

文章编号: 1000-7032(2022)10-1564-10

近紫外光激发下 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 的 下转换发光及温度传感特性

高 祥, 赵凤杰, 张子龙, 宋 巧, 宋明君*

(潍坊学院 化学化工与环境工程学院, 山东 潍坊 261061)

摘要: 近年来, Er^{3+} 离子掺杂的无机发光材料被广泛应用于温度传感材料的研究。本文采用溶胶-凝胶法制备了 Er^{3+} 掺杂的 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉, 利用常温激发和发射光谱、荧光衰减曲线以及变温发射光谱对其光谱性能以及温度传感特性进行了分析。荧光光谱表明, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 在380 nm处有着较强的吸收峰, 源自于 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{I}_{15/2}\rightarrow{}^4\text{G}_{11/2}$ 吸收跃迁。在近紫外光激发下, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 荧光粉在520~570 nm之间具有两个明亮的绿色发射。由于电偶极间相互作用, 当 Er^{3+} 离子掺杂浓度超过8%时, 样品发光开始出现浓度猝灭。基于荧光强度比(FIR)模型计算得到 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 的相对灵敏度优于已报道的大部分同类温度传感材料, 因此在光温传感领域有着更好的应用潜力。最后, 对利用 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 设计的LED进行了光电参数测试, 并对其在照明领域的应用进行了客观评价。

关 键 词: 光学测温; 浓度猝灭; 荧光强度比; 温度传感

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220234

Down-conversion Luminescence and Temperature Sensing Characters of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ Under NUV Excitation

GAO Xiang, ZHAO Feng-jie, ZHANG Zi-long, SONG Qiao, SONG Ming-jun*

(School of Chemistry and Chemical & Environmental Engineering, Weifang University, Weifang 261061, China)

* Corresponding Author, E-mail: smj521209@126.com

Abstract: In recent years, Er^{3+} doped inorganic materials have been widely investigated for temperature sensing materials. In this paper, Er^{3+} doped $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ phosphor was prepared by sol-gel method. Its luminescence and temperature sensing properties were studied by room temperature excitation and emission spectra, luminescence decay curves and temperature-dependent emission spectra. The luminescence spectra show that $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ possesses efficient absorption at 380 nm, which is attributed to the ${}^4\text{I}_{15/2}\rightarrow{}^4\text{G}_{11/2}$ transition of Er^{3+} ions. Under NUV excitation, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ exhibits two bright green emission between 520~570 nm. Due to the dipole-dipole interaction effect, the concentration quenching begins as the doping concentration of Er^{3+} is beyond 8%. Based on the fluorescence intensity ratio (FIR) model, the calculated absolute sensitivity of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ is larger than most of the reported temperature sensing materials of the same kind, so it may has a better prospect in the field of temperature sensing. Ultimately, the photoelectric parameters of the designed LED with $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ were recorded and its potential application in lighting field was objectively evaluated.

收稿日期: 2022-06-13; 修订日期: 2022-06-30

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2018MB007, ZR2018QEM003)资助项目

Supported by Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2018MB007, ZR2018QEM003)

Key words: optical temperature measurement; concentration quenching; fluorescence intensity ratio; temperature sensing

1 引 言

作为一类重要的无机发光材料,稀土离子掺杂荧光粉具有稳定性好、绿色环保、发光颜色丰富等优点,并在固态照明/显示、生物医药、安防监控、成像传感等领域得到了广泛的应用^[1]。例如,荧光粉转换型白光二极管(LED)由于具有传统的白炽灯和节能灯所不具备的独特优点(使用寿命长、节能、亮度高)而被誉为“新一代的照明光源”^[2]。但是,传统的“蓝色 InGaN 芯片+黄色 YAG:Ce³⁺荧光粉”工艺制备的白光 LED 产品仍然存在着一些缺点,如色温高、色域窄、显色效果差等^[2]。为此,研究人员提出了“近紫外芯片+三基色荧光粉”的替代方案来克服以上不足。实验证明,采用这种方法制备的白光 LED 通常具有更宽的色域和优异的显色能力^[3]。因此,开发与近紫外芯片匹配的三基色(红、绿、蓝)荧光粉对于促进 LED 行业的发展有着重要的现实意义。

此外,稀土离子掺杂的荧光材料在光学测温方面的应用也受到了越来越多的关注。作为一种新型的非接触式测温技术,荧光测温方法主要利用荧光材料的温度响应特性如荧光强度、荧光峰位、光谱形状或荧光寿命随温度的变化来进行测温^[4]。相对于传统的接触式温度计,它具有精度高、响应快、实时探测、不污染被测物等优点,同时还能满足一些特殊环境下的测温需求,如腐蚀性环境、放射性环境、细胞内部或快速移动的物体^[5]。在各种荧光测温方案中,荧光强度比(Fluorescence intensity ratio, FIR)技术对测量条件依赖小,对实验条件和设备要求较低,因而是当前最有应用前景的测温方案^[6]。FIR 技术主要利用稀土离子的热耦合能级的荧光强度比对温度的响应情况来进行测温。而对于一对热耦合能级,通常要求它们的能级间隔 ΔE 介于 $200\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 之间。能级间隔太小,将会降低材料的灵敏度和分辨率;而能级间隔过大将无法通过热激发实现上能级粒子数的布居,从而失去热耦合性质^[5-7]。

在众多稀土离子中,可用于温度传感领域的离子有 Ho^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 等^[5-7]。其中, Er^{3+} 离子掺杂的各类荧光材料是目前研究最为集中的光温传感材料。 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级属于

一对热耦合能级,有着合适的能级间隔($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$),它们的相对荧光强度对温度的变化非常敏感,因而表现出了较好的温度灵敏度。此外, Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级的跃迁所产生的发射峰均处于绿光区域,且具有较高的色纯度,因而在固体照明和显示方面也有着一定的应用前景。目前,关于 Er^{3+} 离子的发光特性及其光温传感方面的应用研究已有很多报道^[8-16]。

