

白光发光二极管用 $\text{SrGdLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的浓度猝灭和温度猝灭行为

赵旺 平兆艳 郑庆华 周薇薇

Concentration and thermal quenching of $\text{SrGdLiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for white light-emitting diode

Zhao Wang Ping Zhao-Yan Zheng Qing-Hua Zhou Wei-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 247801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181523

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181523>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[平面环形谐振腔微光学陀螺结构设计与优化](#)

Design and optimization of integrated micro optical gyroscope based on a planar ring resonator

物理学报.2015, 64(10): 107802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107802>

[激光二极管抽运氦气冷却钕玻璃叠片激光放大器热致波前畸变和应力双折射的数值模拟和实验研究](#)

Theoretical and experimental investigations on wavefront distortion and thermal-stress induced birefringence in a laser diode pumped helium gas-cooled multislabs Nd:glass laser amplifier

物理学报.2015, 64(8): 087801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087801>

[基于表面等离子激元的超薄金属减色滤波器的研究](#)

Ultrathin metallic subtractive color filters based on surface plasmon primitives

物理学报.2014, 63(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207801>

[结构自还原效应对铋掺碱土金属硅磷铝硼玻璃超宽带近红外发光的影响](#)

Effects of self-reduction of glass matrix on the broadband near infrared emissions from Bi-doped alkali earth aluminoborosilicate glasses

物理学报.2013, 62(11): 117801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117801>

[\$\text{Gd}_2\(\text{WO}_4\)_3\$:Eu 纳米发光材料中黄昆因子和能量传递速率的实验获得](#)

The experiments for obtaining Huang-Rhys factor and energy transfer rate of $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ nanophosphor

物理学报.2013, 62(9): 097801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097801>

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*

赵旺 平兆艳 郑庆华 周薇薇†

(淮南师范学院电子工程学院, 低温共烧材料省级重点实验室, 淮南 232038)

(2018年8月13日收到; 2018年10月21日收到修改稿)

采用高温固相法成功合成出双钙钛矿结构SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺ ($x = 0.1-1.0$)红色荧光粉, 并采用X-射线衍射、漫反射光谱、光致发光光谱、电致发光光谱等测试手段对粉体的结构、光致发光特性以及发光二极管器件的光电特性进行了系统研究. 激发光谱、发射光谱和荧光衰减曲线测试结果表明Eu³⁺的最佳掺杂浓度为 $x = 0.6$, 更大的掺杂量会引起浓度猝灭. 基于van Uitert浓度猝灭公式, 提出一种更准确的表达形式用于拟合、分析能量传递类型, 揭示出电偶极-电偶极作用导致浓度猝灭. Judd-Ofelt理论计算出较高的跃迁强度参数和量子效率, 说明高度畸变的非心C₁晶体场促使高效的超灵敏跃迁红光发射. 在423 K时积分发光强度达到室温时的85.2%, 热激活能经计算为0.2941 eV. 基于此样品的发光二极管能够发出明亮的红光. 综上所述, 该类荧光粉表现出良好的发光效率、色纯度以及发光热稳定性, 是一种潜在的近紫外激发白光发光二极管用红色荧光粉.

关键词: Eu³⁺, 红色荧光粉, 浓度猝灭, 温度猝灭

PACS: 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20181523

1 引言

20世纪90年代, 高亮度蓝光发光二极管(LED)的问世^[1], 推动了固态照明与显示技术在室内/户外/景观照明、LED显示屏以及手机/电脑/电视LED背光显示屏等领域的广泛应用, 从而对人们的生产和生活产生了深远的影响. 在“蓝光/近紫外光芯片+荧光粉”结构的荧光转换型白光LED中, 红色荧光粉对改善显色指数、降低相关色温等方面发挥着主导作用, 是本领域的研究热点之一^[2,3].

目前, 商用主流MAiSiN₃:Eu²⁺ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$)红色荧光粉综合性能优异, 但对合成原料、制备工艺要求苛刻, 并且发射谱带较宽(半高全宽约80 nm)^[4], 在人眼不敏感的超过700 nm的光谱

区域存在较强发射, 不利于提升光效. 为进一步提高出光品质, 科研工作者纷纷致力于窄带宽荧光粉的研究^[5], 如被誉为下一代红色荧光粉的Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺(半高全宽约50 nm)^[6]. 近年来涌现出的商用K₂SiF₆:Mn⁴⁺红色荧光粉更是将“谱带”窄化为“谱线”, 能量更集中, 色纯度高, 经过液晶显示器的彩色滤光片后光吸收损耗小, 在宽色域高端背光显示应用优势显著. 使用蓝光芯片、窄带 γ -AION:Mn, Mg绿色荧光粉和K₂SiF₆:Mn⁴⁺红色荧光粉可实现超过100% NTSC色域(美国国家电视标准委员会标准下的色域)^[7]. 研究发现, 只有在F⁻配位的八面体晶体场中才能使Mn⁴⁺的²E_g (²G) → ⁴A_{2g} (⁴F)发射主峰蓝移至630 nm左右^[8], 实现与人眼光谱光视效能曲线的有效重叠. 但氟化物有毒, 易吸潮, 合成工艺复杂, 需控制Mn的价态, 并且有可能会用到有毒的HF溶液^[9].

