN X Y, HAO Z D, LI C J, *et al.*. Enhanced orange-red emission by using Mo codoped in  $Ba_2CaWO_6:Eu^{3+}, Li^+$  phosphor under near UV excitation [J]. *J. Lumin.*, 2013, 134:191-194.
- [ 10 ] 廖金生,游航英,温和瑞,等. LED 用的  $La_2(WO_4)_3:Eu^{3+}$  红色荧光粉的合成及光谱性能 [J]. 光子学报, 2011, 40(5):658-662  
LIAO J S, YOU H Y, WEN H R, *et al.*. Synthesis and luminescence properties of  $La_2(WO_4)_3:Eu^{3+}$  red phosphors as LED application [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2011, 40(5):658-662. (in Chinese)

- [11] SHANG C Y, WANG X Q, KANG H, *et al.*. Charge transfer energy for  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphor [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109(10):104309.
- [12] JANSSENS S, WILLIAMS G V M, CLARKE D. Systematic study of sensitized  $LaF_3:Eu^{3+}$  nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 109(2):023506.
- [13] SUN X Y, LI C J, HE X G, *et al.*. Preparation and luminescence properties of  $Sr_2Eu_xLa_{1-x}AlO_5$  phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2015, 157:197-200.
- [14] 孙晓园,贺小光,于立军,等. 白光LED用红色荧光粉  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  的制备及其发光性质 [J]. *发光学报*, 2013, 34(11):1474-1478.  
SUN X Y, HE X G, YU L J, *et al.*. Preparation and photoluminescence properties of red emitting  $Sr_2Eu_xGd_{1-x}AlO_5$  phosphor for white LED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(11):1474-1478. (in Chinese)
- [15] 洪广言. 稀土发光材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2011:98-99.  
HONG G Y. *Fundamental and Application of Rare Earth Luminescent Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2011:98-99. (in Chinese)
- [16] 赵晓霞,李明,闫玲玲,等.  $Eu^{3+}$  激活的碱土金属钼酸盐荧光粉合成及其发光性质 [J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(4):520-526.  
ZHAO X X, LI M, YAN L L, *et al.*. Preparation and luminescence of  $Eu^{3+}$ -doped alkaline earth molybdate phosphors [J]. *J. Henan Polytech. Univ. (Nat. Sci.)*, 2009, 28(4):520-526. (in Chinese)



孙晓园(1978-)女,黑龙江克山人,博士,副教授,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: sxueyuan@163.com