$\text{KBaRe}(\text{MoO}_4)_3(\text{Re}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu})$ 作为温度传感材料和荧光粉的基质材料,近年来受到了人们的关注,例如,Li 等先后研究了 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 单掺/共掺的 $\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3$ 的发光性能以及 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺的 $\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3$ 的温度传感特性^[16-17]; Huang 等报道了 Eu^{3+} 离子单掺 $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$ 的发光性能^[18]。相比于硅酸盐、磷酸盐、硫化物、氟化物等基质材料,钼酸盐化合物通常具有物化性能稳定、易于成相、成本低廉等优势^[19-20]。同时,钼酸根在近紫外或蓝光区通常具有较强的吸收,并能将吸收的能量通过无辐射跃迁传递给激活离子,从而提高激活离子对激发光的吸收效率^[19]。此外,溶胶-凝胶法作为一种重要的湿化学合成方法,常用来替代高温固相反应制备各种无机发光材料。与高温固相反应法相比,溶胶-凝胶法有助于获得粒径均匀、缺陷较少、发光强度较高的荧光粉^[20-21]。基于以上考虑,本文采用溶胶-凝胶法制备了一系列 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 荧光粉,分析了它们在近紫外光激发下的光谱性能,并根据变温荧光光谱分析了其温度传感特性。

2 实 验

2.1 样品制备

本实验以 KNO_3 (99%)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%)、 Gd_2O_3 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.99%)、钼酸铵(99.9%)、柠檬酸(99.5%)为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$) 荧光粉。柠檬酸用量为金属离子的 2 倍(物质的量比),自室温以 $150 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速度加热至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h,即可得淡粉色荧光粉,具体实验步骤可参见我们之前的报道^[21]。以 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 荧光粉和 380 nm InGaN 芯片为原料,采用点胶法制备了绿光 LED 灯珠。

具体操作如下:将荧光粉与硅胶进行等质量混合,搅拌均匀后涂覆在 LED 芯片上,厚度约为 0.5 cm,然后放置于烘箱中在 120 °C 下加热 2 h,待硅胶固化后即得 LED 灯珠。

2.2 性能表征

采用 Bruke 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha, \lambda=0.15406 \text{ nm}$) 分析了样品的结构和物相。采用 Hitachi 公司的 SU8220 型扫描电镜 (SEM) 记录了样品的形貌与 EDS 能谱。采用 Hitachi 公司 F-4600 型荧光光谱仪测定了样品的常温与变温激发光谱和发射光谱,激发和发射狭缝宽度均为 2.5 nm。采用 Edinburgh 公司的 FLS-980 型荧光光谱仪测定了样品荧光衰减曲线。采用配有积分球的 HAAS-2000 型(杭州远方光电公司生产)光谱仪记录了 LED 灯珠的发射光谱与有关光电参数。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌

图 1(a) 为 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3 : x\text{Er}^{3+}$ 样品的 XRD 图。图中各样品的衍射图谱与 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 的标准卡片完全匹配并且各个衍射峰非常尖锐,说明合成的样品均为纯相而且结晶度比较好。图 1(b) 为化合物 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 的结构示意图, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 化合物属于单斜晶系,空间群为 $C2/c$,晶胞参数为 $a=1.7401 \text{ nm}, b=1.2226 \text{ nm}, c=0.5324 \text{ nm}, \beta=106.19^\circ$ ^[22]。 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 的晶胞中共包含三种阳离子格位,在此用 M1、M2、M3 表示,其个数分别为 8, 4, 12, 配位数分别为 8, 8, 4。其中,格位 M2 与 M3 分别由 Gd^{3+} 和 Mo^{6+} 单独占

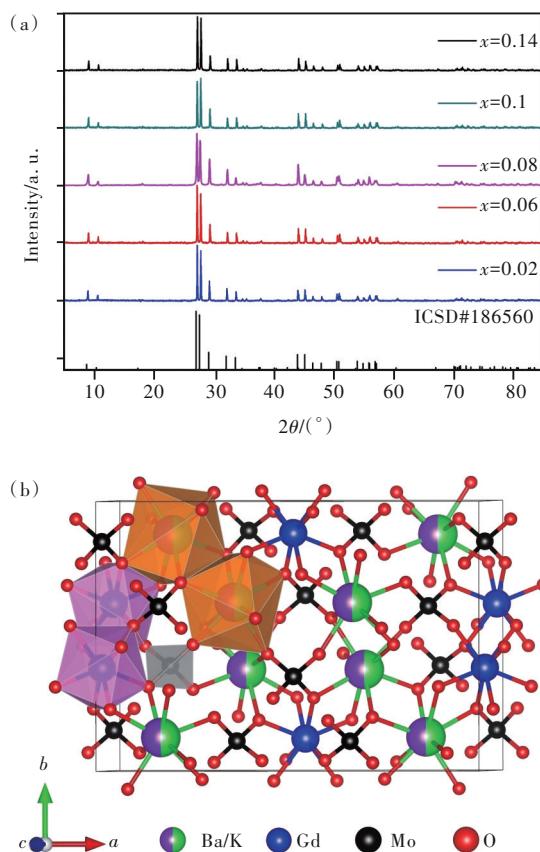


图 1 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3 : x\text{Er}^{3+}$ 的 XRD 谱(a)与结构示意图(b)

Fig.1 XRD patterns(a) and crystal structure(b) of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3 : x\text{Er}^{3+}$

据,而格位 M1 则由 Ba^{2+} 和 K^+ 等比例共同占据,因此每个晶胞中包含化学式 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 的个数为 4 ($Z=4$)。此外,相邻的 $\text{Ba}(\text{K})\text{O}_8$ 与 GdO_8 多面体通过共用一条棱上的两个 O 原子相连,而 MoO_4 四面体则与相邻的两个 $\text{Ba}(\text{K})\text{O}_8$ 和两个 GdO_8 多

