

文章编号: 1000-7032(2022)09-1350-11

K₃La(PO₄)₂基质中Tb³⁺的发光和能量传递

欧奕意¹, 王笑军², 梁宏斌^{1*}

(1. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510006;

2. Department of Physics & Astronomy, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

摘要:采用高温固相方法合成了不同浓度Tb³⁺掺杂的单斜结构K₃La(PO₄)₂荧光粉,利用XRD表征了其相纯度,并对基质化合物进行了结构精修。研究了Tb³⁺掺杂样品在不同温度下的发光性质及不同掺杂浓度样品在室温下的发光性质。发现在室温、373 nm激发下,Tb³⁺离子表现为⁵D₃-⁷F_J(J=5,4,3,2)和⁵D₄-⁷F_{J'}(J'=6,5,4,3)等两组发射。不同温度下低掺杂样品的光谱测试表明,多声子弛豫对⁵D₃能级发射的猝灭贡献有限。随着掺杂浓度增加,Tb³⁺离子⁵D₃发射减弱而⁵D₄发射增强,样品表现出从青光到绿光的光色调控性质,这主要是由Tb³⁺能级间的交叉弛豫过程导致的;进一步通过Inokuti-Hirayama模型和扩展的Yokota-Tanimoto模型对⁵D₃发光衰减曲线进行拟合,结果表明能量传递的主要作用方式为电偶极-四极作用,临界传递距离约为1.03 nm。

关键词: Tb³⁺; K₃La(PO₄)₂; 发光; 能量传递; 多声子弛豫; 交叉弛豫

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220170

Luminescence and Energy Transfer of Tb³⁺ in K₃La(PO₄)₂

OU Yi-yi¹, WANG Xiao-jun², LIANG Hong-bin^{1*}

(1. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China;

2. Department of Physics & Astronomy, Georgia Southern University, Statesboro, GA 30460, USA)

* Corresponding Author, E-mail: cesbin@mail.sysu.edu.cn

Abstract: Tb³⁺-doped K₃La(PO₄)₂ phosphors with monoclinic structure have been prepared via a high-temperature solid-state reaction method. The phase purity of samples is checked with X-ray diffraction (XRD) technique and the Rietveld refinement is performed using XRD data of the host compound. The temperature- and concentration-dependent luminescence properties of Tb³⁺-doped samples are further studied with spectral and decay measurements. Upon 373 nm excitation, Tb³⁺-doped K₃La(PO₄)₂ phosphors display ⁵D₃-⁷F_J(J=5, 4, 3, 2) and ⁵D₄-⁷F_{J'}(J'=6, 5, 4, 3) transitions at room temperature(RT). Temperature-dependent photoluminescence(PL) measurements for the sample with low Tb³⁺ doping concentration indicate that multi-phonon relaxation(MPR) has limited contribution to the quenching of ⁵D₃ emission. As Tb³⁺ concentration increases, the emission of ⁵D₄ is gradually enhanced while that of ⁵D₃ weakened, leading to the color tunability from cyan to green, which is mainly due to the cross-relaxation(CR) among Tb³⁺ ions. The decay curves of ⁵D₃ emission are further analyzed and fitted with Inokuti-Hirayama and generalized Yokota-Tanimoto models, manifesting that the main interaction type in CR process is electric dipole-quadrupole(EDQ) coupling with critical interaction distance of ~1.03 nm.

Key words: Tb³⁺; K₃La(PO₄)₂; luminescence; energy transfer; multi-phonon relaxation; cross-relaxation

收稿日期: 2022-05-02; 修订日期: 2022-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(22171290, 52161135110); 广东省自然科学基金(2022A1515011376)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(22171290, 52161135110); Natural Science Foundation of Guangdong Province(2022A1515011376)

1 引言

稀土离子掺杂的发光材料在照明、显示、辐射探测等领域具有广泛应用^[1-4]。其中,具有4f⁶基态电子组态的 Tb^{3+} 离子在真空紫外(VUV)-紫外(UV)范围表现为4f-5d和4f-4f跃迁吸收,在VUV/UV光激发下多产生主峰值在545 nm左右、源于⁵D₄激发态的绿光范围发射^[5-7]。这些材料在照明及显示等方面有重要应用,如已商用的 $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 和 $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ 等^[8-9]。此外, Tb^{3+} 还可以产生源于⁵D₃能级的蓝光范围发射⁵D₃-⁷F_J(J=5, 4, 3, 2)。两者的发射强度与基质组成及发光中心所处的局域环境密切相关^[10-11]。

从基础研究角度看,能量传递是研究稀土离子发光过程需要清楚认识的关键问题之一。 Tb^{3+} 离子⁵D₃及⁵D₄发射的相对强度就与这两个能级间的能量传递紧密关联,而基质化合物的组成和结构对 Tb^{3+} 的⁵D₃及⁵D₄能级间的能量传递有至关重要的影响。此外,从应用角度看,通过选择合适的基质并调节掺杂 Tb^{3+} 浓度,由于⁵D₃及⁵D₄能级间的能量传递,可能在同一材料体系中实现从蓝光到绿光的系列调控。该发射光色调控特性对开发面向白光LED的照明材料以及光学防伪等发光材料均有一定研究意义。

在单斜晶系的 $K_3La(PO_4)_2$ (缩略为 KLPO) 中,只有一种 La^{3+} 的晶体学格位,最临近 La^{3+} - La^{3+} 间距约 0.490 nm^[12], 是研究 Tb^{3+} 离子间能量传递的较理想基质化合物。为清楚地认识能量传递对 Tb^{3+} 离子⁵D₃及⁵D₄发射的影响,并通过能量传递实现 Tb^{3+} 离子蓝绿光发射相对强度的调节,本文选择 KLPO 作为基质,研究了掺杂 Tb^{3+} 离子的发光,讨论了能量传递过程,报道其在荧光防伪方面的可能应用。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相反应方法合成 $K_3La_{1-x}Tb_x(PO_4)_2$ (KLPO: xTb^{3+} , $x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10$) 系列样品。按化学计量比准确称量原料 K_2CO_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.99%)、 Tb_4O_7 (99.99%)、 $NH_4H_2PO_4$ (99.99%) 后, 将原料放入玛瑙研钵中加入适量无水乙醇研磨均匀, 转移至刚玉坩埚中并放入管式炉中于 H_2-N_2 (5%~95%) 还原气氛下在 1150 °C 煅烧 6 h。待加热程序结束、炉温降至室

温后取出再次研磨,得到白色粉末样品。

2.2 样品表征

采用 Rigaku D-MAX 2200 VPC X 射线衍射仪对样品进行物相结构分析。辐射源为铜靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418$ nm), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 26 mA, 扫描范围为 10°~80°, 扫描速度为 10 (°)/min。用于 Rietveld 精修的高质量 XRD 数据在 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪测得。辐射源为铜靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418$ nm), 工作电压为 35 kV, 工作电流为 35 mA, 扫描范围为 10°~110°, 扫描速度为 0.6 (°)/min。Rietveld 精修使用的是 TOPAS 商业软件^[13]。样品在室温及变温下的激发、发射光谱以及发光衰减曲线均在 Edinburgh 稳态-瞬态荧光光谱仪 (FLS1000) 上测试, 其中稳态光谱激发源为 450 W Xe 900 氙灯, 发光衰减曲线所用激发源为 60 W μ F 900 微秒灯, 脉冲宽度为 1.5~3.0 μ s, 工作频率为 20 Hz。变温测试的恒温装置为 Oxford Optistat-DN 光学低温恒温器, 控温装置型号为 MercuryiTc, 测试温度范围为 100~500 K。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱由 PerkinElmer 公司的 Frontier 红外光谱仪使用 KBr 压片法在透射模式上测得, 测试范围为 4 000~400 cm⁻¹; 拉曼光谱由 Renishaw 公司的 inVia Qontor 拉曼光谱仪测得, 激发源为 633 nm 激光器, 测试范围为 1 500~50 cm⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构、形貌及物相