* 安徽省自然科学基金(批准号: 1708085QE91)、安徽省教育厅科研基金(批准号: gxyqZD2016259, gxyqZD2016260, KJ2016A673, gxbjZD37)、淮南市/校级科研创新团队(批准号: 2016A24)和淮南师范学院校级研究项目(批准号: 2015hsjyxm07, 2015hsyxkc15, 2017hsyxkc70)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wvzhou1204@163.com

Eu^{3+} 同样是具有发射谱线特征的红光激活离子. 由于外层 $5s^25p^6$ 电子壳层对 $4f$ 价电子的屏蔽效应, $4f$ - $4f$ 特征发射很窄. 尤其是属于超灵敏跃迁的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁位于 615 nm 左右, 光谱光视效率高, 通过选择合适的配位环境(基质), 能够产生较强的发射^[10].

在 Eu^{3+} 激活的基质中, 具有 $A'A''B'B''\text{O}_6$ 化学通式的双钙钛矿结构化合物可以容纳不同类型、不同半径、不同价态的离子, 格外引人注目, 其优点包括以下两点. 第一, 组成丰富、光谱特性各异. 可以将其大体分成三类, I 类常规 $A'A''B'B''\text{O}_6$ 型, 如 $A'A''\text{MgWO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($A' = \text{Li, Na, K}$; $A'' = \text{La, Gd, Y}$)^[11,12], $A'\text{LaMgB}'\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($A' = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B' = \text{Nb, Ta, Sb}$)^[13,14]; II 类 A 位相同 B 位不同 $A_2B'B''\text{O}_6$ 型, 如 $A'_2\text{LaB}'\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($A' = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B' = \text{Nb, Ta, Sb}$)^[15,16], $A'_2B'\text{TiO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($A' = \text{La, Gd}$; $B' = \text{Zn, Mg}$)^[17,18], $A'_2B'B''\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($A' = \text{Sr, Ba}$; $B' = \text{Mg, Ca}$; $B'' = \text{Mo, W}$)^[19,20]; III 类 A 位不同 B 位相同 $A'A''B_2\text{O}_6$ 型, 如 $\text{NaA}'\text{Ti}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($A' = \text{La, Bi}$)^[21,22]. 第二, 结构可调, 光谱特性可控. 研究发现, 在 A 位引入更小半径的离子, 如 $(\text{Ba,Sr})\text{LaMgSbO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[23], $\text{K(Y,Lu)CaWO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[24], 会导致双钙钛矿结构容忍因子 t 的减小, 降低 Eu^{3+} 占据格位的位置对称性, 从而获得更强的 Eu^{3+} 发射; 在 B 位引入 Mo^{6+} , 如 $\text{NaLaMg(W,Mo)O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[25], 可以促进吸收边的红移, 从而利用位于近紫外至蓝区的宽而强的 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ 电荷迁移态 (CTS) 敏化 Eu^{3+} 的发光; 同时在 A, B 位引入离子, 如 $(\text{Na,Li})\text{YMg(W,Mo)O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[26], $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ca(W,Mo)O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[27], 可以取得更好的综合效果. 由此可见, 对该类组成丰富、结构可调、光谱可控的白光 LED 荧光粉材料进行浓度猝灭、温度猝灭研究具有较高的科学意义.

Te^{6+} 与 Mo^{6+} , W^{6+} 离子半径、电负性都较为接近, 且硝酸盐声子能量更低, 这激发了人们对硝酸盐基质双钙钛矿结构荧光粉的探索研究. 近年来, $\text{BaABTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{La}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $B = \text{Li}^+, \text{Na}^+$)^[28,29], $\text{NaCaBiTeO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ^[28] 等双钙钛矿结构红色荧光粉相继被报道, 但以上材料均属于立方晶系, 造成 Eu^{3+} 所处格位配体多面体对称性较高 (O_h 或 T_d 点群), 畸变较小, 因此 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 超灵敏跃迁不够强, 量子效率不高. Judd^[10] 指出, 只

有在 $C_1, C_s, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{2v}, C_{3\tau}, C_{4v}, C_{6v}$ 这 10 种具有线性 (一次) 晶体场项的点群才能出现超灵敏跃迁现象. 1993 年, López^[30] 首次合成出单斜晶系双钙钛矿结构的 SrLnLiTeO_6 ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$), 指出较小的 A 位离子半径导致较大的结构畸变, Ln^{3+} 所处位置点群为 C_1 ; 2017 年, Amrithakrishnan 和 Subodh^[31] 进行了拉曼光谱分析, 发现该类材料最大声子能量仅为 725 cm^{-1} . 小的声子能量有助于抑制无辐射多声子跃迁, 提高量子效率. 本文采用高温固相法合成了 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.1-1.0$) 红色荧光粉, 并对其晶体结构、光致发光和电致发光特性等进行了系统研究, 分析了浓度猝灭和温度猝灭机理, 采用 Judd-Ofelt 理论计算出量子效率, 并对以板上芯片 (COB) 封装技术制成的红色 LED 灯珠进行了初步的光色电测试.