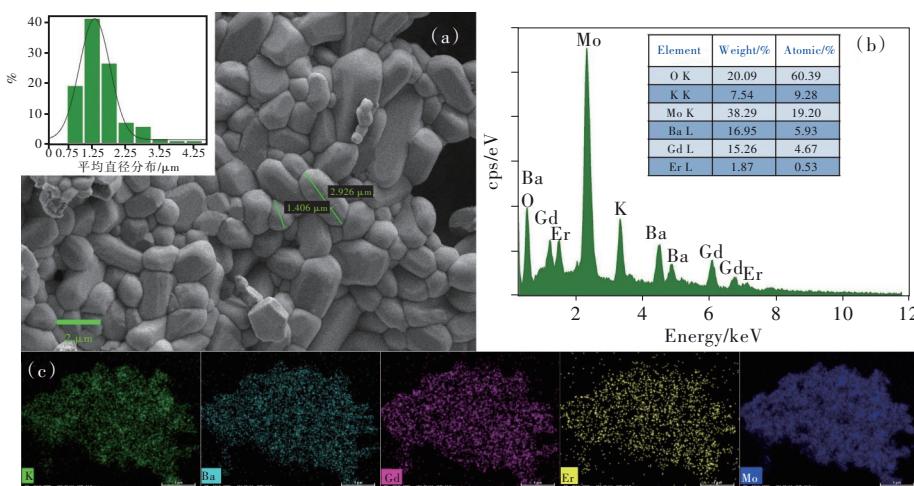


图 2 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3 : 0.08\text{Er}^{3+}$ 的 SEM(a)、EDS 能谱(b)与元素 mapping 图谱(c)。

Fig.2 SEM image(a), EDS spectrum(b) and elemental mapping(c) of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3 : 0.08\text{Er}^{3+}$.

面体通过共用顶点的 O 原子相连。根据离子半径和化合物来判断,掺杂的 Er^{3+} 离子将优先取代 Gd^{3+} 离子进入 M2 的格位。尤其值得注意的是,在该结构中两个相邻的 Gd^{3+} 之间的距离达到了 0.393 nm^[22], 这有利于降低 Er^{3+} 离子在基质中的浓度猝灭效应, 提高 Er^{3+} 离子的掺杂浓度。

图 2(a)、(b) 分别为 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 样品的 SEM 图和 EDS 能谱。可以看到, 合成的样品多呈球状, 表面比较光滑, 粒径分布均匀, 大部分颗粒直径集中在 1~2 μm 之间(图 2(a)插图)。EDS 能谱显示所制备的样品中含有 K、Ba、Gd、Er、Mo 及 O 元素, 各元素在样品中的分散非常均匀(图 2(c)), 各元素的原子个数比为 $\text{K}_{1.8}\text{Ba}_{1.1}\text{Gd}_{0.9}\text{-Er}_{0.1}\text{Mo}_{3.7}\text{O}_{11.6}$ 。

3.2 光谱性能分析

图 3 为 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Er}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱。在 530 nm 或 550 nm 监测波长下, 测得样品的激发光谱几乎完全相同, 均由位于 250~320 nm 范围内的 Mo-O 电荷迁移带以及 Er^{3+} 离子的几条本征跃迁吸收峰组成。由于这几条吸收峰均来自

于 Er^{3+} 离子的内层电子-4f 电子之间的跃迁, 其位置和谱形几乎不受基质和掺杂浓度的影响, 因此我们根据已有的报道对其进行了归属^[9]。此外, 根据激发谱可以判断, Er^{3+} 离子在近紫外光区域有着很强的吸收, 因为位于 380 nm 处的 ${}^4\text{I}_{15/2}\rightarrow{}^4\text{G}_{11/2}$ 的跃迁吸收峰强度远大于其他几条吸收峰。在 380 nm 激发下, 样品在绿光区域有两个明显的发射峰, 其峰值分别位于 530 nm 与 553 nm 处。如上所述, 这两个发射峰源自于 Er^{3+} 离子的一对热耦合能级: ${}^2\text{H}_{11/2}(530 \text{ nm})$ 与 ${}^4\text{S}_{3/2}(553 \text{ nm})$ 到基态 ${}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁发射。根据发射峰的峰值位置计算出 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 与 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级间隔仅有 785 cm^{-1} 。随着温度升高, ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的粒子将可以通过热激发跃迁至 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级, 从而改变两个能级的发光强度比。此外, 在 660 nm 附近还可以找到一个较弱的红光发射峰, 对应于 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁发射。根据发射光谱, 计算出 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.02\text{Er}^{3+}$ 样品的色坐标为 (0.256, 0.723), 呈亮绿色, 如图 3 中插图所示。因此, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 是一种可以被近紫外光有效激发的绿色荧光粉。

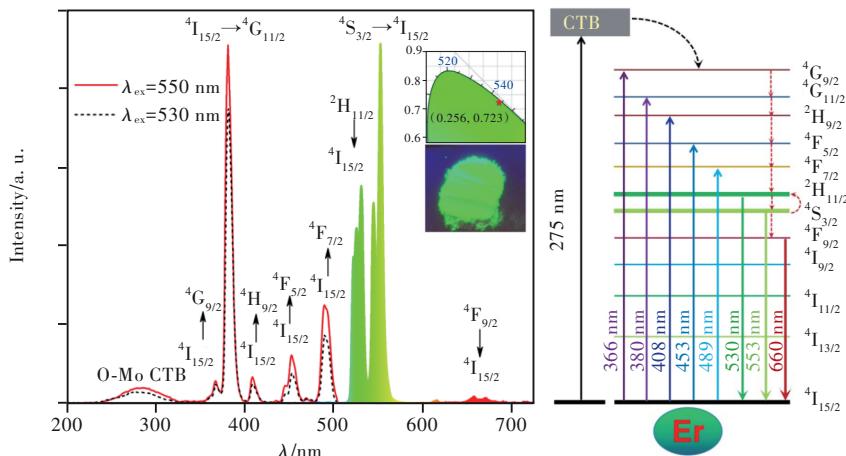


图 3 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 的激发光谱与发射光谱
Fig.3 Excitation and emission spectra of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$