图 1(a) 为 KLPO 基质的 XRD 精修图。Rietveld 精修以已报道在无机晶体结构数据库 (ICSD) 的 KLPO 结构为初始模型 (ICSD-196127)^[12]。精修指标为 $R_{wp}=5.23\%$ 、 $R_p=3.67\%$ 、 $R_B=2.09\%$, 表明精修结果可信且样品为单一纯相。KLPO 基质属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/m$ (No. 11), 精修后得到其晶胞参数为 $a=0.7513$ nm, $b=0.5664$ nm, $c=0.9638$ nm, $\beta=90.92^\circ$, $V=0.4101$ nm³, $Z=2$ 。其余精修相关结果列于表 1。图 1(b) 展示了 KLPO 基质的晶体结构, 在该基质中只有一种晶体学格位的 La^{3+} , 它与 7 个氧原子配位, 具有 C_s 对称性。 $La^{3+}-O^{2-}$ 平均键长约为 0.2492 nm, $La^{3+}-La^{3+}$ 最邻近距离约为 0.4894 nm。P⁵⁺ 则与 4 个氧原子配位形成四面体结构。考虑到 La^{3+} 与掺杂离子 Tb^{3+} 具有相同的电荷和相近的离子半径($r(La^{3+}, C. N. =7)=0.11$ nm, $r(Tb^{3+}, C. N. =7)=0.098$ nm)^[14], 掺杂的

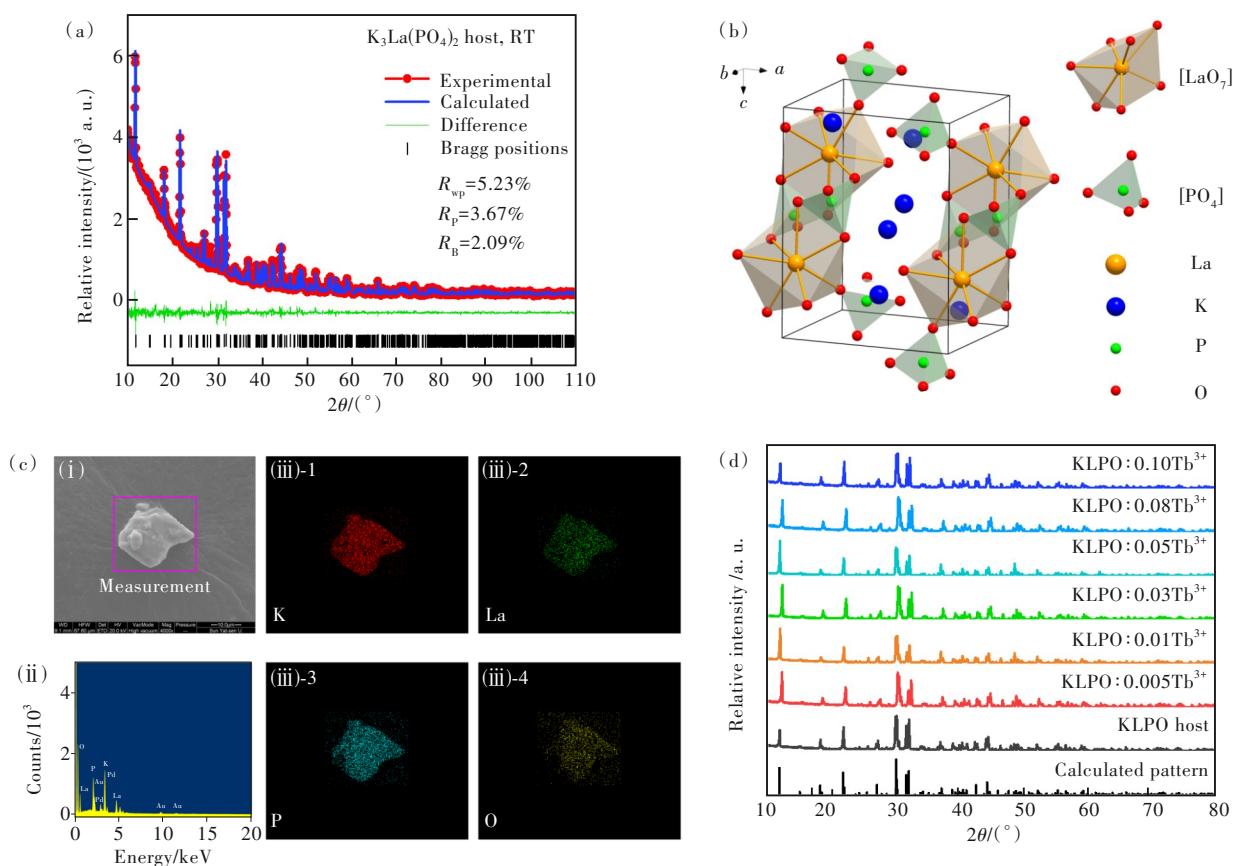


图 1 (a) 基质 XRD 的 Rietveld 精修结果;(b) 基质的晶体结构图;(c) 基质的扫描电镜图、X 射线能量色散谱及元素分布图;(d) 基质和掺杂样品的 XRD 图谱。

Fig.1 (a) Rietveld refinement of KLPO host. (b) Crystal structure of KLPO host. (c) Scanning electron microscope (SEM) image, energy dispersive X-ray spectrum (EDS) and elemental mappings of KLPO host. (d) XRD patterns of undoped host and doped samples.

表 1 KLPO 基质在室温下的精修参数

Tab. 1 Refined parameters of KLPO host at RT

Site	x	y	z	Occ.	B_{iso}
La1	0.0072	0.2500	0.2931	1	0.7870
P1	-0.2059	0.2500	0.5764	1	1.2246
P2	-0.2412	0.7500	0.0843	1	1.2246
O1	-0.0021	0.2500	0.5631	1	0.8476
O2	-0.2755	0.2500	0.4284	1	0.8476
O3	-0.2638	0.0253	0.6637	1	0.8476
O4	-0.1663	-0.0164	0.1579	1	0.8476
O5	-0.1904	0.7500	-0.0701	1	0.8476
O6	-0.4347	0.7500	0.0930	1	0.8476
K1	-0.2022	0.2500	-0.0842	1	1.5224
K2	0.3607	0.2500	0.5977	1	1.5224
K3	-0.4933	0.2500	0.1918	1	1.5224

Tb^{3+} 离子进入 La^{3+} 格位。基质样品的形貌和元素组成分析如图 1(c) 所示。样品颗粒呈现不规则形貌, 其粒径约为 $15\sim20 \mu\text{m}$ (图 1(c)-(i))。X 射线能量色散谱和元素分布结果表明颗粒中有 K、La、P、O 元素的存在且它们在颗粒中均匀分布

(图 1(c)-(ii),(iii)), 也证明了 KLPO 样品的成功制备。图 1(d) 为样品的 XRD 图谱, 基质样品和掺杂样品的 XRD 图谱均与利用基质晶体学文件计算的图谱很好地吻合, 表明稀土离子的掺杂并没有影响样品的晶体结构及物相纯度。掺杂样品的 XRD 图谱在约 $12\sim18^\circ$ 处的衍射峰强度发生了一定的变化, 这可能与掺杂样品中发生的择优取向相关。

