

文章编号: 1000-7032(2023)05-0837-08

阳离子替换提升 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉热稳定性

索慧娴^{1,2}, 宋志¹, 康晓娇^{1*}, 李昕明², 周飞¹, 吕伟^{1*}

(1. 东莞理工学院 电子工程与智能化学学院, 广东 东莞 523808;

2. 华南师范大学 信息光电子科技学院, 广东省微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 热猝灭性能极大程度上限制了发光材料的应用, 如何改善发光材料的热稳定性这一课题受到了广泛关注。本文通过高温固相法制备了一系列浓度梯度的 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 并对该系列荧光粉进行了表征, 对其 XRD、激发发射光谱、荧光寿命、热猝灭性能进行了分析。结果表明, 通过阳离子 Sr 替代 Ba 的方法不但改善了晶格结构, 提升了样品的发光强度, 而且使原发光材料的热稳定性能进一步得到了提高。对于 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 样品, 在 150 °C 下的发光强度已经达到常温下的 79%, 通过 Sr 替换 Ba, 该强度能够进一步提高到 87%。相关分析及结论可为荧光粉热稳定性的改善提供思路与依据。

关键词: 荧光粉; Eu^{2+} 掺杂; 温度猝灭; 阳离子替换

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220407

Enhancing Thermal Stability of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor via Cation Substitution

SUO Huixian^{1,2}, SONG Zhi¹, KANG Xiaojiao^{1*}, LI Xinming², ZHOU Fei¹, LYU Wei^{1*}

(1. School of Electrical Engineering and Intelligentization, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices, School of Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

* Corresponding Authors, E-mail: xjkang1986@163.com; lvweiluwei@163.com

Abstract: One of the more critical attributes of inorganic phosphors is the thermal quenching properties. In this study, we attempt to improve the photoluminescence and thermal quenching behavior by cation substitution. The optical, structural property, the thermal stability, and lifetime decay properties of phosphors were investigated. The results indicate that Sr substitution of Ba in $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ system could not only improve the luminous efficiency but also achieve better thermal stability at high temperature. This new series of blue luminescent materials have potential applications in LED applications. More importantly, we demonstrate a strategy to develop highly efficient, thermally stable phosphors.

Key words: phosphor; Eu^{2+} ; thermal quenching; cation substitution

1 引 言

白光发光二极管 (wLED) 作为第四代照明光源, 有着寿命长、发光强度大、发光效率高、绿色环保

等优点, 是现代固体照明的重要组成部分, 在各领域得到了广泛应用。目前, 商用 wLED 主要由 YAG:Ce³⁺ 黄色荧光粉结合 InGaN 蓝色芯片制成。由于发光组分中缺乏红色光, 其存在显色度低、色

收稿日期: 2022-12-08; 修订日期: 2022-12-16

基金项目: 东莞市社会发展科技项目 (20221800905152); 东莞市科技特派员项目 (20221800500192); 广东省城市生命线工程智能防灾应急技术重点实验室 (2022B1212010016)

Supported by Dongguan Science and Technology of Social Development Program (20221800905152); Dongguan Sci-tech Commissioner Program (20221800500192); Guangdong Provincial Key Laboratory of Intelligent Disaster Prevention and Emergency Technologies for Urban Lifeline Engineering (2022B1212010016)

温高等缺点^[1]。另外一种方式是采用红、绿、蓝三基色荧光粉与近紫外或者紫外 LED 芯片相结合的形式来实现白光发射。但这种方式存在的一个主要问题是荧光粉热稳定性不好,造成器件在长期使用过程中由于温度升高而产生了色漂移问题。因此,研发出一种具有高热稳定性、合成条件简单的红、绿、蓝荧光粉来实现白光的荧光粉具有重要意义。

热稳定性是限制 LED 应用的一大关键因素。LED 多数工作温度在 150 °C,目前大部分荧光粉都存在发光效率随着温度升高而减小的热猝灭效应,研制热稳定性优异的新型荧光材料、改善材料的热稳定性,是当下研究的热点^[2]。

众所周知,热猝灭效应很大程度上是由于温度升高,晶格振动频率增强,无辐射跃迁增加,声子损耗增强^[3]。目前提高发光材料热稳定性的方法主要有:引入缺陷形成缺陷能级到发光中心,激发能级的能量转移;提高晶格结构刚性,降低晶格振动频率,抑制无辐射跃迁;引入敏化剂,利用能量传递提升热稳定性和光学性能;化学组分替代,优化结构等^[4]。例如, Kin 等在 2017 年通过制造缺陷能级的方法合成了 $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,并实现了在 200 °C 下的零温度猝灭^[5]。Zhong 等同样通过引入缺陷能级的原理合成了高热稳定性荧光粉 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ ^[6]。Wei 等制备了具有高结构刚性和高度对称结构的 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,其在 200 °C 下的发光强度为常温下的 92%^[7]。He 等在 2020 年通过引入敏化剂的方法合成了 $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 荧光粉,研究表明 Cr^{3+} 与 Yb^{3+} 的能量传递不但明显地增强了内量子效率,而且改善了温度特性^[8]。Kim 等合成了 $\text{Lu}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{2-2x}\text{Mg}_{2x}\text{Al}_{3-3x}\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉,通过 Ba^{2+} 替换 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 改变化学组分,显著提高了原发光材料的热稳定性^[9]。Liu 等报道了通过原子替代的方法合成高热稳定性荧光粉 $\text{BaSr}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$,该荧光粉在 150 °C 下的发光强度对比常温下只降低了 5%^[10]。