2 实验

2.1 粉体制备

采用高温固相法合成一系列不同掺杂浓度的 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, \dots, 1.0$) 红色荧光粉. 按化学计量比准确称取 SrCO_3 (AR), Gd_2O_3 (3.5N), Li_2CO_3 (AR), Eu_2O_3 (4N) 和 TeO_2 (4N) 等原料, 倒入 50 mL 玛瑙罐中, 加入适量玛瑙磨球和无水乙醇在全方位行星式球磨机中球磨 5 h, 随后转移至刚玉坩埚, 在马弗炉中 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下预烧 10 h; 随炉冷却后再次球磨 5 h, 炉温升至 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 10 h, 随炉冷却至室温研碎即得样品.

2.2 性能表征

采用德国布鲁克 D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) 测试样品结构; 采用配备积分球附件的日本岛津 UV-3600Plus 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测试样品的漫反射光谱; 采用配备高温荧光测试附件的日本日立 F-4600 型荧光分光光度计测试样品的室温至 473 K 稳态光致发光光谱; 采用配备微秒脉冲氙灯的英国爱丁堡 FLS980 型荧光光谱仪测试样品的瞬态光致发光光谱; 将近紫外芯片和组分优化后的样品以 COB 封装工艺制成红光 LED, 并采用杭州远方 HAAS-2000 型光谱辐射计测试灯珠的电致发光光谱.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

SrGdLiTeO₆ 和 SrEuLiTeO₆ 结构相同, 均属于 *B* 位有序的 *A'A''B'B''O₆* 型双钙钛矿结构, 单斜晶系, 空间群为 *P2₁/n(14)*, 晶胞参数相近, 前者为 *a* = 5.539 Å, *b* = 5.660 Å, *c* = 7.851 Å, 后者为 *a* = 5.562 Å, *b* = 5.643 Å, *c* = 7.860 Å [30]. 粉末 X 射线衍射 (XRD) 测试表明, 该样品在整个掺杂区间形成了连续固溶体. 图 1 给出了典型样品 SrGd_{0.4}LiTeO₆:0.6Eu³⁺ 的 XRD 图谱. 所有的衍射峰与 SrEuLiTeO₆ (JCPDS Card No. 80-0078) 的标准卡片一致, 说明制备的样品是纯相. 依据 SrEuLiTeO₆ 的晶体结构 [30], Sr²⁺/Gd³⁺/Eu³⁺ 无序占据 12 配位的 4e 乌可夫位置 (*A* 格位, *C₁* 位置点群), 形成层状结构; Li⁺, Te⁶⁺ 分别占据 6 配位的 2*d*, 2*c* 乌可夫位置 (*B* 格位, *C_i* 位置点群), 且以岩盐结构交替有序排布. 如图 1 插图所示, Eu³⁺ 所在格位对称性极低, 没有反演中心, 还具备较大的畸变, 十分有利于 Eu³⁺ 的发光.

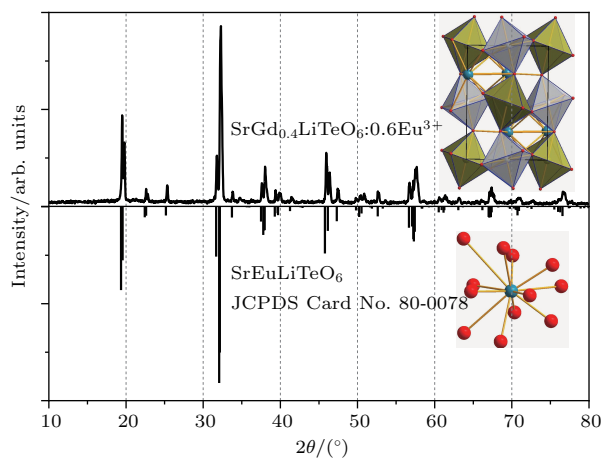


图 1 SrGd_{0.4}LiTeO₆:0.6Eu³⁺ 样品的 XRD 图谱 (插图 为晶体结构图)

Fig. 1. XRD pattern of SrGd_{0.4}LiTeO₆:0.6Eu³⁺ (the inset indicates the crystal structure).

3.2 漫反射光谱

图 2 是 SrGd_{1-x}LiTeO₆:*x*Eu³⁺ (*x* = 0, 0.6) 样品的漫反射光谱. 对未掺杂样品 (*x* = 0), 在波长小于 400 nm 的光谱区域存在较强的基质吸收, 位于 290 nm 的吸收峰可归属为 [TeO₆] 八面体的 CTS [29,32]. 当加入 Eu³⁺ 后 (*x* = 0.6),

O²⁻ → Eu³⁺ 与 O²⁻ → Te⁶⁺ CTS 重叠形成更强的吸收宽带, 另外还出现了 Eu³⁺ 的 4*f*-4*f* 组态内电子跃迁特征吸收, 所对应能级归属已标示在图 2 中.