3.2 室温下 $\text{KLPO}:0.005\text{Tb}^{3+}$ 的发光

图 2(a) 是 $\text{KLPO}:0.005\text{Tb}^{3+}$ 样品在室温下的激发和发射光谱, 在 373 nm 激发下可同时观察到来自 ${}^5\text{D}_3$ 和 ${}^5\text{D}_4$ 能级的发射。在 $\sim 417, \sim 436, \sim 459, \sim 474 \text{ nm}$ 处的发射分别归属于 ${}^5\text{D}_3-{}^7\text{F}_J (J=5, 4, 3, 2)$ 跃迁, 位于 $\sim 490, \sim 545, \sim 588, \sim 622 \text{ nm}$ 处的几组发射则分别归属于 ${}^5\text{D}_4-{}^7\text{F}_{J'} (J'=6, 5, 4, 3)$ 跃迁。监测 545 nm 发射, 可在 $220\sim400 \text{ nm}$ 范围内观察到宽带和锐线状激发光谱。其中位于 $300\sim400 \text{ nm}$ 范围内的锐线光谱来源于 Tb^{3+} 的 $4f-4f$ 激发, 而位于

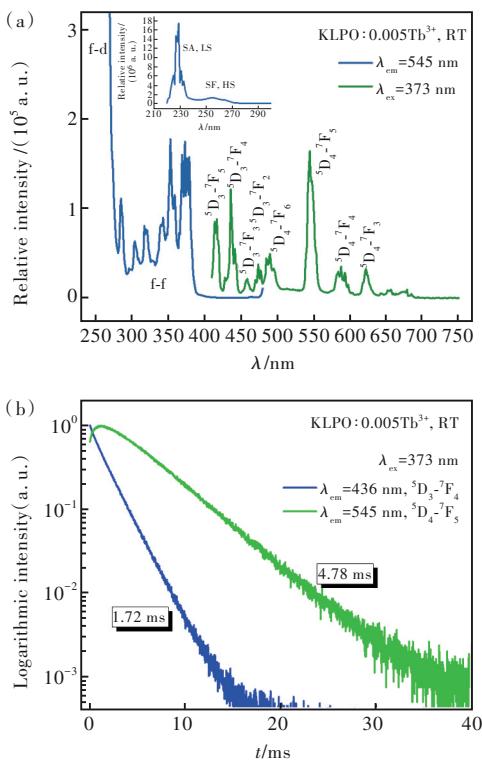


图2 (a) KLPO: 0.005Tb³⁺在室温下的激发($\lambda_{em}=545$ nm)和发射光谱, 插图为样品在210~300 nm范围的激发光谱;(b)KLPO: 0.005Tb³⁺在室温下的发光衰减曲线($\lambda_{ex}=373$ nm, $\lambda_{em}=436, 545$ nm)。

Fig. 2 (a) Excitation ($\lambda_{em}=545$ nm) and emission ($\lambda_{ex}=373$ nm) spectra of KLPO: 0.005Tb³⁺ at RT, the inset displays the excitation spectrum in the range of 210~300 nm. (b) Luminescence decay curves ($\lambda_{ex}=373$ nm, $\lambda_{em}=436, 545$ nm) of KLPO: 0.005Tb³⁺ at RT.

220~300 nm则出现一个高能短波范围的强激发带和位于低能长波区域的弱激发带,如插图所示。这两个带分别对应Tb³⁺的自旋允许(即从基态4f⁸(⁷F)到低自旋4f⁷5d¹(LS, ⁷D)激发态)和自旋禁阻(即从基态4f⁸(⁷F)到高自旋4f⁷5d¹(HS, ⁹D)激发态)的f-d跃迁带^[15-16]。图2(b)是样品在室温下的发光衰减曲线,在373 nm激发下,分别监测位于436 nm的⁵D₃-⁷F₄跃迁和位于545 nm的⁵D₄-⁷F₅跃迁发射,经一阶指数拟合曲线线性衰减部分,得到436 nm发光寿命为~1.72 ms, 545 nm的发光寿命为~4.78 ms。在373 nm激发下监测⁵D₄-⁷F₅跃迁的衰减,可以看到在0~1 ms范围出现上升过程,表明存在电子从⁵D₃向⁵D₄能级的布居过程。⁵D₄发射强度在起始位置($t=0$)不为零,表明被373 nm直接激发的高能级(如⁵G₆等)对⁵D₃和⁵D₄能级都有快速布居。在KLPO基质中,⁵D₃发射强度要弱于⁵D₄的发射强度,这主要与⁵D₃到⁵D₄能级的多声子弛豫过程和交叉弛豫过程有关。下面将分别对温度、浓度这两个因素对发光的影响进行研究。

3.3 多声子弛豫过程对 $K_3La(PO_4)_2$ 中 Tb^{3+} 离子 ⁵D₃ 发光的影响

图3(a)为KLPO: 0.005Tb³⁺在100~500 K的变温发射光谱。在低温下,样品表现出特征的⁵D₃和⁵D₄发射,除此以外还在400~550 nm范围内具有宽带状的发射信号,这可能属于低温下样品的缺陷发射,其抬高了整体发射光谱的基线。随温度升高,样品整体发射光谱强度逐渐下降,其中宽带状发射下降较多。我们进一步测试了⁵D₃和⁵D₄的变温衰减曲线,如图3(b)所示。对于⁵D₃发射而言,随温度变化其曲线保持一阶衰减性质且彼此重叠,表明其随温度升高几乎保持不变(图3(b)-(i))。⁵D₃能级变温下的发光性质主要由⁵D₃向⁵D₄能级的多声子弛豫(Multi-phonon relaxation, MPR)过程决定^[17-18],该过程示意图如图4(d)所示。多声子弛豫的速率与温度和基质的声子能量存在以下关系:

$$W^{MPR}(T) = W_0^{MPR} \left[1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-p}, \quad (1)$$

其中 $W^{MPR}(T)$ 是在温度为 T 时的 MPR 速率; W_0^{MPR} 是在 0 K 时的 MPR 速率; $\hbar\omega$ 是 MPR 过程中的声子能量; k 为玻尔兹曼常数, 数值为 $\sim 8.617 \times 10^{-5}$ eV·K⁻¹; p 是在 MPR 过程中所需的声子数。上下能级间隙 ΔE 也决定了在 MPR 过程中所需的声子数, 其中 p 、 ΔE 和 $\hbar\omega$ 存在如下关系:

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}, \quad (2)$$

Tb³⁺的⁵D₃能级和⁵D₄能级的间隙(ΔE)约为5 800 cm⁻¹。在本例子中, KLPO 的基质声子能量 $\hbar\omega$ 可以由红外和拉曼光谱获得。图3(c)、(d)分别为KLPO基质的红外吸收和拉曼散射光谱。图3(c)的红外光谱在3 414 cm⁻¹处有一个较强的宽带吸收,它和位于~1 638 cm⁻¹的信号分别归属于样品中一些未能完全除去的吸附水中O—H的伸缩和弯曲振动^[19]。在1 100~900 cm⁻¹范围内可观察到很强的吸收,这些吸收峰归属于基质中(PO_4)³⁻的非对称(ν_{as})和对称(ν_s)伸缩振动;在600~400 cm⁻¹的信号则来自于磷酸根离子非对称(δ_{as})和对称(δ_s)弯曲振动^[20-21]。图3(d)的拉曼光谱中上述相应波数位置(400~1 100 cm⁻¹)也出现信号峰,表明这几组属于磷酸根的振动既是红外活性、也是拉曼活性的。在拉曼光谱