由此可以看出,实现热稳定性提高的方式方法很多,我们也试图采用一些方法在一些体系中提升材料的热稳定性。近期,我们开发了一种 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 基荧光粉。该基质制备简单、合成温度低。我们发现,掺杂 Eu^{2+} 离子在该体系中会产生强蓝光发射,在该体系的 Eu^{2+} 离子发光还未见报道。并且进一步研究表明,通过 Sr 对 Ba 的

替代,不但提升了 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 的发光强度,而且还显著提高了 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 的热稳定性能。对于 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉,在温度升高到 150 °C 时,荧光强度能够保持在初始温度的 79.9%;在 Sr 完全替代 Ba 之后,荧光强度能够保持在初始温度的 87.9%。我们推测是因为阳离子替换能够有效降低声子损耗,进而提升其热稳定性能。

2 实 验

2.1 样品制备

本实验通过高温固相法制备了一系列 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$) 荧光粉。所用实验原料为: Li_2CO_3 (99%)、 Cs_2CO_3 (99.9%)、 SrCO_3 (99%)、 B_2O_3 (98%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99%) 和 Eu_2O_3 (99.99%)。以上原料均购自上海阿拉丁公司。按照对应的配料比称取上述药品,将称取好的样品置于研钵中研磨 10~15 min;将充分研磨后的样品置于马弗炉中在 750 °C 下高温烧结 4 h,待温度冷却后取出继续研磨成细粉;再将其置于真空管式炉中在 750 °C 下高温还原 4 h,待冷却至室温后取出样品,之后再次进行研磨。

2.2 样品表征

X 射线衍射测试使用日本 RIGAKU 公司 Mini-Flex600 型 X 射线衍射仪进行物相分析。利用蔡司场发射扫描电子显微镜 (GeminiSEM 300) 表征样品的形貌。采用日本日立公司 F-7100 荧光光谱仪进行荧光光谱分析,其光源为 150 W 氙灯,在其基础上外接温度调控设备测试热猝灭性能。荧光寿命测试采用日本滨松光子学株式会社 C11367-35 荧光寿命测试仪进行。内量子效率使用日本滨松光子学株式会社 Quantaaurus-QY plus 测试得到。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1(a)、(b) 为基质 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 、 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 的晶体结构图。 $\text{Li}_3\text{Cs}_2(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 属于非中心对称立方空间群。其主体是由 B、P、O 组成的三维阴离子骨架 $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-}$,该结构由双六元环组成,两个六元环由一个共享的 BO_4 四面体连接,其间 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ba^{2+} 阳离子相互渗透^[11-12]。其中 Li^+ 配位数为 4; Cs^+ 占据两种格位, $\text{Cs}(1)$ 配位数为 9, $\text{Cs}(2)$ 配位数为 6; Ba^{2+} 占据两种格位, $\text{Ba}(1)$ 配位数为 6, $\text{Ba}(2)$ 配位数为 8; Sr^{2+} 同样占据两种格

位, Sr(1)配位数为6, Sr(2)配位数为8^[13]。该材料进行 Eu^{2+} 掺杂后,由于 Eu^{2+} 的离子半径与 $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 的离子半径相近,且价态相同,预计 Eu^{2+} 离子将占据 $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 的格位。当 $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ 两者共同存在于体系中时,由于不同配位下离子半径分别为: Ba^{2+} ($r=0.135\text{ nm}$, CN=6; $r=0.142\text{ nm}$, CN=8), Sr^{2+} ($r=0.118\text{ nm}$, CN=6; $r=0.126\text{ nm}$, CN=8), Eu^{2+} ($r=0.117\text{ nm}$, CN=6; $r=0.125\text{ nm}$, CN=8),所以 Eu^{2+} 离子将更倾向于占据 Sr^{2+} 的格位。