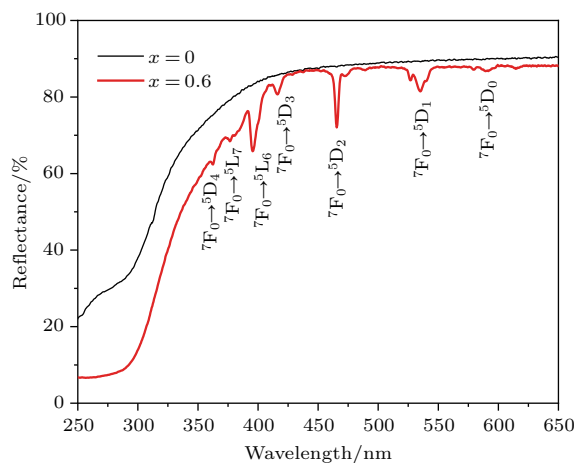


图 2 SrGd_{1-x}LiTeO₆:*x*Eu³⁺ (*x* = 0, 0.6) 样品的漫反射光谱

Fig. 2. Diffuse reflection spectra of SrGd_{1-x}LiTeO₆:*x*Eu³⁺ (*x* = 0, 0.6).

3.3 光致发光光谱

图 3 是 SrGd_{1-x}LiTeO₆:*x*Eu³⁺ (*x* = 0.1—1.0) 样品的激发光谱 (监测波长 λ_{em} = 617 nm). 通过与漫反射光谱对比, 可以得出 O²⁻ → Te⁶⁺ CTS 与 O²⁻ → Eu³⁺ CTS 共同作用叠加产生位于 280 nm 的激发宽带 [33]. 其余位于 465, 416, 395, 381, 362 nm 波长的锐线激发, 分别归属于由 Eu³⁺ 的 ⁷F₀ 基态向 ⁵D₂, ⁵D₃, ⁵L₆, ⁵L₇, ⁵D₄ 激发态的电子跃迁. 395 nm 处跃迁强度最大, 说明该荧光粉比较适合近紫外 LED 芯片激发.

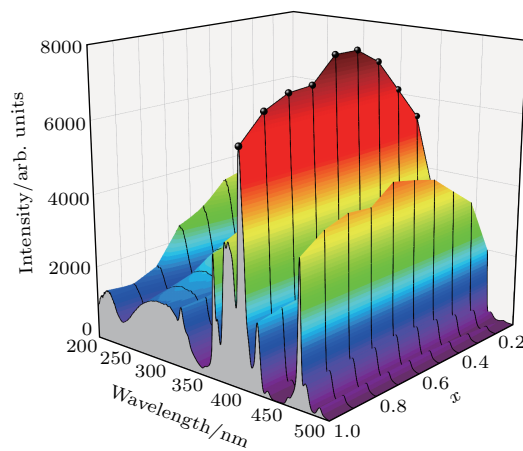


图 3 SrGd_{1-x}LiTeO₆:*x*Eu³⁺ 样品的激发光谱

Fig. 3. Excitation spectra of SrGd_{1-x}LiTeO₆:*x*Eu³⁺.

图4是SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺ ($x = 0.1-1.0$)样品的发射光谱(激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$). 5个发射带, 随波长增加依次对应由Eu³⁺的⁵D₀激发态到⁷F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$)下能级的4f-4f组态内电子跃迁. 这些发射因跃迁类型不同呈现出明显的强度差异.

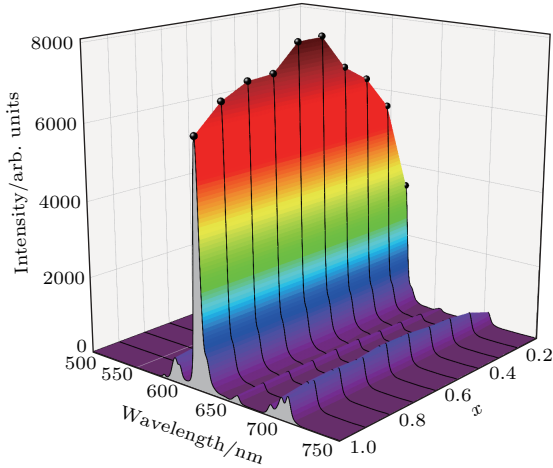


图4 SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺样品的发射光谱
Fig. 4. Emission spectra of SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺.

⁵D₀ → ⁷F_J ($J = 2, 4$)属于诱导电偶极跃迁, 其辐射跃迁概率 A_{ed} 可表示为

$$A_{\text{ed}} = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3h(2J'+1)} \cdot \frac{n(n^2+2)^2}{9} \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle ^5D_0 || U^{(\lambda)} || ^7F_J \rangle^2, \quad (1)$$

式中 h 为普朗克常数; ν 为波数; J 是⁵D₀发射能级的总角动量量子数; 折射率 $n = 1.98$ ^[34]; $\langle ^5D_0 || U^{(\lambda)} || ^7F_J \rangle^2$ 为约化矩阵元的平方(见表1); Ω_{λ} 为跃迁强度参数^[35,36]. 由于 Ω_{λ} 取决于基质, 所以这两个跃迁受基质影响较大. 尤其是⁵D₀ → ⁷F₂跃迁还是一种典型的超灵敏跃迁, 对位置点群、共价性等因素高度敏感.