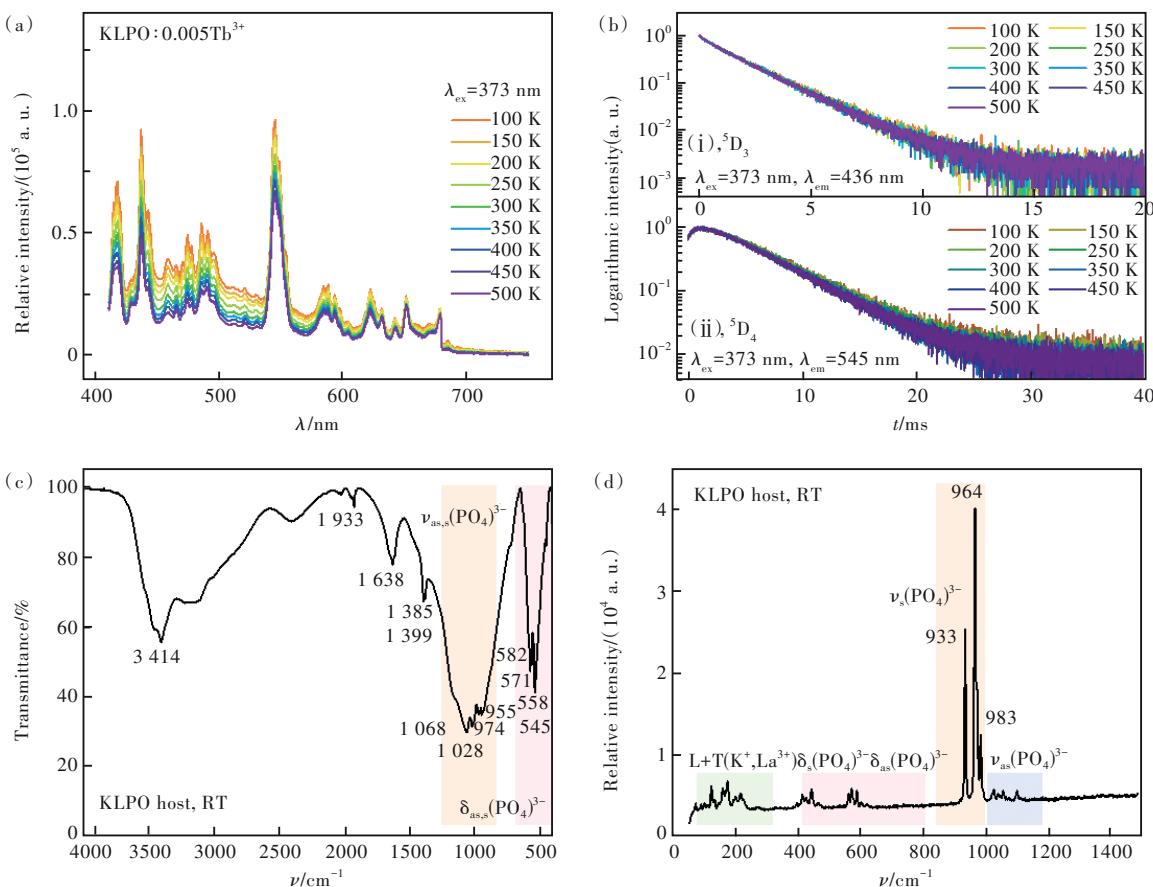


图 3 (a)KLPO:0.005Tb³⁺在100~500 K范围的变温发射光谱($\lambda_{ex}=373$ nm);(b)KLPO:0.005Tb³⁺的变温发光衰减曲线((i) $\lambda_{ex}=373$ nm, $\lambda_{em}=436$ nm;(ii) $\lambda_{ex}=373$ nm, $\lambda_{em}=545$ nm);KLPO基质在室温下的傅里叶变换红外光谱(c)和拉曼光谱(d)。

Fig.3 (a)Temperature-dependent emission spectra($\lambda_{ex}=373$ nm) of KLPO:0.005Tb³⁺ in the range of 100~500 K. (b)Temperature-dependent luminescence decay curves of KLPO:0.005Tb³⁺((i) $\lambda_{ex}=373$ nm, $\lambda_{em}=436$ nm; (ii) $\lambda_{ex}=373$ nm, $\lambda_{em}=545$ nm). Fourier transform infrared(FT-IR)(c) and Raman(d) spectra of KLPO host at RT.

300 cm⁻¹以下范围的散射峰则主要来源于基质中阳离子的平动、振动和晶格整体的振动^[22]。参考FT-IR和Raman测试结果,可以看到当声子能量取~1 000 cm⁻¹时,MPR过程所需声子数约为6。由此可见⁵D₃能级与高频有效声子耦合的MPR过程对⁵D₃能级去布居过程影响有限,Tb³⁺的⁵D₃能级发射仍保持良好的热稳定性。图3(b)-(ii)是⁵D₄-⁷F₅跃迁的变温寿命,可以看到随温度升高,⁵D₃向⁵D₄的布居速率没有发生明显变化,这体现在每个温度下寿命的上升时间没有发生明显变化,表明该过程对温度不敏感。从变温寿命看到⁵D₄发射具有良好的热稳定性。对于变温测试下光谱和寿命体现出随温度的不同变化幅度,这主要是由于光谱测试的影响因素较多,如变温下的吸收强度变化、能量迁移、重吸收等,因此变温发光寿命更能反映样品的变温特性。类似的现象也有文献报道^[23]。

3.4 室温下不同浓度掺杂样品KLPO: x Tb³⁺的发光及能量传递动力学

图4(a)为室温下监测545 nm发射收集不同浓度Tb³⁺样品在280~400 nm范围的激发光谱。激发光谱峰形不变,且强度随掺杂浓度增加而增加。图4(b)为室温下不同Tb³⁺浓度样品在410~750 nm范围的面积归一化发射光谱,插图为436 nm和545 nm处的强度比例随浓度的变化趋势。与图4(a)的变化趋势类似,随掺杂浓度增加,Tb³⁺离子⁵D₃的蓝光发射比例减小,⁵D₄的绿光发射比例增加,样品表现出由青光向绿光的颜色变化。如前讨论,MPR过程对⁵D₃发光的影响有限,图4中看到的这种变化主要是由于浓度增加,⁵D₃能级发生向⁵D₄的交叉弛豫(Cross-relaxation, CR)过程导致的。由变浓度发射光谱计算得到的色坐标如图4(c)所示,插图为样品在365 nm紫外灯下的照片,进一步明显展示了变浓度样品光色调控性质。图4(d)给出了Tb³⁺离子的部分能级

及无辐射跃迁(MPR 和 CR)过程示意图。首先在 373 nm 激发下, 电子从基态跃迁到如⁵G₆等高能级, 随后快速向⁵D₃和⁵D₄能级布居。MPR 过程已在 3.3 部分讨论。由于⁵D₃、⁵D₄间能隙与⁷F₀、⁷F₆间能隙接