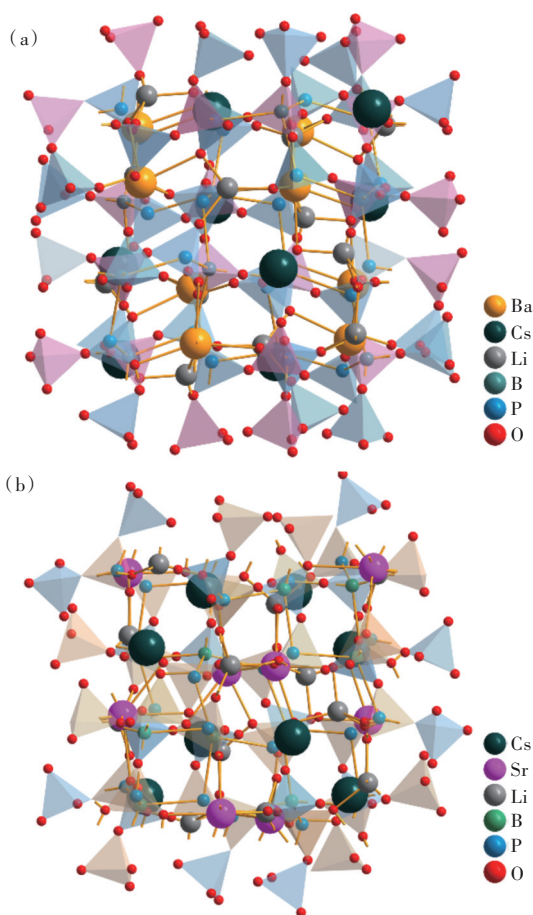


图1 (a) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 晶体结构图;(b) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 晶体结构图。

Fig.1 (a) Crystal structure of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$. (b) Crystal structure of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$.

图2(a)为 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 样品的XRD图。如图所示,该系列样品的特征衍射峰与标准卡JCPDS No. 04-023-5857峰位相匹配,说明Sr替代Ba后并没有改变原基底结构;图中出现峰位右移说明晶面间距减小,晶胞参数减小,是由于掺杂的Sr离子半径小于Ba离子,导致晶格收缩。峰位右移程度随着Sr掺杂量增加而增强,说明Sr成功占据了原本Ba所处的格点,且没有破坏原本的晶

体结构^[14]。图2(b)、(c)为选取样品 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 扫描电镜图,图中在500倍放大下可以观测到样品呈5~20 μm 的不规则颗粒。

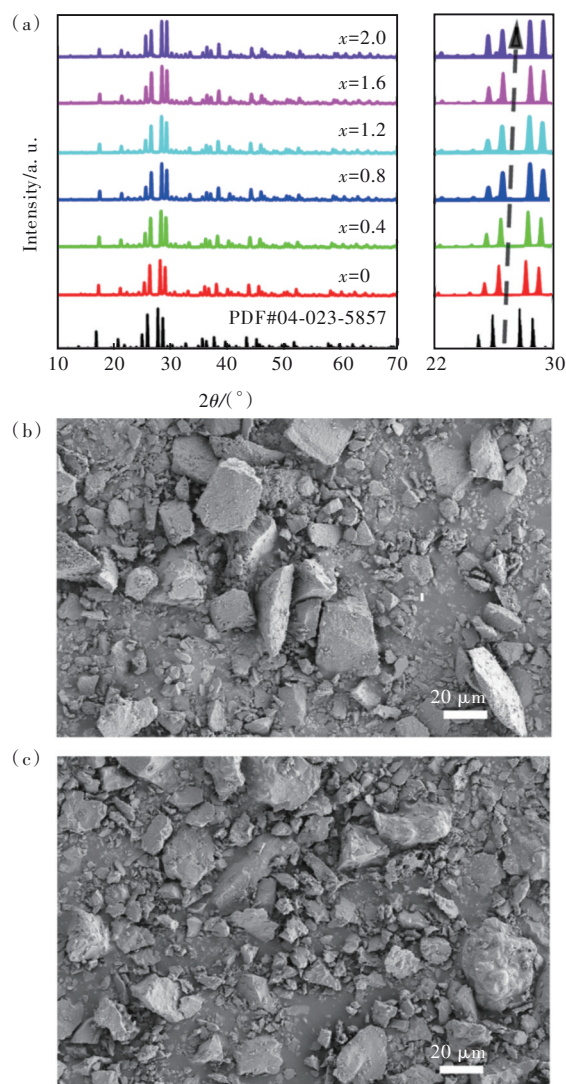


图2 (a) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$)荧光粉XRD图;(b) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉SEM图;(c) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉SEM图。

Fig.2 (a) XRD patterns of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$. (b) SEM images of the $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$. (c) SEM images of the $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$.