表1 Eu³⁺的⁵D₀ → ⁷F_J ($J = 2, 4, 6$)跃迁的约化矩阵元的平方^[37]

Table 1. Squared reduced matrix elements of ⁵D₀ → ⁷F_J transitions of Eu³⁺^[37].

能级跃迁	$U^{(2)}$	$U^{(4)}$	$U^{(6)}$
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	0.0032	0	0
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	0	0.0023	0
⁵ D ₀ → ⁷ F ₆	0	0	0.0002

⁵D₀ → ⁷F₁属于磁偶极跃迁, 其辐射跃迁概率 A_{md} 可表示为

$$A_{\text{md}} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J'+1)} n^3 S_{\text{md}}, \quad (2)$$

式中 S_{md} 为磁偶极跃迁的谱线强度, 几乎不受外部环境的影响, 因此可以看成是一个常数. 因此, A_{md} 与介质的折射率 n 的3次方成正比. Werts等^[37]计算出真空中 $A_{\text{md}} = 14.65 \text{ s}^{-1}$ (此时 $n = 1$), 由此可以得出

$$A_{\text{md}} = 14.65n^3. \quad (3)$$

其余的两个跃迁⁵D₀ → ⁷F_J ($J = 0, 3$)既不满足电偶极跃迁选择定则, 也不满足磁偶极跃迁选择定则, 属于禁戒跃迁, 所以在光谱图中强度非常弱.

⁵D₀ → ⁷F₂超灵敏跃迁和⁵D₀ → ⁷F₁磁偶极跃迁表现出迥然不同的基质依赖特性, 因此, 通常定义不对称比率 $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ 将Eu³⁺作为结构探针用于分析微观配位环境, I 为积分发光强度^[38]. 10个浓度的 R 值展示在图5, 可以看出, R 值随浓度变化近似保持不变. SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺作为一类连续固溶体, Eu³⁺与Gd³⁺在元素周期表相邻, 离子半径相近, 不同浓度的掺杂不会显著改变微观结构. SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺ ($x = 0.6$)样品的 R 值达到了7.56, 由此可以推断Eu³⁺位于非反演对称中心晶体场中, 这也与晶体结构中Sr²⁺/Gd³⁺/Eu³⁺无序占据的4e乌可夫位置具有 C_1 对称性相符合. 大的 R 值说明⁵D₀ → ⁷F₂跃迁在发射光谱中具有较高的荧光分支比, 有利于提高红光强度和色饱和度.

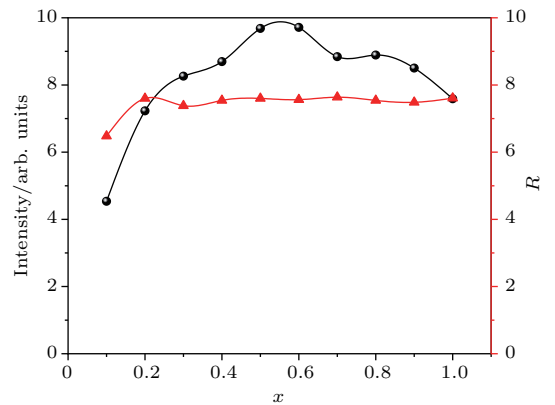


图5 积分发光强度 I 、不对称比率 R 随浓度 x 的变化曲线
Fig. 5. The dependence of integrated intensity I and asymmetry ratio R on the doping content x for SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺.

⁵D₀ → ⁷F₁磁偶极跃迁的辐射跃迁概率 A_{md} 可由(3)式计算得出, 考虑到积分发光强度 I 与辐射跃迁概率 A 满足关系^[39]:

$$I = NAhv, \quad (4)$$

式中 N 为 5D_0 发射能级的电子布居数.

由此可以得出 5D_0 至各个下能级的辐射跃迁概率 A_J 表达式为

$$A_J = A_{\text{md}} \frac{I_J}{I_{\text{md}}} \frac{h\nu_{\text{md}}}{h\nu_J}. \quad (5)$$

Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 跃迁约化矩阵元较为特殊(见表 1), 除 $U^{(2)}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) = 0.0032$, $U^{(4)}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4) = 0.0023$ 和 $U^{(6)}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6) = 0.0002$ 外, 其余皆为零^[37]. 因此, 可由 A_2 和 A_4 利用(1)式反推出 Ω_λ ($\lambda = 2, 4$) 值.