图 4 为不同 Er^{3+} 掺杂浓度下, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 的发射光谱。同理, 由于 Er^{3+} 离子发射峰来自于 4f 电子之间的跃迁, 样品的掺杂浓度对发射峰的位置和谱形几乎没有影响。但是, 样品的发光强度随 Er^{3+} 的掺杂浓度发生了规律性的变化。 Er^{3+} 的最佳掺杂浓度为 8% ($x=0.08$), 在此前后, 样品发光强度几乎呈线性递增和递减。图 4 插图中给出了 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 与 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的积分发光强度随掺杂浓度的变化示意图。仔细观察可发现, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级呈现出更强的浓度猝灭效应。当 Er^{3+} 掺杂浓度为

2% ($x=0.02$) 时, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级的发光强度约为 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的 $3/4$, 而当 Er^{3+} 掺杂浓度升高到 14% ($x=0.14$) 时, ${}^2\text{H}_{11/2}$ 能级的发光强度约为 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级的 $1/2$ 。

如前所述, 在 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 基质中, Gd^{3+} 离子之间的距离比较大, 削弱了激活离子之间的能量传递作用, 因此, Er^{3+} 离子在该基质中的临界掺杂浓度达到了 8%, 要高于其他基质材料, 如 $\text{NaSrLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}(4\%)$ 、 $\text{KLaMgWO}_6:\text{Er}^{3+}(1\%)$ 、 $\text{NaSrLa}(\text{VO}_4)_2:\text{Er}^{3+}(5\%)$ ^[8-10]。根据 Blasse 提出的密度公式, 我们计算出了 Er^{3+} 离子发生浓度猝灭时的

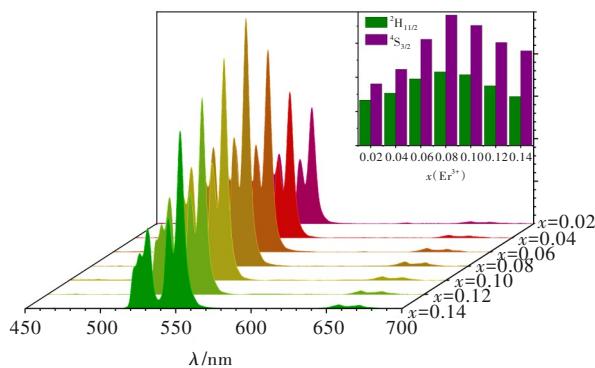


图4 不同掺杂浓度下 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 的发射光谱
Fig.4 Emission spectra of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ with different doping concentration

临界距离^[23]:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

其中, R_c 为 Er^{3+} 离子间进行能量传递的临界距离, V 为基质的晶胞体积 ($V = 1.080 \text{ nm}^3$), x_c 为临界猝灭浓度 ($x_c = 0.08$), Z 为单个晶胞中含有 Gd^{3+} 离子的个数, 根据前面的分析可知 $Z = 4$ 。将上述参数代入公式(1)中, 得到 $R_c = 1.861 \text{ nm}$, 比 $\text{NaSrLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ (2.532 nm) 与 $\text{KLaMgWO}_6:\text{Er}^{3+}$ (2.832 nm) 中要小得多^[8-9]。

此外, 当激活离子的浓度猝灭归属为电多极相互作用时, 样品的发光强度 I 与激活离子掺杂浓度 x 满足以下关系式^[24]:

$$\frac{I/x}{I_0/x_0} = \frac{1}{1 + \beta(x/x_c)^{\theta/3}}, \quad (2)$$

其中, β 为常数; I 为掺杂浓度为 x 时的发光强度; x_0 为不存在能量传递时的浓度, 而 I_0 为此时样品的发光强度; 常数 θ 的取值与激活离子间的能量传递类型有关, 当能量传递类型分别为电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极时, θ 的值分别取 6, 8, 10。

为拟合方便, 通常取 $x \geq x_c$, 此时 $\beta(x/x_c)^{\theta/3} \gg 1$, 公式(2)右边分母中的 1 可以忽略掉, 故其可以简化为:

$$\frac{I}{x} = \frac{x_0}{I_0} \frac{1}{\beta} (x/x_c)^{-\theta/3}, \quad (3)$$

因为 x_0, I_0, β, x_c 均为常数, 公式(3)两侧同取对数可得:

$$\lg \left(\frac{I}{x} \right) = -\frac{\theta}{3} \lg x + C, \quad (4)$$

我们取 $x = 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$ 四个浓度下的发光强度对浓度进行拟合, 所得结果呈很好的线

性关系, 如图 5 所示。 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的直线斜率 ($-\theta/3$) 分别为 -1.72 和 -1.59 , 故 θ 分别为 5.16 和 4.92 。由此可知, 在 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 中, Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的能量传递类型均属于电偶极间相互作用。

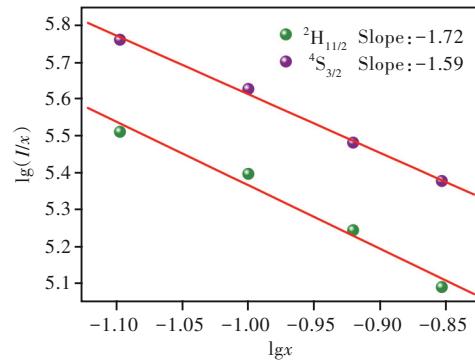


图5 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 的 $\lg(I/x)$ 与 $\lg x$ 关系图
Fig.5 Relations of $\lg(I/x)$ versus $\lg x$ for $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$

在 380 nm 激发下, 以 525 nm 与 555 nm 作为监测波长, 分别测得了 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 荧光粉 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光衰减曲线, 如图 6 所示。所有样品的荧光衰减曲线呈现出标准的单指数衰减形式:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (5)$$