3.2 激发光谱和发射光谱分析

图3(a)、(b)为 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱。如图所示,当监测发射波长450 nm时,有两个明显的吸收峰位于243 nm和330 nm,这源于 Eu^{2+} 的 $4f^75d^0-4f^65d^1$ 能级跃迁^[15-16]。当用激发波长330 nm激发该系列样品

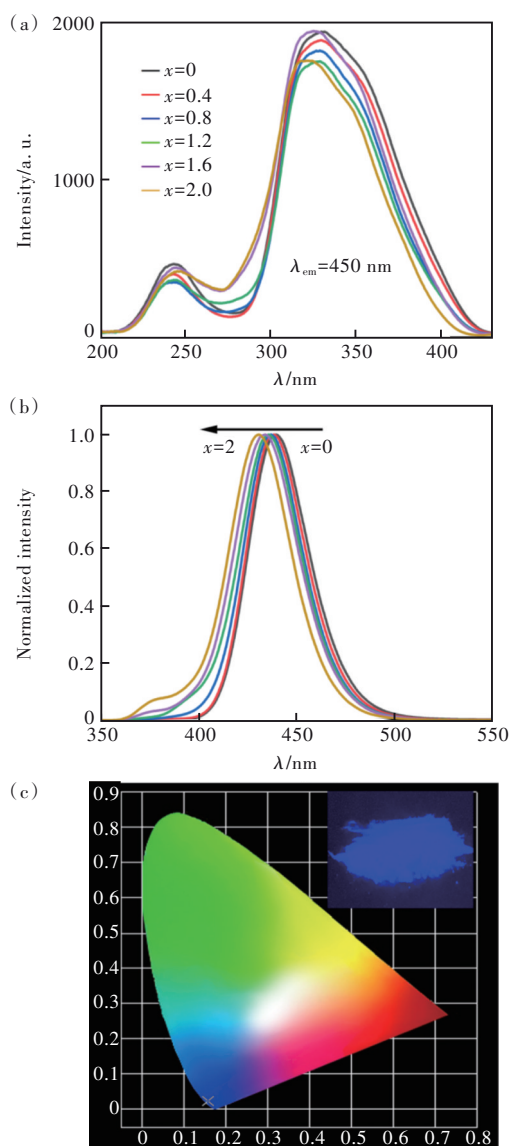


图3 (a) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在监测波长 450 nm 下的激发光谱; (b) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在 330 nm 激发下的发射光谱; (c) 选择的 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 样品色坐标及在 365 nm 灯下的发光照片。

Fig.3 (a) PLE of spectra of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ phosphors. (b) PL spectra of the samples with the excitation wavelength at 330 nm. (c) CIE chromaticity coordinates of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ sample upon 365 nm excitation and the digital photo of the sample under 365 nm UV lamp excitation.

时,可以看出所有样品 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 的发射都包含 400~500 nm 的蓝光,这归因于 $4f^65d^1$ 激发态同 $4f^75d^0$ 基态间的跃迁。由于该系列样品均为蓝光发射,我们选择 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 样品并计算了其色坐标,如图 3(c),色坐标 (0.157,0.024) 位于蓝光区域。在 365 nm 紫外灯

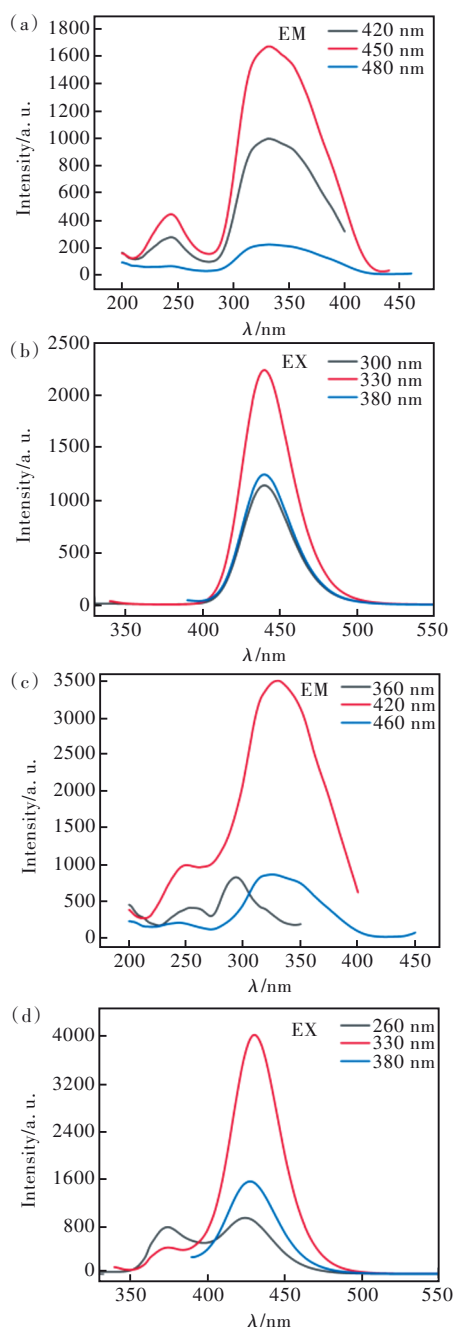


图4 (a) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在监测波长为 420, 450, 480 nm 下的激发光谱; (b) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 在激发波长为 300, 330, 380 nm 下的发射光谱; (c) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在发射波长为 360, 420, 460 nm 下的激发光谱; (d) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 在激发波长为 260, 330, 380 nm 下的发射光谱。

Fig.4 (a) PLE spectra of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ phosphor at $\lambda_{em} = 420, 450, 480$ nm. (b) PL spectra of the sample at $\lambda_{ex} = 300, 330, 380$ nm. (c) PLE spectra of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24} : 0.03\text{Eu}^{2+}$ phosphor at $\lambda_{em} = 360, 420, 460$ nm. (d) PL spectra of the sample at $\lambda_{ex} = 260, 330, 380$ nm.