5D_0 的总辐射跃迁概率 A_R 等于各个跃迁概率之和, 辐射寿命 τ_r 定义为 A_R 的倒数, 即

$$1/\tau_r = A_R = \sum_{J=0}^4 A_J. \quad (6)$$

量子效率 η 定义为荧光寿命 τ_f 与辐射寿命 τ_r 的比值, 即

$$\eta = \frac{\tau_f}{\tau_r} = \frac{A_R}{A_R + A_N}, \quad (7)$$

式中 A_N 为非辐射跃迁概率.

图 6 是波长为 395 nm 光激发下监测样品在 617 nm 的荧光衰减曲线. 在较低浓度下 ($x < 0.6$), 曲线符合单指数衰减 $I = I_0 \exp(-t/\tau_f)$; 更高的浓度 ($x \geq 0.6$) 略偏离单指数形式, 此时荧光寿命 τ_f 可通过(8)式计算得到^[39]:

$$\tau_f = \int_0^\infty tI(t)dt / \left(\int_0^\infty I(t)dt \right). \quad (8)$$

最终将 10 个浓度样品的计算结果绘制在图 7, 典型样品 $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 的详细计算结果列于表 2. 可以看出, 在整个掺杂区间, Ω_λ 变化较为平滑. $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.6$) 样品的 Ω_2 值达到了 $11.85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 较大的 Ω_2 反映

了较低的位置对称性和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键较高的共价性^[40], 同时也预示着较强的超灵敏跃迁发射. 在较低的浓度 ($x < 0.6$), 量子效率 η 能达到 90% 以上; 更高的浓度由于浓度猝灭, η 值开始减小, 但即使 $x = 1.0$ 时 η 仍能达到 57.7%.

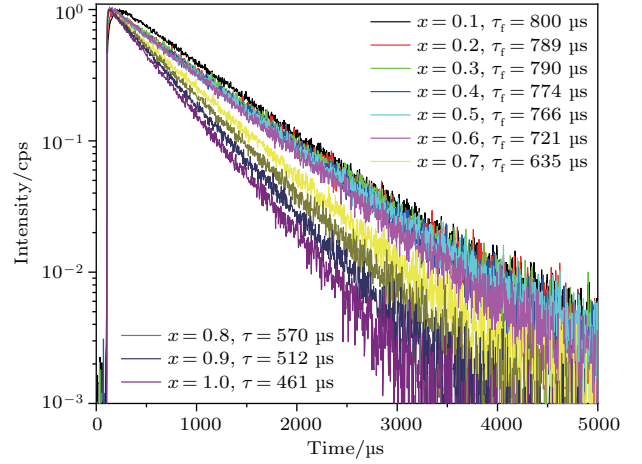


图 6 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光衰减曲线
Fig. 6. Fluorescence decay curves for $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$.

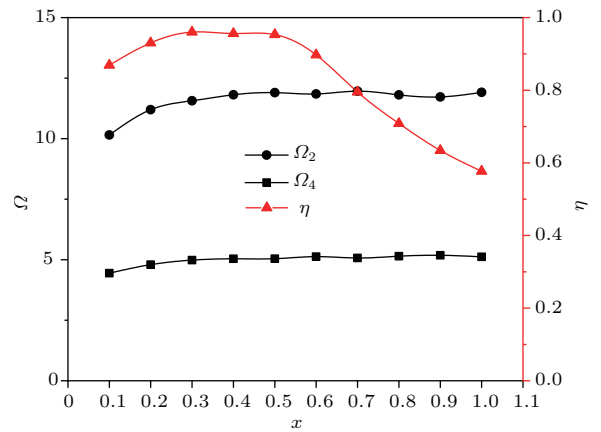


图 7 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 样品的跃迁强度参数 Ω_λ ($\lambda = 2, 4$) 和量子效率 η
Fig. 7. Intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4$) and quantum efficiencies η for $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$.

表 2 $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 的 Judd-Ofelt 计算结果
Table 2. Judd-Ofelt analysis results of $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$.

能级跃迁	跃迁类型	波长 λ/nm	辐射跃迁概率 A/s^{-1}	辐射寿命 $\tau_r/\mu\text{s}$	荧光寿命 $\tau_f/\mu\text{s}$	量子效率 $\eta/\%$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	禁戒	579	6.88			
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	磁偶极	593	113.89			
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	电偶极	618	897.79	803	721	89.7
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	禁戒	654	32.23			
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	电偶极	698	193.81			

$\Omega_2 = 11.85 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4 = 5.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$

3.4 浓度猝灭

图5给出了积分发光强度 I 随掺杂浓度 x 的变化曲线. 可以看出, 随掺杂浓度的增大, 发光强度逐渐增大, 当达到 $x = 0.6$ 时达到最大值; 进一步增加浓度, 由于浓度猝灭效应, 发光强度反而减弱. Eu^{3+} 在 SrGdLiTeO_6 中的最佳掺杂浓度是 $x_{\text{opt}} = 0.6$.