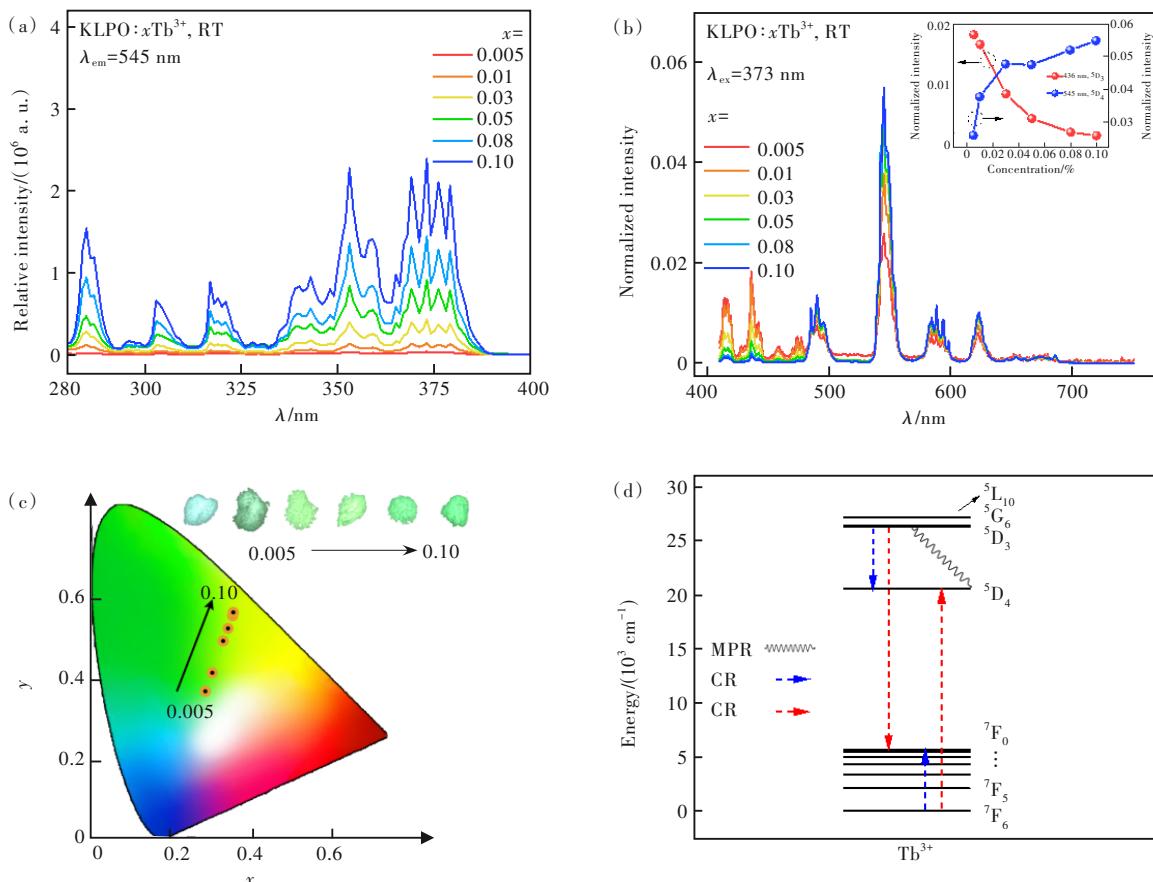


图 4 (a)KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.005\sim 0.10$) 在室温下的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=545\text{ nm}$);(b)KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.005\sim 0.10$) 在室温下的面
积归一化发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=373\text{ nm}$), 插图为样品在 436 nm 及 545 nm 处发射比例随浓度的变化;(c)变浓度样品发射色
坐标($\lambda_{\text{ex}}=373\text{ nm}$)及样品在 365 nm 紫外灯下的发光照片;(d) Tb^{3+} 的部分能级及无辐射弛豫通道示意图。

Fig.4 (a) Excitation ($\lambda_{\text{em}}=545\text{ nm}$) spectra of KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.005\sim 0.10$) at RT. (b) Area-normalized emission ($\lambda_{\text{ex}}=373\text{ nm}$) spectra of KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.005\sim 0.10$) at RT, the inset shows the emission intensity proportion at 436 nm and 545 nm as a function of concentration. (c) Commission Internationale de l'Eclairage(CIE) chromaticity coordinates of KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ emission($\lambda_{\text{ex}}=373\text{ nm}$) and the luminescent images of samples upon 365 nm irradiation. (d)Partial energy level diagram of Tb^{3+} and the illustration of Tb^{3+} non-radiative processes.

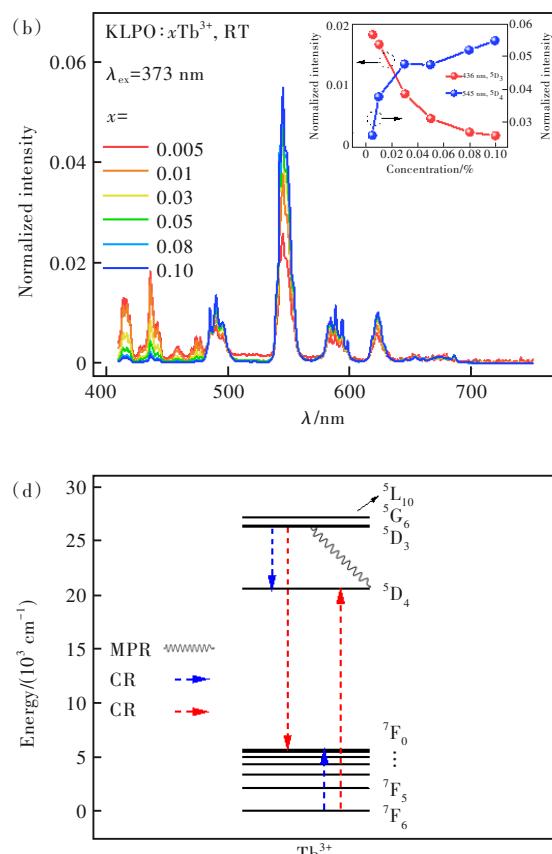
图 5(a)是室温下不同 Tb^{3+} 浓度样品⁵D₃能级的发光衰减曲线, 随掺杂浓度增加曲线逐渐偏离一阶衰减特征。此时, 样品的平均寿命可以由下式进行计算^[26]:

$$\tau = \int_0^{\infty} \left(\frac{I(t)}{I(0)} \right) dt, \quad (3)$$

其中 $I(0)$ 和 $I(t)$ 分别为初始时刻和 t 时刻的发光强度。计算得到的平均寿命标于图 5(a)中。为了深入了解 Tb^{3+} 离子间的 CR 过程, 我们利用动力学模型对⁵D₃能级的发光衰减进行分析。

首先, 当只考虑能量供体(D, Donor)和能

近, 处于⁵D₃能级的电子可通过 CR 通道布居到⁵D₄能级^[24-25]。随着掺杂浓度增加, Tb^{3+} 离子间距离缩短, CR 作用增强, 更多电子通过该通道被布居到⁵D₄能级, 样品呈现从青光到绿光的变化。



量受体(A, Acceptor)间的能量传递时, 样品的发光衰减特性可以由 Inokuti-Hirayama(I-H)模型描述。其中, 能量供体 D 为处于⁵D₃激发态的离子, 能量受体 A 则为处于基态的离子。在该模型中, 每个能量供体 D 有确定的本征退激发速率, 通常为单 e 指数衰减。能量受体 A 分布在供体 D 周围。D-A 间的能量传递加快了 D 的退激发过程。无论是哪种相互作用, 都强烈地依赖于 D-A 间的距离, 尤其是 D-A 浓度增加距离减小的时候。而 D-A 的空间随机分布导致短距离 D-A 对的衰减速率较大,