激发下有很强的蓝光发射。同时,可以清晰地看到发射光谱整体随Sr浓度的提高而发生蓝移。激发和发射光谱随Sr比例的提高而发生蓝移,这与“小半径原子替代大半径原子导致原子间键长减小、晶体场强增大、使光谱发生红移”的普遍规律相悖^[17-18]。这里我们推测,由于基质 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 结构中 Ba^{2+} 有两种格位,当Eu代替Ba进入格位时,更倾向于全部占据其某一种格位,只形成一种发光中心。而当基底中Sr的比例增加时,由于 Eu^{2+} 的离子半径与 Sr^{2+} 更为接近,而在Eu代替Sr进入格位后,能够同时占据Sr的两种格位,形成两种发光中心,最终样品的发光由位于Eu(1)和Eu(2)的发射光叠加而成,进而导致了发射光谱蓝移。

为了证明我们的推论,我们将两组样品在不同波长下的激发光谱与发射光谱进行了对比。图4(a)、(b)分别为 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在监测不同的发射、激发波长下的激发和发射光谱。从图4(a)中可以看出,对于 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 样品,当监测不同发射位置时,激发光谱形状一致,只存在强度上的差别。同样,如图4(b),当采用不同激发波长来激发样品 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 时,发射光谱同样也只存在强度上的差别。这些现象可以说明,对于该样品,Eu在替代Ba进入 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ 体系中只占据Ba的一种格位,存在一种发光中心。图4(c)为 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在监测360,420,460 nm下的激发光谱,可以看出不同波长激发下的激发光谱有着较大差别。同样,图4(d)为 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉在260,330,380 nm激发下的发射

光谱,也可以明显看出不同激发下的发射光谱有明显差别,说明其属于不同的发光中心。这也证实了Eu替代Sr进入格位时能够占据两种格位,发射光由分别隶属于Eu(1)、Eu(2)位的发光中心的发光叠加而成,进而导致了蓝移现象的发生。

3.3 量子效率和荧光寿命分析

内量子效率是衡量发光强度的重要指标之一^[19]。图5(a)为 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉在365 nm激发下的内量子效率柱状图。图中可以看出,随着Sr比例的增加,内量子效率呈现逐渐增加而后减小的趋势,并在 $x=1.2$ 时内量子效率达到最大的78.6%。可见,该体系在紫外激发下有较强的发光强度,非常匹配紫外芯片。为了深入研究其发光规律,我们测试了 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 系列样品的荧光寿命衰减,如图5(b)所示,所有样品的荧光寿命为 μs 级,荧光寿命随Sr比例增加整体呈上升趋势。监测各样品峰值位置,随着 x 逐渐增大,样品的荧光寿命由最初的616 μs 增加为741 μs 。我们考虑到内量子效率 η 与荧光寿命 τ 有如下关系^[20]:

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_N}, \quad (1)$$

$$\tau = \frac{1}{A_R + A_N}, \quad (2)$$

其中 A_R 为辐射跃迁速率, A_N 为无辐射跃迁速率^[21]。从以上分析得到,随着Sr比例的提高,内量子效率出现先增加后减小的趋势,荧光寿命不断上升。对比公式(1)、(2), $A_R + A_N$ 减小,我们推测是由于Sr比例上升, Sr^{2+} 取代 Ba^{2+} 后更利于晶体生长,该替换有效降低了声子损耗,所以导致无辐射

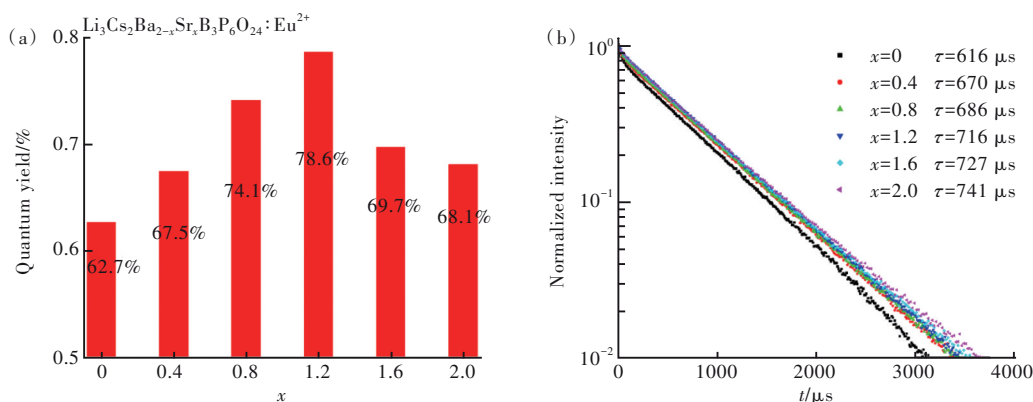


图5 (a) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 系列样品的内量子效率柱状图;(b) $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 系列样品的荧光寿命。

Fig.5 (a) The internal quantum efficiency of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ samples. (b) The fluorescence lifetime curves of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ samples.