图6所示荧光衰减曲线同样证实了最佳掺杂浓度. 当 $x < 0.6$ 时, 衰减曲线满足单指数衰减, 且荧光寿命 τ_f 随浓度增加而减小的趋势较为平缓, 由 $x = 0.1$ 的 $800 \mu\text{s}$ 下降至 $x = 0.5$ 的 $766 \mu\text{s}$. 从 $x = 0.6$ 开始, 高的浓度意味着小的 Eu^{3+} 间距, 能量传递无辐射跃迁增强, 衰减曲线稍偏离单指数函数, 且寿命 τ_f 下降较为陡峭, 由 $x = 0.6$ 的 $721 \mu\text{s}$ 下降至 $x = 1.0$ 的 $461 \mu\text{s}$.

最佳浓度 x_{opt} 即为临界浓度 x_c , 在此浓度下无辐射能量传递概率等于辐射跃迁概率^[27]. 此时, 对应的能量传递临界距离 R_c 可由(9)式计算^[41]:

$$R_c = 2 \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi N x_c}}, \quad (9)$$

式中 V 为晶胞体积; N 为晶胞中稀土离子的数目. 计算得出 $R_c = 7.32 \text{ \AA}$.

van Uiter^[42] 认为, 积分发光强度 I 与浓度 x 的关系遵循(10)式:

$$\frac{I/x}{I_0/x_0} = \frac{I'}{I'_0} = \frac{1}{1 + \beta(x/x_c)^{s/3}}, \quad (10)$$

式中 β 为一常数; I, I_0 分别对应掺杂浓度为 x, x_0 的积分发光强度, 且浓度为 x_0 时不存在能量传递, $I'_0 = I_0/x_0, I' = I/x$; 电多极指数 $s = 6, 8, 10$, 分别对应电偶极-电偶极、电偶极-电四极、电四极-电四极作用. 当能量传递类型为交换作用时, 可认为 $s = 3$.

部分文献将 $I_0/x_0, \beta, s$ 看作3个未知参量按(10)式进行非线性拟合^[21]. 以不超过10个浓度数据来获得3个未知量, 易产生局部最优解, 而且拟合过程不直观, 不易判断拟合好坏.

更加广泛的做法是, 当 x 足够大时(一般取 $x \geq x_c$), 假定 $\beta(x/x_c)^{s/3} \gg 1$, 那么数字1就可从(10)式的分母去除^[15,33], 即

$$\frac{I}{x} = \frac{1}{I_0/x_0} \frac{1}{\beta} (x/x_c)^{-s/3}, \quad (11)$$

整理后得

$$\log(I/x) = -\frac{s}{3} \log(x) + C. \quad (12)$$

$\log(I/x)-\log(x)$ 曲线经线性拟合后斜率即为 $-s/3$. 如图8所示, 该曲线在 $\log(x) \geq -0.2218$ (即 $x \geq 0.6$) 的数据点近似在一条直线上, 斜率为 -1.42 , 即 $s = 4.26$. $\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{SbO}_6:0.5\text{Eu}^{3+}$ 也产生了类似的数值 ($s = 4.53$)^[15]. s 介于3和6之间, 是一个比较令人困惑的数值. 从数值上来接近 $s = 3$, 但交换作用需要敏化和激活离子之间波函数的重叠, 因此作用距离很短, 通常不大于 5 \AA ^[15,33], 然而计算得到 $R_c = 7.32 \text{ \AA}$. 假如归属到电偶极-电偶极作用, $s = 4.26$ 又与理论值 $s = 6$ 有相当差距.

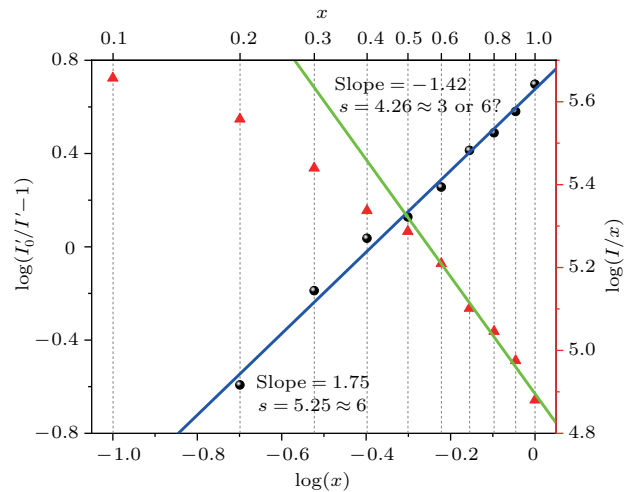


图8 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 样品的 $\log(I/x)-\log(x)$ 和 $\log(I_0/I-1)-\log(x)$ 图

Fig. 8. Plots of $\log(I/x)-\log(x)$ and $\log(I_0/I-1)-\log(x)$ for $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$.

我们认为, 问题出在 $\beta(x/x_c)^{s/3} \gg 1$ 这个假设上. 首先估计下 β 的取值, 对 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 而言, 取 $x_0 = 0.1, x = x_c = 0.6, s = 6$, 并将对应的积分发光强度代入(10)式, 可得 $\beta = 1.8$, 与 van Uiter 所研究体系的 β 取值(1或3.2)在一个数量级^[42]. 很明显, 即使取最大掺杂浓度 $x = 1$, $\beta(x/x_c)^{s/3} = 1.8(1/0.6)^{6/3} = 5$ 并不能满足远大于1的条件, 那么忽略(10)式的分母中的数字1将会导致较大的误差.