其中, I 与 I_0 分别为 t 时刻以及初始时刻 ($t=0$) 的荧

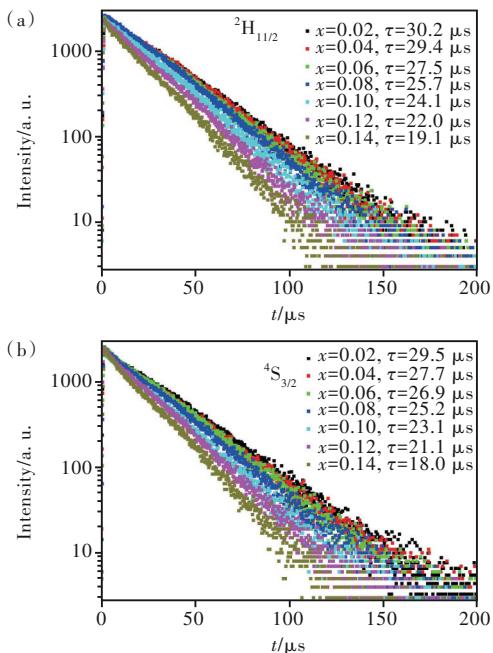


图6 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 的荧光衰减曲线。(a) $^2\text{H}_{11/2}$ 能级;(b) $^4\text{S}_{3/2}$ 能级。
Fig.6 Decay curves of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ phosphors. (a) The $^2\text{H}_{11/2}$ level. (b) The $^4\text{S}_{3/2}$ level.

光强度, τ 为荧光寿命。由于 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级属于热耦合能级, 两个能级上布居的粒子呈动态平衡分布, 所以两个能级的寿命几乎相同。此外, 由于浓度猝灭效应, 掺杂浓度越高, 样品的荧光强度衰减得越快, 荧光寿命越短。

3.3 热稳定性及温度传感特性

为了分析样品的热稳定性以及温度对样品光谱性能的影响, 在 380 nm 激发下测试了三种不同掺杂浓度的 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ ($x=0.02, 0.08, 0.14$) 荧光粉的变温发射光谱。在此, 我们仅以 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 作为示例, 分析样品的光谱变化情况, 如图 7(a) 所示。可以看到, 随着温度升高, 样品的发光强度及光谱形状都产生了巨大的变化。插图中显示出 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级积分荧光强度随温度的变化趋势。由于温度猝灭作用, $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光强度随着温度升高迅速下降, 当温度升高到 478 K 时, 其强度仅为室温时的

28%。而 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的荧光强度呈现出抛物线状的变化趋势: 荧光强度刚开始随着温度升高缓慢增强, 温度超过 398 K 后又开始缓慢下降, 在 478 K 时, 其强度约为室温时的 1.15 倍。

$^2\text{H}_{11/2}$ 能级的荧光强度之所以出现先增强后降低的变化是因为粒子在热耦合能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 上的布居符合 Boltzmann 分布^[8]:

$$\frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{S}}} = C \exp(-\Delta E/kT), \quad (6)$$

其中, N_{H} 与 N_{S} 分别为能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 上的粒子数, k 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, ΔE 为 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的能级间隔。由此可见, 温度升高有利于增加能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 上的粒子数, 因而荧光强度随着温度升高而增强。但温度升高也会同时提高粒子的无辐射跃迁概率, 引起温度猝灭。当温度超过 398 K 时, 温度猝灭起到了主导作用, 因而 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的荧光强度又开始下降。

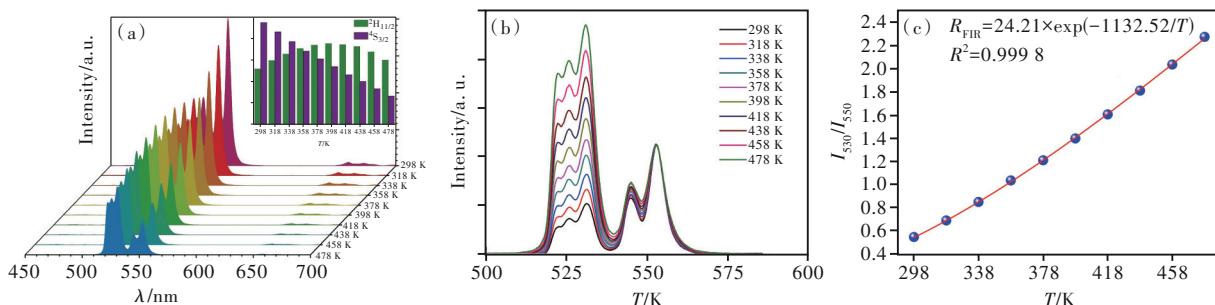


图 7 (a) $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 的变温发射光谱; (b) $^4\text{S}_{3/2}$ 能级归一化后 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 的变温发射光谱; (c) 不同温度下 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级荧光强度比。

Fig.7 (a) Temperature-dependent emission spectra of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$. (b) Temperature-dependent emission spectra of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ with the $^4\text{S}_{3/2}$ level normalized. (c) FIR value of $^2\text{H}_{11/2}$ and $^4\text{S}_{3/2}$ under different temperatures.

为了更清楚地对比出 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光强度变化, 图 7(b) 中将不同温度下 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光强度进行了归一化。这时可以更直观地看到, 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级相对比, $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的荧光强度随着温度升高呈现递增的变化趋势。图 7(c) 为各温度下 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光强度比 ($R=I_{530}/I_{550}$)。室温时, $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光强度比约为 0.5, 当温度升高到 478 K 时, 两者的荧光强度比升高到了 2.3。

$^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的发光强度均与它们布居的粒子数密度成正比^[13]:

$$\frac{I_{\text{H}}}{I_{\text{S}}} \propto \frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{S}}} = C' \exp(-\Delta E/kT), \quad (7)$$

其中, I_{H} 与 I_{S} 分别为能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 的积分荧光强度, C' 为常数。根据上式对 FIR (R_{FIR}) 进行拟

合, 如图 7(c) 所示, 得到 C' 为 24.21, $\Delta E/k$ 为 1132.52。换算后得出 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的能级间隔 $\Delta E=787 \text{ cm}^{-1}$, 与前面根据发射谱(图 3)计算出的结果 (785 cm^{-1}) 非常吻合。