跃迁速率减小。这一点通过对比图 2(a) 中 XRD 也可以证实,随着 x 增加, XRD 的衍射峰相对强度增强。同时,随着 Sr 比例的进一步增加, Eu^{2+} 间距缩小; 当 Sr 比例超过 1.2 时, 由于 Eu^{2+} 间距小于临界浓度, 导致 Eu^{2+} - Eu^{2+} 间无辐射跃迁增强, 进而使发光效率降低^[22-23]。

3.4 温度特性分析

LED 芯片的工作温度一般为 150 °C, 其中荧光粉的热稳定性对 LED 尤为重要。图 6 为 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉温度猝灭等高线图。首先, 我们从图中可以明显看到各浓度下的荧光粉随着温度升高, 发射光的波长发

生蓝移^[24]。这是由于在温度升高时, 声子的布居密度增大, 声子与电子发生碰撞、能量传递的几率增大, 使处于激发态的电子被激发至更高能级, 这些电子在跃迁回基态时会发射波长较短的光, 使发射光出现蓝移^[25-27]。其次, 从图 6 及图 7 显示的 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉的温度猝灭效应对比图中可以看出, 随着温度升高, 各组分荧光粉的发光强度不断下降。这是因为温度升高使得位于激活剂离子周围的晶格振动加剧, 声子振动将能量传递给电子, 导致部分处于激发态的电子以无辐射跃迁的形式回到基态, 最终导致荧光粉发光强度降低^[28]。其中 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$

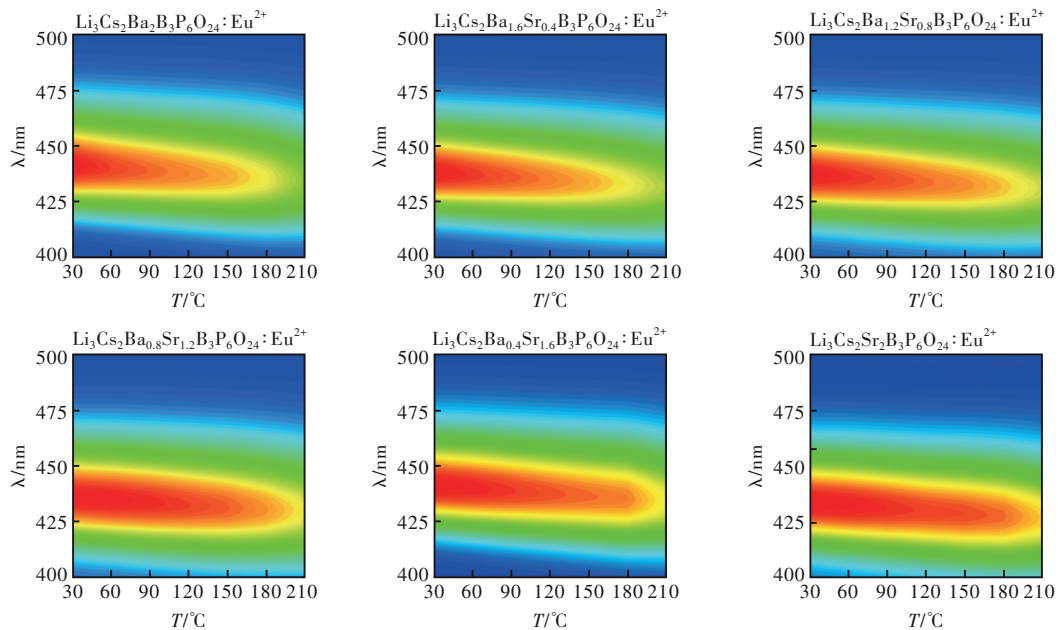


图 6 不同温度下 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 系列荧光粉发光强度等高线图

Fig.6 Contour plot of the emission spectra of $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ phosphors at different temperatures