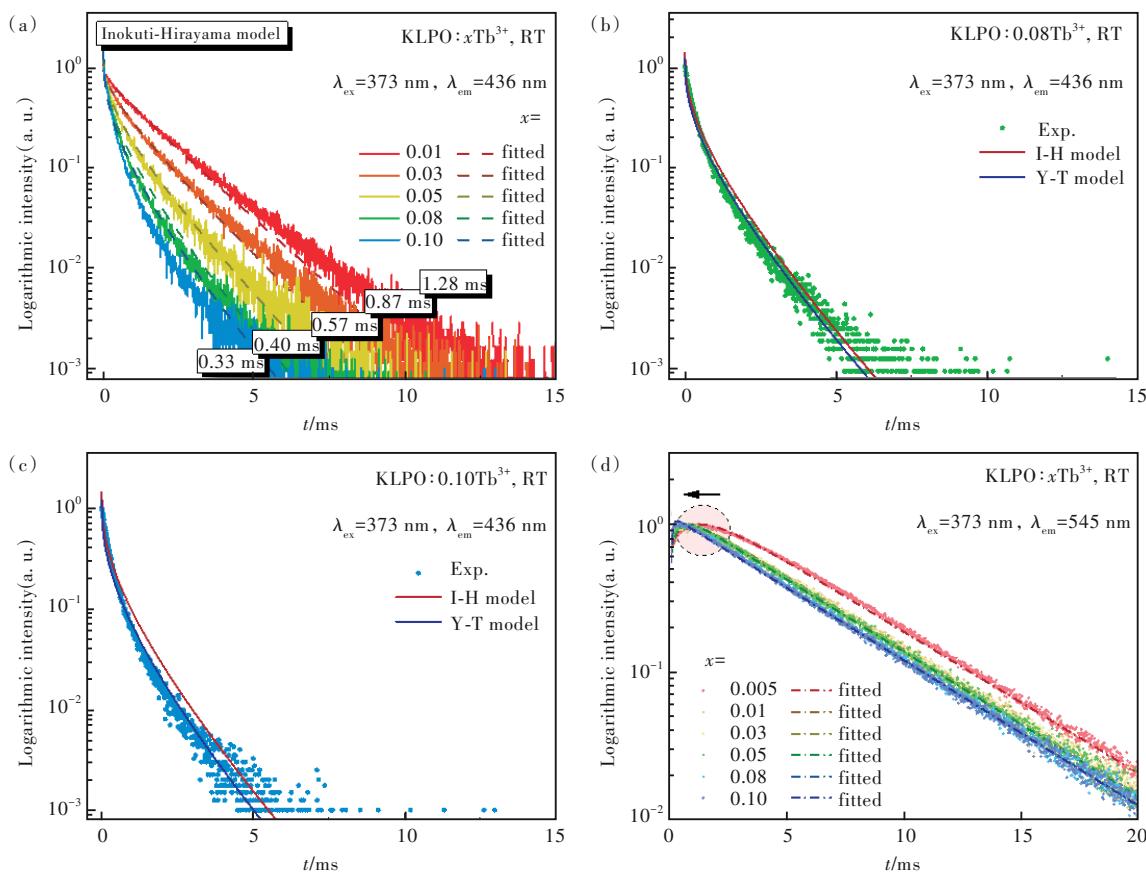


图 5 (a)KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ 监测 373 nm 激发、436 nm 发射的发光衰减曲线及其 I-H 模型拟合结果;KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.08$ (b),0.10(c))样品利用 I-H 和扩展的 Y-T 模型拟合结果对比;(d)KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ 监测 373 nm 激发、545 nm 发射的发光衰减曲线及其拟合结果。

Fig.5 (a) Luminescence decay curves ($\lambda_{\text{ex}}=373 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=436 \text{ nm}$) of KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ and the corresponding fitted curves via I-H model., The comparison of fitting results of KLPO: 0.08Tb^{3+} (b) and KLPO: 0.10Tb^{3+} (c) via I-H and generalized Y-T models, respectively. (d) Luminescence decay curves ($\lambda_{\text{ex}}=373 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=545 \text{ nm}$) of KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ and the corresponding fitted results.

长距离 D-A 对的施主衰减速率较小,使得观测到的衰减曲线偏离单 e 指数。随着浓度的增加,偏离会愈加明显^[17]。考虑能量受体的随机分布并做一定近似,经数学处理得到衰减方程如下^[27]:

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau_0} \right) - \frac{4\pi}{3} C_A \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) (C_{\text{DA}})^{\frac{3}{S}} t^{\frac{3}{S}} \right], \quad (4)$$

其中, $I(t)$ 为 Tb^{3+} 在时间 t 时的发光强度, $I(0)$ 为初始强度, τ_0 为能量供体的本征寿命(在这里为低浓度 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ 发射寿命), C_A 为能量受体的浓度, C_{DA} 为能量传递微观参数, $\Gamma(1-3/S)$ 为 Gamma 函数; S 值表示电多极作用类型(6 代表电偶极-偶极(EDD)作用,8 代表电偶极-四极(EDQ)作用,10 代表电四极-四极(EQQ)作用)。D-A 能量传递概率 P_{DA} 可用下式表示:

$$P_{\text{DA}} = C_{\text{DA}}^{(S)} / R^S, \quad (5)$$

其中 R 是离子间的距离。当 $P_{\text{DA}}=1/\tau_0$ 时,得到的 R 值为能量传递的临界距离 R_c ,即在该距离下处于激发态的 D 中心自发辐射跃迁的速率与它传给 A 的能量传递速率相等。通过 I-H 模型得到的拟合

表 2 Inokuti-Hirayama 模型拟合相关参数^{*}

Tab. 2 Relevant parameters in the fitting process via Inokuti-Hirayama model^{*}

掺杂浓度/%	$C_{A0}/(10^{26} \text{ m}^{-3})$	$C_A/(10^{26} \text{ m}^{-3})$	$C_{\text{DA}}/(10^{-70} \text{ m}^8 \cdot \text{s}^{-1})$	R_{adj}^2
0.01	0.4877	0.4980	6.067	0.9974
0.03	1.463	1.457	7.657	0.9978
0.05	2.438	2.359	8.714	0.9918
低浓度平均值	—	—	7.479	—
0.08	3.901	3.552	8.714	0.9764
0.10	4.877	4.250	6.147	0.9621

* C_{A0} 为根据理论掺杂浓度计算得到的理论受体浓度, C_A 为拟合过程中得到的受体浓度。

结果如图5(a)和表2所示。当S值为8时,我们可以得到最佳的拟合效果,这表明 Tb^{3+} 间的相互作用方式主要是电偶极-四极作用,这与一些文献报道的结果一致^[24,28-30]。仔细检查图5(a)可以看到,对低浓度样品(0.01, 0.03, 0.05), I-H模型拟合曲线和实验值吻合更好。从拟合结果可得到该过程的平均能量传递微观参数 C_{DA} 为 $\sim 7.479 \times 10^{-70} \text{ m}^8/\text{s}$ 。根据公式(5)计算得到CR的临界传递距离 R_c 为 $\sim 1.03 \text{ nm}$, 该临界距离与在 $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ ($\sim 1.00 \text{ nm}$)^[31]、

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right) - \frac{4}{3} \pi C_A \Gamma(5/8) \left(C_{\text{DA}} \right)^{3/8} t^{3/8} \left(\frac{1 + 17.072x + 35.860x^2}{1 + 13.882x} \right)^{5/6} \right], \quad (6)$$

其中 $\Gamma(5/8) \approx 1.43$, $x = D_{\text{D}} C_{\text{DA}}^{-1/4} t^{3/4}$, D_{D} 为扩散系数。图5(b)、(c)和表3展示了利用公式(6)对掺杂浓度为0.08和0.10的样品 Tb^{3+} - ${}^5\text{D}_3$ 发光衰减曲线的拟合结

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\sim 1.19 \text{ nm}$, 300 K)^[32]、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ($\sim 1.01 \text{ nm}$)^[33]及一些玻璃基质(铝硅酸盐玻璃, $\sim 0.922 \text{ nm}$)^[34]中所报道的结果相近。但对高浓度样品(0.08, 0.10), 使用I-H模型得到的拟合曲线相比于实验数据衰减较慢, 因此我们进一步使用Yokota-Tanimoto(Y-T)模型^[35]对高浓度样品的发光衰减曲线进行拟合。Jaqua等^[29]把Y-T模型的适用范围从EDD作用扩展到EDQ和EQQ作用。对于EDQ作用($S=8$)的情况, 该模型的发光衰减方程为^[32,36]:

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_0} \right) - \frac{4}{3} \pi C_A \Gamma(5/8) \left(C_{\text{DA}} \right)^{3/8} t^{3/8} \left(\frac{1 + 17.072x + 35.860x^2}{1 + 13.882x} \right)^{5/6} \right], \quad (6)$$

果。可以看到这两个样品使用扩展的Y-T模型拟合的效果要优于I-H模型, 表明本例中 Tb^{3+} 高浓度时施主受主间的相互作用增强, 适合扩展的Y-T模型^[29]。

表3 扩展的Yokota-Tanimoto模型拟合相关参数^{*}

Tab. 3 Relevant parameters in the fitting process via generalized Yokota-Tanimoto model^{*}

掺杂浓度/%	$C_{A0}/(10^{26} \text{ m}^{-3})$	$C_A/(10^{26} \text{ m}^{-3})$	$C_D/(10^{26} \text{ m}^{-3})$	$C_{\text{DA}}/(10^{-70} \text{ m}^8 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{D}}/(10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	R_{adj}^2
0.08	3.901	3.552	0.3495	7.432	2.929	0.9764
0.10	4.877	4.250	0.6268	7.234	11.37	0.9628
平均值	—	—	—	7.333	7.150	—

^{*} C_{A0} 为根据理论掺杂浓度计算得到的理论受体浓度, C_A 为拟合过程中得到的受体浓度, C_D 为供体浓度。

图5(d)为KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ 监测373 nm激发、545 nm发射的发光衰减曲线。在0~1.5 ms范围内可观察到上升过程, 基本反映了 ${}^5\text{D}_3$ 的衰减, 后面的信号则彼此平行, 属于 ${}^5\text{D}_4$ 的自发辐射衰减。此外可以看到上升时间随掺杂浓度增加而缩短, 这同样表明了存在 ${}^5\text{D}_3$ 向 ${}^5\text{D}_4$ 能级的能量传递, 且其速率随着掺杂浓度增加而加快。我们可以利用能量供体和能量受体的速率方程来简单描述这一过程的发光衰减性质^[36-37]:

$$\frac{dN_{\text{D}}}{dt} = -\frac{N_{\text{D}}}{\tau_{\text{D}0}} - K_i N_{\text{D}}, \quad (7)$$

$$\frac{dN_{\text{A}}}{dt} = -\frac{N_{\text{A}}}{\tau_{\text{A}0}} + K_i N_{\text{D}}, \quad (8)$$

其中, N_{D} 和 N_{A} 分别为处于激发态的D和A的粒子数, $\tau_{\text{D}0}$ 和 $\tau_{\text{A}0}$ 分别为D和A的本征寿命, K_i 为该过程中的能量传递速率。联立以上两式, 可得到能量受体的发光衰减方程为:

$$I(t) = N_{\text{A}}(t) = N_{\text{A}}(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_{\text{A}0}} \right] + \frac{K_i N_{\text{D}}(0)}{\frac{1}{\tau_{\text{A}0}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}0}} - K_i} \cdot \left\{ \exp \left[-\frac{t}{\tau_{\text{D}0}} - K_i t \right] - \exp \left[-\frac{t}{\tau_{\text{A}0}} \right] \right\}, \quad (9)$$

其中 $N_{\text{D}}(0)$ 和 $N_{\text{A}}(0)$ 分别为激发后初始时刻处于激发态的D和A的粒子数。图5(d)和表4为利用上式得到的拟合结果。从表4可以看出, 随掺杂浓度增加, K_i 值从0.005的436.48 s⁻¹上升至0.10的12186 s⁻¹, 与我们直观地从发光衰减的上升过程得到的结论相吻合。对于低浓度(0.01~0.05)样品, 通过 $K_i = C_{\text{DA}}/R^s$ 速率公式和上升过程所拟合得到的传递速率, 我们可以估计能量供体D和能量受体A的平均间距大约在0.88~0.98 nm之间。

表4 图5(d)衰减曲线的拟合相关参数

Tab. 4 Relevant parameters in the decay curve fitting in Fig. 5(d)

掺杂浓度/%	K_i/s^{-1}	R_{adj}^2	掺杂浓度(at)%	K_i/s^{-1}	R_{adj}^2
0.005	436.48	0.9990	0.01	909.25	0.9984
0.03	1 039.7	0.9991	0.05	2 131.3	0.9979
0.08	8 811.0	0.9979	0.10	12 186	0.9975

3.5 可能应用演示

基于 Tb^{3+} 掺杂系列样品浓度调控下的单掺杂调色性质, 我们选择了具有代表性的几个样品进行调

色演示,如图 6 所示。将 KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.005, 0.01, 0.10$)样品分别装填至刻有小鸟图案的镂空不锈钢板中,在 365 nm 紫外灯下图案呈现青色至绿色渐变的小鸟形状,这表明颜色可调的 Tb³⁺掺杂系列样品在简易光学防伪领域有一定的潜在应用。

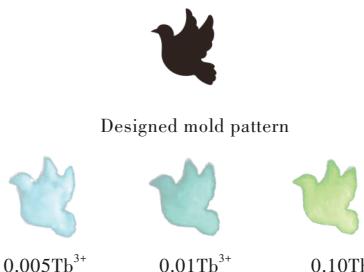


图 6 掺杂样品 KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.005, 0.01, 0.10$)在 365 nm 紫外灯下的防伪应用演示

Fig.6 Anti-counterfeiting application demonstration of samples KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.005, 0.01, 0.10$) upon 365 nm excitation

4 结 论

本文采用高温固相法合成了 KLPO: $x\text{Tb}^{3+}$ ($x=$

0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10)系列样品,对掺杂样品的 XRD 物相分析表明样品为单一纯相。在 373 nm 激发下,样品产生蓝光区 $^5\text{D}_3-^7\text{F}_J$ ($J=5, 4, 3, 2$)和绿光区 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_{J'}$ ($J'=6, 5, 4, 3$)的发射,其中位于 545 nm 处的发射最强,归属于 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ 跃迁。对 KLPO:0.005Tb³⁺的变温测试表明,MPR 对 $^5\text{D}_3$ 能级猝灭的贡献有限,Tb³⁺的发射具有良好的热稳定性。随掺杂浓度增加,Tb³⁺的 $^5\text{D}_3$ 发射比例下降, $^5\text{D}_4$ 发射比例上升,这主要源于 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 能级间发生的 CR 过程。利用 I-H 和扩展的 Y-T 模型对变浓度下 Tb³⁺的 $^5\text{D}_3$ 发光衰减曲线进行分析,结果表明 Tb³⁺离子间 CR 过程的主要相互作用方式为电偶极-四极作用,临界距离约为 1.03 nm。样品在紫外激发下的应用演示表明,具有光色可调性质的 Tb³⁺掺杂系列样品在光学防伪领域具有一定潜在应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220170>.