绝对灵敏度 (S_a) 与相对灵敏度 (S_r) 是衡量材料对温度传感能力的两个重要参数。其中, 绝对灵敏度定义为 R_{FIR} 随温度的变化率, 而相对灵敏度则反映的是 R_{FIR} 的变化率相对于自身的百分比^[10]:

$$S_a = \left| \frac{dR_{\text{FIR}}}{dT} \right| = R_{\text{FIR}} \frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (8)$$

$$S_r = 100\% \times \frac{1}{R_{\text{FIR}}} \left| \frac{dR_{\text{FIR}}}{dT} \right| = 100\% \times \frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (9)$$

根据公式(8)和(9), 我们得到样品 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ ($x=0.02, 0.08, 0.14$) 的绝对灵敏度与相对灵敏度, 如图 8 所示。在实验测量温度范围内,

$\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 的绝对灵敏度均随温度升高而递增, 而相对灵敏度则随着温度升高而逐渐下降。此外, 相同温度下, Er^{3+} 的掺杂浓度越高, 样品

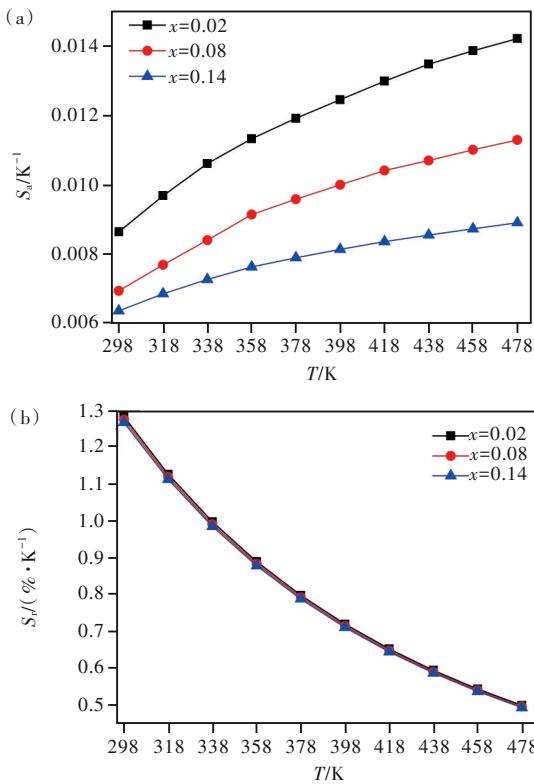


图 8 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ ($x=0.02, 0.08, 0.14$) 的绝对灵敏度 S_a (a) 与相对灵敏度 S_r (b)

Fig. 8 Absolute sensitivity S_a (a) and relative sensitivity S_r (b) of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ ($x=0.02, 0.08, 0.14$)

表 1 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 与其他 Er^{3+} 离子掺杂的发光材料的灵敏度

Tab. 1 Sensitivity of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ and other Er^{3+} doped materials

	$\lambda_{\text{ex}}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{K}$	$S_{r,\text{max}}/(\% \cdot \text{K}^{-1})$	Ref.
$\text{NaSrLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$	377	1 177	1.28 (303 K)	[8]
$\text{NaLaMgWO}_6:\text{Er}^{3+}$	378	1 078	1.04 (303 K)	[9]
$\text{NaSrLa}(\text{VO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$	380	1 059.7	1.20 (303 K)	[10]
$\text{BiOCl}:\text{Er}^{3+}$	1 550	1038	1.15 (300 K)	[11]
$\text{Bi}_3\text{IO}_7:\text{Er}^{3+}$	1 378	1 196.5	1.36 (303 K)	[12]
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	680	1 066.2	0.9 (298 K)	[13]
$\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	980	989.2	1.153 (293 K)	[14]
$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	980	668.03	0.728 (303 K)	[15]
$\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	975	1 123.6	1.80 (250 K)	[16]
$\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$	380	1 132.5	1.28 (298 K)	本文

3.4 样品在白光 LED 领域的应用

通过将 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 荧光粉与硅胶的混合物涂覆在 380 nm 芯片上, 制备了绿光 LED 灯珠。在 100 mA 电流的驱动下, 灯珠发出明

的绝对灵敏度则越低, 而相对灵敏度几乎没有变化。根据公式(9), 相对灵敏度只与 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的能级间隔有关, 从图 4 中可以看到, $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的发射峰位置并没有随 Er^{3+} 离子掺杂浓度的变化而发生改变, 说明掺杂浓度对两能级间的能级间隔没有影响, 因而其相对灵敏度不变。但是, 根据公式(8), 绝对灵敏度除了与 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的能级间隔有关, 还与 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的 FIR 成正比。根据图 4, 由于 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级呈现出更强的浓度猝灭效应, 随着掺杂浓度的升高, FIR 逐渐降低, 因而绝对灵敏度也相应地呈现下降趋势。

表 1 中列出了其他一些 Er^{3+} 单掺或 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺的发光材料的温度传感参数。根据公式(9), 相对灵敏度与 $\Delta E/k$ 成正比, $\Delta E/k$ 大的材料理论上具有更佳的相对灵敏度。通过对比可以看出, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 荧光粉具有较大的 $\Delta E/k$, 其相对灵敏度要优于大部分的其他材料, 表明其在温度测量领域具有优异的光学测温性能。此外, 发光强度高也是一个重要的优点, 可以有效抵抗来自环境的干扰, 进一步有利于信号的检测和采集。 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 荧光粉具有较高的掺杂浓度, 因而理论上将具有更高的发光强度。因此, 我们制备的 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 材料在高灵敏度非接触式光学测温领域具有良好的应用前景。

亮的、浅绿色的光, 如图 9 所示。其色坐标为 (0.298 5, 0.523 0), 色温为 6 223 K, 显色指数为 11.9。但是其流明效率仅有 0.21 lm/W, 远远低于 Eu^{2+} 激活的商用绿色荧光粉如 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:

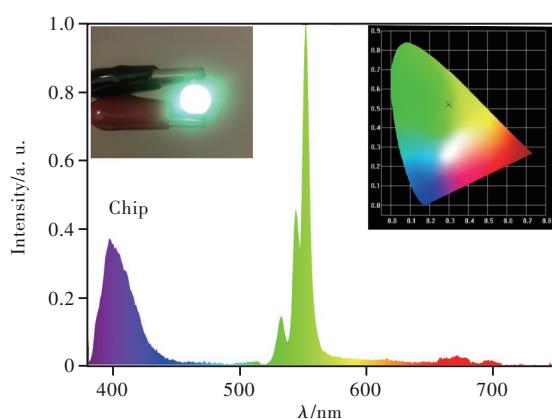


图 9 利用 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 制备的 LED 及其光致发光光谱

Fig.9 LED fabricated with $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ phosphor and its photoluminescence spectra

Eu^{2+} ^[25]、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ^[26]。这主要与 Er^{3+} 离子较低的发光效率有关。此外, 以 380 nm 作为激发波长, 测试了 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 的量子效率, 如图 10 所示。

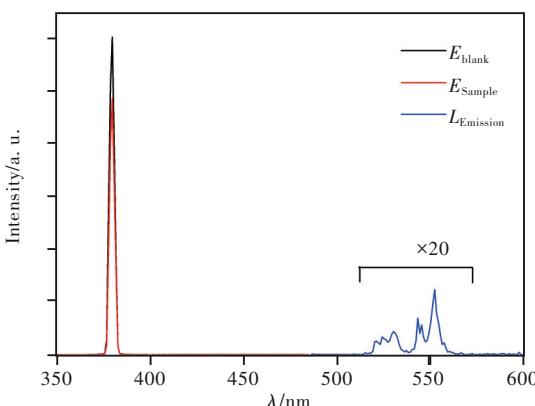


图 10 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 荧光粉的量子产率

Fig.10 Quantum efficiency of $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ phosphor

样品的量子效率可由下列公式计算^[27]:

$$\eta = \frac{\int L_{\text{Emission}}}{\int E_{\text{Blank}} - \int E_{\text{Sample}}}, \quad (10)$$

其中, L_{Emission} 为样品的发射光谱, E_{Blank} 和 E_{Sample} 分别为没有样品与有样品时的激发光谱。经计算得出 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 的量子效率仅有 15.65%。因此, $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$ 荧光粉在照明领域的实际应用与现有的商用荧光粉仍有很大的差距。

4 结 论

本文制备了不同浓度的 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:x\text{Er}^{3+}$ 荧光粉, 并对其发光性能及温度传感性能进行了研究。结果显示, 在紫外光激发下, 样品在绿光区域有两个明显的发射峰, 分别对应于 Er^{3+} 离子的一对热耦合能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 到基态能级 $^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁发射。在 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ 中, Er^{3+} 离子的最佳掺杂浓度为 8%, 远高于已报道的其他基质。离子间的临界能量传递距离是 1.861 nm, 熄灭机理为电偶极间相互作用。不同掺杂浓度下 Er^{3+} 离子的 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光衰减曲线均呈单指数下降变化, 且两能级的荧光寿命非常接近。根据 $^2\text{H}_{11/2}$ 与 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级在不同温度下的荧光强度比, 计算得到 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 荧光粉在 478 K 时的相对灵敏度为 $1.28\%\cdot\text{K}^{-1}$, 优于许多已报道的 Er^{3+} 离子掺杂的温度传感材料。最后, 利用 $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:0.08\text{Er}^{3+}$ 荧光粉制备了 LED 灯珠, 根据其光电参数与量子效率客观评价了其在照明领域的应用潜力。

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.20220234>.

参 考 文 献:

- [1] 孙英斐, 吕树臣, 孟庆裕, 等. $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体荧光粉的发光与光学温度传感特性 [J]. 发光学报, 2017, 38(12): 1582-1590.
SUN Y F, LYU S C, MENG Q Y, et al. Luminescence and optical temperature sensing properties of $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ nanocrystalline phosphor [J]. Chin. J. Lumin., 2017, 38(12): 1582-1590. (in English)
- [2] 朱久军, 罗来慧, 杜鹏, 等. 全光谱白光发光二极管用 Eu^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ 黄色荧光粉的制备及光学性能 [J]. 无机化学学报, 2022, 38(2): 244-252.
ZHU J J, LUO L H, DU P, et al. Synthesis and optical properties of Eu^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{KZn}_2(\text{VO}_4)_3$ yellow-emitting phosphors for full-spectrum white light-emitting diode [J]. Chin. J. Inorg. Chem., 2022, 38(2): 244-252. (in Chinese)
- [3] DU P, RAN W G, HOU Y F, et al. Eu^{3+} -activated NaGdF_4 nanorods for near-ultraviolet light-triggered indoor illumination