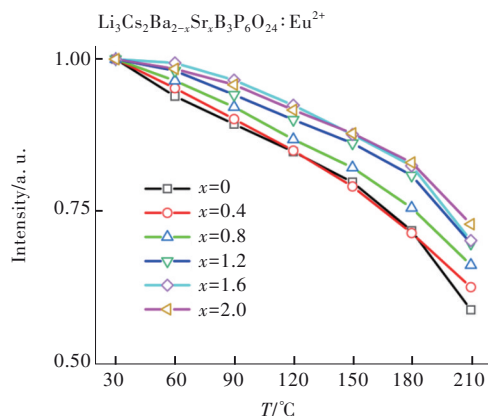


图 7 不同温度下 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 的荧光强度

Fig.7 Integrated PL intensity as a function of temperature

的发光强度在 150 °C 时下降到室温时的 79%, 在 180 °C 时下降到室温时的 71%。随着 Sr 掺杂比例

的提高, 材料的热稳定性也相对应提高。 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Sr}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 在 150 °C、180 °C 下能够保持常温下 87%、83% 的发光强度。这是由于 Sr^{2+} 的离子半径小于 Ba^{2+} , 在 Sr^{2+} 替代 Ba^{2+} 后, 减小了声子扰动, 降低了升温时的声子振动频率, 最终使得发光材料的热猝灭性能提高^[29-30]。使用阳离子替代的方法确实能够进一步提高发光材料的热稳定性。

4 结 论

本文制备了 $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉, 对其结构、发光性能、热猝灭性能进行了研究。结果表明, Sr 对 Ba 的取代并没有改变原结构体系的晶格结构。在紫外光 365 nm 激发下, 该样品能够发射较强的蓝光, 随着 Sr 比例的提高, Eu^{2+}

占据了 Sr^{2+} 两种格位,使发射光峰位出现蓝移;荧光寿命整体呈上升趋势。发光效率呈现先增大后减小的趋势,这是由于Sr取代Ba提高晶格结构刚性进而降低晶格振动频率、抑制无辐射跃迁导致的。在 $x=1.2$ 时发光内量子效率可达78.6%。同时,随着Sr比例增加,荧光粉的热稳定性增强, $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{Ba}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}:0.03\text{Eu}^{2+}$ 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下的发光强度已经达到常温下的79%,通过提高Sr替换Ba

的比例能够进一步提高到87%。可以证明,通过阳离子取代的方法能够提高荧光粉的热稳定性,本文提出的方式方法给荧光粉的温度猝灭性能提升提供了新思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220407>.

参 考 文 献:

- [1] FANG M H, BAO Z, HUANG W T, *et al.* Evolutionary generation of phosphor materials and their progress in future applications for light-emitting diodes [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(13): 11474-11513.
- [2] QIAO J W, ZHAO J, LIU Q L, *et al.* Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence [J]. *J. Rare Earths*, 2019, 37(6): 565-572.
- [3] DANG P P, WANG W, LIAN H Z, *et al.* How to obtain anti-thermal-quenching inorganic luminescent materials for light-emitting diode applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(6): 2102287-1-18.
- [4] 张曦月, 张乐, 孙炳恒, 等. 高功率密度激发荧光材料的反常热猝灭效应 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1458-1481.
ZHANG X Y, ZHANG L, SUN B H, *et al.* Abnormal thermal quenching effect of high power density excited fluorescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10): 1458-1481. (in Chinese)
- [5] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.* A zero-thermal-quenching phosphor [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(5): 543-550.
- [6] ZHONG J Y, ZHAO W R, DU F, *et al.* Identifying the emission centers and probing the mechanism for highly efficient and thermally stable luminescence in the $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(14): 7849-7858.
- [7] WEI Y, CAO L, LV L M, *et al.* Highly efficient blue emission and superior thermal stability of $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors based on highly symmetric crystal structure [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(7): 2389-2399.
- [8] HE S, ZHANG L L, WU H, *et al.* Efficient super broadband NIR $\text{Ca}_2\text{LuZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ garnet phosphor for pc-LED light source toward NIR spectroscopy applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6): 1901684-1-7.
- [9] KIM Y H, KIM H J, ONG S P, *et al.* Cation-size mismatch as a design principle for enhancing the efficiency of garnet phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(7): 3097-3108.
- [10] LIU H M, LIANG H W, ZHANG W Y, *et al.* Improving the thermal stability and luminescent efficiency of $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by structure, bandgap engineering and soft chemistry synthesis method [J]. *Chem. Eng. J.*, 2021, 410: 128367-1-9.
- [11] KHAN M A, LI Y Y, LIN H, *et al.* Syntheses of six and twelve membered borophosphate ring structure with nonlinear optical activity [J]. *J. Solid State Chem.*, 2016, 243: 259-266.
- [12] 王一航, 连雪珠, 徐华伟, 等. 热稳定性优异的单一基质白光 $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉发光性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(5): 676-683.
WANG Y H, LIAN X Z, XU H W, *et al.* Single-phase white light-emitting phosphor $\text{Cs}_2\text{Li}_3\text{Sr}_2\text{B}_3(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}$ with excellent thermal stability [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(5): 676-683. (in Chinese)
- [13] ZHANG L J, LI Y Y, LIU P F, *et al.* $\text{Li}_3\text{Cs}_2\text{M}_2\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}$ ($M=\text{Pb}, \text{Sr}$): borophosphates with double six-membered ring of $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$ [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(16): 7124-7130.
- [14] CHEN H, DING J Y, DING X, *et al.* Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of tunable red-emitting nitride solid solutions $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{16}\text{Si}_{17}\text{N}_{34}:\text{Eu}^{2+}$ for white LEDs [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(18): 10904-10913.
- [15] XIA Z G, ZHUANG J Q, LIAO L B, *et al.* Synthesis and luminescence properties of $\text{Ba}_2\text{Gd}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ phosphor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(11): J359-J362.
- [16] WANG X C, ZHAO Z Y, WU Q S, *et al.* Synthesis, structure, and luminescence properties of $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$