参 考 文 献:

- [1] VAN LOEF E V D, DORENBOS P, VAN EIJK C W E, et al. Scintillation properties of LaBr₃:Ce³⁺ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators [J]. *Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. Sect. A*, 2002, 486(1-2): 254-258.
- [2] 梁宏斌, 田梓峰, 钟玖平, 等. Ce³⁺离子激活的(氟)磷酸盐基质发光材料的光谱特性 [J]. 发光学报, 2011, 32(5): 411-416.
- LIANG H B, TIAN Z F, ZHONG J P, et al. Luminescence of Ce³⁺ activated(fluoro-) phosphates under VUV-UV and X-ray excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(5): 411-416. (in Chinese)
- [3] PUST P, WEILER V, HECHT C, et al. Narrow-band red-emitting Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺ as a next-generation LED-phosphor material [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(9): 891-896.
- [4] WANG L, WANG X J, KOHSEI T, et al. Highly efficient narrow-band green and red phosphors enabling wider color-gamut LED backlight for more brilliant displays [J]. *Opt. Express*, 2015, 23(22): 28707-28717.
- [5] BLASSE G, GRABMAIER B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [6] 林惠红, 张国斌, 梁宏斌. 真空紫外光激发下 Ce³⁺、Tb³⁺激活的 BaCa₂(BO₃)₂ 的发光性质 [J]. 发光学报, 2013, 34(3): 276-281.
- LIN H H, ZHANG G B, LIANG H B. Luminescence of Ce³⁺, Tb³⁺ activated BaCa₂(BO₃)₂ under vacuum ultraviolet excitation [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(3): 276-281. (in Chinese)
- [7] 孙晓园, 范小煊, 何俊杰, 等. CaLuBO₄:Tb³⁺ 荧光粉的制备及发光性质 [J]. 发光学报, 2020, 41(3): 265-270.
- SUN X Y, FAN X X, HE J J, et al. Preparation and photoluminescence properties of CaLuBO₄:Tb³⁺ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(3): 265-270. (in Chinese)
- [8] VERSTEGEN J M P J, RADIELOVIC D, VRENKEN L E. A new generation of "deluxe" fluorescent lamps, combining an efficacy of 80 lumens/W or more with a color rendering index of approximately 85 [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121(12): 1627-1631.
- [9] BLASSE G. New luminescent materials [J]. *Chem. Mater.*, 1989, 1(3): 294-301.
- [10] HAO Z D, ZHANG J H, ZHANG X, et al. Blue-green-emitting phosphor CaSc₂O₄:Tb³⁺: tunable luminescence manipulated

- by cross-relaxation [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(3): H193-H196.
- [11] LIU Y F, ZHANG J X, ZHANG C H, et al. High efficiency green phosphor $\text{Ba}_9\text{Lu}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}:\text{Tb}^{3+}$: visible quantum cutting via cross-relaxation energy transfers [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(4): 2362-2370.
- [12] FARMER J M, BOATNER L A, CHAKOUMAKOS B C, et al. Structural and crystal chemical properties of alkali rare-earth double phosphates [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 655: 253-265.
- [13] COELHO A A. Coelho Software, TOPAS Academic, Version 4 [CP]. Brisbane, Australia, 2005.
- [14] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Cryst.*, 1976, A32: 751-767.
- [15] DORENBOS P. Exchange and crystal field effects on the $4f^{n-1}5d$ levels of Tb^{3+} [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15(36): 6249-6268.
- [16] 林惠红, 梁宏斌, 苏锵, 等. $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Tb}^{3+}$ 的真空紫外发光性质 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(7): 1743-1746.
- LIN H H, LIANG H B, SU Q, et al. Luminescence of $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Tb}^{3+}$ under vacuum ultraviolet excitation [J]. *Spectrosc. Spectr. Anal.*, 2011, 31(7): 1743-1746. (in Chinese)
- [17] 楼立人, 尹民, 李清庭. 发光物理基础: 固体光跃迁过程 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2014.
- LOU L R, YIN M, LI Q T. *Fundamentals of Luminescence Physics: Optical Transition Processes in Solids* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2014. (in Chinese)
- [18] RISEBERG L A, MOOS H W. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals [J]. *Phys. Rev.*, 1968, 174(2): 429-438.
- [19] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- WENG S F. *Fourier Translation Infrared Spectroscopy* [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [20] PELCZARSKA A, WATRAS A, GODLEWSKA P, et al. Structural, Raman, FT-IR and optical properties of $\text{Rb}_3\text{Y}_2-(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Rb}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ doped with Eu^{3+} ions [J]. *New J. Chem.*, 2015, 39(11): 8474-8483.
- [21] CAVALLI E, VOLKOVA E A. Structural effects on the emission dynamics of oxide crystals activated with Tb^{3+} [J]. *J. Solid State Chem.*, 2021, 301: 122306.
- [22] MATRASZEK A, GODLEWSKA P, MACALIK L, et al. Optical and thermal characterization of microcrystalline $\text{Na}_3\text{RE}-(\text{PO}_4)_2$: Yb orthophosphates synthesized by Pechini method ($\text{RE}=\text{Y}$, La , Gd) [J]. *J. Alloys Compd.*, 2015, 619: 275-283.
- [23] BACHMANN V, RONDA C, MEIJERINK A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in $\text{YAG}:\text{Ce}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(10): 2077-2084.
- [24] LAWRENCE T A, MURRA K A, MAY P S. Temperature dependence of rate constants for $\text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_3)$ cross relaxation in symmetric Tb^{3+} pairs in Tb-doped CsCdBr_3 , CsMgBr_3 , CsMgCl_3 [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(17): 4002-4011.
- [25] ZHOU W J, GU M, OU Y Y, et al. Concentration-driven selectivity of energy transfer channels and color tunability in $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$, Sm^{3+} for warm white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(13): 7433-7442.
- [26] ZATRYB G, KLAK M M. On the choice of proper average lifetime formula for an ensemble of emitters showing non-single exponential photoluminescence decay [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2020, 32(41): 415902-1-11.
- [27] INOKUTI M, HIRAYAMA F. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(6): 1978-1989.
- [28] 尹民, 闻军, 段昌奎. 稀土离子激活发光材料中能级跃迁的选择定则 [J]. 发光学报, 2011, 32(7): 643-649.
- YIN M, WEN J, DUAN C K. Transition selection rules of rare-earth in optical materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(7): 643-649. (in Chinese)
- [29] MARTIN I R, RODRÍGUEZ V D, RODRÍGUEZ-MENDOZA U R, et al. Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111(3): 1191-1194.
- [30] DUAN C K, KO C C, JIA G H, et al. ${}^5\text{D}_3-{}^5\text{D}_4$ cross-relaxation of Tb^{3+} in a cubic host lattice [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, 506(4-6): 179-182.
- [31] ZHANG X M, ZHANG Z, SEO H J. Photoluminescence and time-resolved luminescence spectroscopy of novel $\text{NaBa}_4-(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509(14): 4875-4877.

- [32] BODENSCHATZ N, WANNEMACHER R, HEBER J, *et al.* Electronically resonant optical cross relaxation in YAG: Tb³⁺ [J]. *J. Lumin.*, 1990, 47(4): 159-167.
- [33] BORUC Z, FETLINSKI B, KACZKAN M, *et al.* Temperature and concentration quenching of Tb³⁺ emissions in Y₄Al₂O₉ crystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 532: 92-97.
- [34] DOS SANTOS J F M, ZANUTO V S, SOARES A C C, *et al.* Evaluating the link between blue-green luminescence and cross-relaxation processes in Tb³⁺-doped glasses [J]. *J. Lumin.*, 2021, 240: 118430.
- [35] YOKOTA M, TANIMOTO O. Effects of diffusion on energy transfer by resonance [J]. *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, 22(3): 779-784.
- [36] LUO Z D, HUANG Y D. *Physics of Solid-state Laser Materials* [M]. Singapore: Springer, 2020.
- [37] ZHOU W J, HOU D J, PAN F J, *et al.* VUV-Vis photoluminescence, X-ray radioluminescence and energy transfer dynamics of Ce³⁺ and Pr³⁺ doped LiCaBO₃ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(35): 9161-9169.



欧奕意(1992-),女,广东阳江人,博士研究生,2019年于中山大学获得硕士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: ouyy35@mail2.sysu.edu.cn



梁宏斌(1965-),男,陕西周至人,博士,教授,博士生导师,2001年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: cesbin@mail.sysu.edu.cn