- [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 2(7): 4275-4285.
- [4] ZHANG H, YANG H, LI G G, et al. Enhancing thermometric performance via improving indicator signal in Bi³⁺-doped CaNb₂O₆:Ln³⁺ (Ln=Eu/Sr/Dy/Tb) phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 396: 125251-1-12.
- [5] XUE J P, SONG M J, NOH H M, et al. Achieving non-contact optical thermometer via inherently Eu²⁺/Eu³⁺-activated SrAl₂Si₂O₈ phosphors prepared in air [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 843: 155858-1-10.
- [6] ZHENG T, LUO L H, DU P, et al. Highly-efficient double perovskite Mn⁴⁺-activated Gd₂ZnTiO₆ phosphors: a bifunctional optical sensing platform for luminescence thermometry and manometry [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446: 136839-1-11.
- [7] SONG M J, ZHAO W, XUE J P, et al. Color-tunable luminescence and temperature sensing properties of a single-phase dual-emitting La₂LiSbO₆:Bi³⁺, Sm³⁺ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2021, 235: 118014-1-11.
- [8] XUE J P, NOH H M, PARK S H, et al. NUV light induced visible emission in Er³⁺-activated NaSrLa(MoO₄)₃ phosphors for green LEDs and thermometer [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(2): 1174-1186.
- [9] RAN W G, NOH H M, PARK S H, et al. Er³⁺-activated NaLaMgWO₆ double perovskite phosphors and their bifunctional application in solid-state lighting and non-contact optical thermometry [J]. *Dalton Trans.*, 2019, 48(13): 4405-4412.
- [10] HUA Y B, YU J S. Thermal-couple levels of ⁴S_{3/2} and ²H_{11/2} in Na(Ca, Sr)La(VO₄)₂:Er³⁺ phosphors for potential optical thermometers [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103(12): 7082-7094.
- [11] 彭跃红, 任韦舟, 邱建备, 等. 1550 nm 激发层状 BiOCl:Er³⁺上转换发光及温度传感特性 [J]. 无机材料学报, 2020, 35(8): 902-908.
- PENG Y H, REN W Z, QIU J B, et al. Upconversion luminescence and temperature sensing properties of layered BiOCl:Er³⁺ under 1550 nm excitation [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2020, 35(8): 902-908. (in Chinese)
- [12] LUO L H, RAN W G, DU P, et al. Photocatalytic and thermometric characteristics of Er³⁺-activated Bi₅IO₇ upconverting microparticles [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, 7(11): 1902208.
- [13] 周慧丽, 吴峰, 张志宏, 等. Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺荧光材料的上转换发光及其温度传感特性 [J]. 发光学报, 2022, 43(2): 192-200.
- ZHOU H L, WU F, ZHANG Z H, et al. Upconversion luminescence and temperature sensing characteristics of Lu₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 192-200. (in Chinese)
- [14] 缪菊红, 裴世鑫, 杨欣烨. NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺纳米晶的温度传感特性实验教学设计 [J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(3): 9-13.
- MIAO J H, PEI S X, YANG X Y. Experimental teaching design on the temperature sensing properties of NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nano-crystals [J]. *Res. Explor. Lab.*, 2021, 40(3): 9-13. (in Chinese)
- [15] 金叶, 李坤, 罗旭, 等. Sc₂(WO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺的上转换发光及其温度传感特性 [J]. 发光学报, 2021, 42(1): 91-97.
- JIN Y, LI K, LUO X, et al. Upconversion luminescence and temperature sensing properties for Sc₂(WO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(1): 91-97. (in Chinese)
- [16] LI K, ZHU D M, LIAN H Z. Up-conversion luminescence and optical temperature sensing properties in novel KBaY-(MoO₄)₃:Yb³⁺, Er³⁺ materials for temperature sensors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 816: 152554.
- [17] LI K, DEUN R V. Photoluminescence and energy transfer properties of a novel molybdate KBaY(MoO₄)₃:Ln³⁺ (Ln³⁺=Tb³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺/Eu³⁺, Tb³⁺/Sm³⁺) as a multi-color emitting phosphor for UV w-LEDs [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(20): 6995-7004.
- [18] HUANG X Y, GUO H, LIANG J, et al. Synthesis and photoluminescence properties of novel red-emitting KBaLu(MoO₄)₃:Eu³⁺ phosphors with high thermal stability and high color purity [J]. *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 116: 107938-1-7.
- [19] 罗鸣, 于文肖, 石士考, 等. 白光LED用钼酸盐红色荧光粉水热合成法的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(2): 21-23.
- LUO M, YU W X, SHI S K, et al. Progress in synthesis of molybdate red emitting phosphor for white-LED via hydrothermal method [J]. *New Chem. Mater.*, 2015, 43(2): 21-23. (in Chinese)
- [20] 赵小杨, 王佳, 温慧霞, 等. 稀土掺杂钼酸盐发光材料的研究进展 [J]. 稀土, 2022, 43(1): 25-38.
- ZHAO X Y, WANG J, WEN H X, et al. Research progress of rare earth doped molybdate luminescent materials [J]. *Chin. Rare Earths*, 2022, 43(1): 25-38. (in Chinese)
- [21] 宋明君, 王林同, 张娜娜, 等. 近紫外光激发 KBaGd(MoO₄)₃:Dy³⁺荧光粉的制备及发光性能 [J]. 发光学报, 2018,

- 39(3): 259-265.
- SONG M J, WANG L T, ZHANG N N, et al. Preparation and luminescent properties of near UV excited $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(3): 259-265. (in Chinese)
- [22] MENG X M, LIN Z B, ZHANG L Z, et al. Structure and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ crystal with a disorder structure [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(12): 4069-4073.
- [23] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors [J]. *Phys. Lett. A*, 1968, 28(6): 444-445.
- [24] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [25] 赵海雷, 崔博, 王宏志, 等. $\text{Ca}_{0.95}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 带状荧光纳米纤维的制备与性能 [J]. 无机材料学报, 2016, 31(1): 21-26.
- ZHAO H L, CUI B, WANG H Z, et al. Synthesis and properties of nanobelt $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$ fluorescence fibers [J]. *J. Inorg. Mater.*, 2016, 31(1): 21-26. (in Chinese)
- [26] 孙晓园, 张家骅, 张霞, 等. $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发光性质及在白光二极管中的应用 [J]. 光电子·激光, 2008, 19(11): 1482-1485.
- SUN X Y, ZHANG J H, ZHANG X, et al. Photoluminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light emitting diodes [J]. *J. Optoelectron. · Laser*, 2008, 19(11): 1482-1485. (in Chinese)
- [27] 平兆艳, 赵旺, 郑庆华, 等. 双钙钛矿结构 $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的光谱与 LED 封装特性 [J]. 发光学报, 2019, 40(4): 432-439.
- PING Z Y, ZHAO W, ZHENG Q H, et al. Spectra and packaging performance of $\text{BaLaLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors for white LEDs [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(4): 432-439. (in Chinese)



高祥(1987-),男,山东潍坊人,博士,讲师,2018年于中国海洋大学获得博士学位,主要从事发光材料的研究。
E-mail: supergx@126.com



宋明君(1981-),男,山东潍坊人,博士,教授,2009年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事激光晶体与稀土发光材料的研究。
E-mail: smj521209@126.com