- phosphors for light-emitting devices and field emission displays [J]. *Dalton Trans.*, 2015, 44(24): 11057-11066.
- [17] YANG Z Y, ZHAO Y F, ZHOU Y Y, *et al.* Giant red-shifted emission in (Sr, Ba)Y₂O₄:Eu²⁺ phosphor toward broadband near-infrared luminescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(1): 2103927-1-12.
- [18] LIU D J, YUN X H, DANG P P, *et al.* Yellow/orange-emitting ABZn₂Ga₂O₇:Bi³⁺ (A= Ca, Sr; B= Ba, Sr) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(7): 3065-3077.
- [19] SUN X K, HUANG Z Z, FU X H, *et al.* Generation of warm white light by doping Sm³⁺ in Ca₃TeO₆:Dy³⁺ fluorescent powders [J]. *Ceram. Int.*, 2020, 46(9): 14252-14256.
- [20] LÜ W, HAO Z D, ZHANG X, *et al.* Eu²⁺-activated Ca₈Zn(SiO₄)₄Cl₂: an intense green emitting phosphor for blue light emitting diodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(2): H124-H127.
- [21] 赵旺, 平兆艳, 郑庆华, 等. 白光发光二极管用SrGdLiTeO₆:Eu³⁺红色荧光粉的浓度猝灭和温度猝灭行为 [J]. *物理学报*, 2018, 67(24): 247801-1-10.
- ZHAO W, PING Z Y, ZHENG Q H, *et al.* Concentration and thermal quenching of SrGdLiTeO₆:Eu³⁺ red-emitting phosphor for white light-emitting diode [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2018, 67(24): 247801-1-10. (in Chinese)
- [22] WANG D, YIN Q R, LI Y X, *et al.* Concentration quenching of Eu²⁺ in SrO·Al₂O₃:Eu²⁺ phosphor [J]. *J. Lumin.*, 2002, 97(1): 1-6.
- [23] LONG J Q, CHU F J, WANG Y Z, *et al.* M₈MgSc(PO₄)₇:xDy³⁺ (M= Ca/Sr) single-phase full-color phosphor with high thermal emission stability [J]. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(17): 10381-10386.
- [24] QIN C X, HUANG Y L, SHI L, *et al.* Thermal stability of luminescence of NaCaPO₄:Eu²⁺ phosphor for white-light-emitting diodes [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42(18): 185105-1-5.
- [25] LIN Y C, BETTINELLI M, KARLSSON M, *et al.* Unraveling the mechanisms of thermal quenching of luminescence in Ce³⁺-doped garnet phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(11): 3851-3862.
- [26] ZHANG S Y, HUANG Y L, NAKAI Y, *et al.* The luminescence characterization and thermal stability of Eu²⁺ ions-doped NaBaPO₄ phosphor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(9): 2987-2992.
- [27] LIN Y C, KARLSSON M, BETTINELLI M, *et al.* Inorganic phosphor materials for lighting [J]. *Top. Curr. Chem.*, 2016, 374(2): 21-1-47.
- [28] KHAN W U, KHAN W U, PENG Y, *et al.* Robust thermal performance of red-emitting phosphor composites for white light-emitting diodes: energy transfer and oxygen-vacancy induced electronic localization [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 600: 219-228.
- [29] BLASSE G. Thermal quenching of characteristic fluorescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1969, 51(8): 3529-3530.
- [30] POORT S H M, JANSSEN W, BLASSE G. Optical properties of Eu²⁺-activated orthosilicates and orthophosphate s [J]. *J. Alloys Compd.*, 1997, 260(1-2): 93-97.



索慧娴(1998-),女,湖北黄冈人,硕士研究生,2020年于三峡大学获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: shx981128@163.com



吕伟(1984-),男,吉林汪清人,博士,副研究员,2012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LED用发光材料的研究。
E-mail: lvweiluwei@163.com



康晓娇(1987-),女,内蒙古巴彦淖尔人,博士,副研究员,2013年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事量子点发光材料的研究。
E-mail: xjkang1986@163.com