我们提出, 更准确的变化形式应保留数字1, 即

$$\frac{I'_0}{I'} - 1 = \beta(x/x_c)^{s/3}. \quad (13)$$

两边取对数, 即可进行线性处理:

$$\log\left(\frac{I'_0}{I'} - 1\right) = \frac{s}{3} \log(x) + C. \quad (14)$$

对 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ 而言, 最小掺杂浓度 $x = 0.1$ 可认为不存在能量传递, 用于计算 I'_0 . 图8表明, 整个浓度区间的数据点基本在一条直线

上, 拟合斜率为1.75, 即 $s = 5.25$, 近似为6, 所以可以确定能量传递的类型是电偶极-电偶极相互作用.

采用(14)式的优势在于: 一方面, 更加忠实于原始(10)式, 减小了误差; 另一方面, 相较于(12)式只能用在高掺杂区间 ($x \geq x_c$), (14)式可以在整个掺杂区间拟合, 数据更加可靠.

3.5 温度猝灭

发光热稳定性是荧光粉的核心性能参数之一. 图9为 $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 样品在 298—473 K 温度范围内的发射光谱图 ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$). 篇幅所限, $\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$ 的发射光谱不再列出. 随温度的升高, 发光的强度下降较为缓慢, 在 423 K 时发光强度仍达到室温的 85.2%.

通常, 两种模型可以解释发光热猝灭: 多声子弛豫^[43]和 $^5\text{D}_J \rightarrow \text{CTS}$ 横向蹿越^[44].

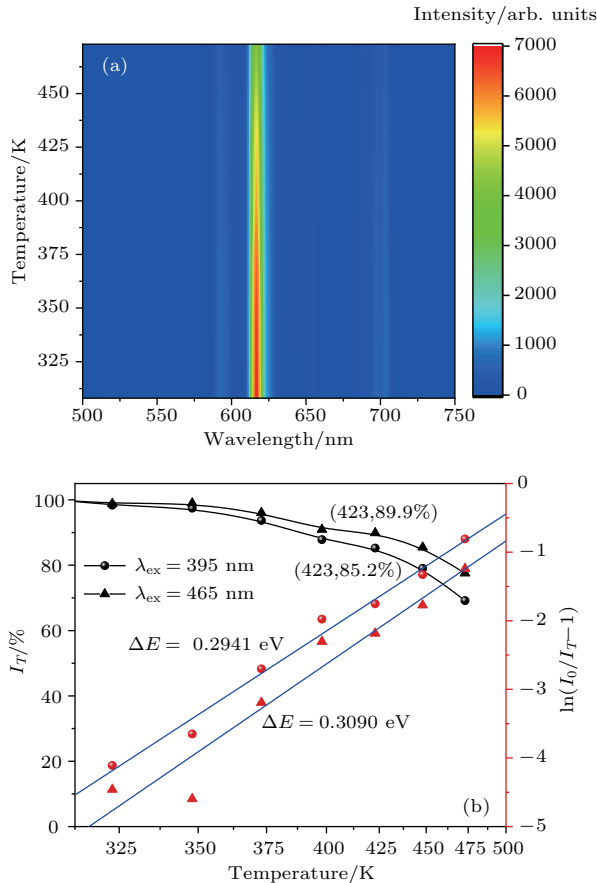


图9 $\text{SrGd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{LiTeO}_6$ 荧光粉 (a) 在 298—473 K 温度范围的发射光谱及 (b) I_T , $\ln(I_0/I_T - 1)$ 随 T 的变化曲线, 横坐标采用倒数刻度

Fig. 9. (a) Emission spectra of $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ at 295—473 K and (b) dependence of I_T and $\ln(I_0/I_T - 1)$ on T for $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ with the abscissa axis on a reciprocal scale.

多声子弛豫速率 W_{MP} 表达式为^[43]

$$W_{\text{MP}}(T) = W_{\text{MP}}(0) \left[\frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1} + 1 \right]^{\Delta E/h\nu}, \quad (15)$$

式中 $W_{\text{MP}}(0)$ 为 0 K 时的多声子弛豫速率; $h\nu$ 通常为基质的最大声子能量; k 为玻尔兹曼函数; ΔE 为发射能级到紧邻下能级的能级差. $^5\text{D}_0$ 与 $^7\text{F}_6$ 能级差 ΔE 约为 12000 cm^{-1} , 而 SrGdLiTeO_6 的最大声子能量 $h\nu$ 仅为 725 cm^{-1} ^[31], 需要 $\Delta E/h\nu \approx 17$ 个声子参与才能完成多声子弛豫. 无疑, 多声子弛豫可忽略不计.

如图 10 所示, $^5\text{D}_J \rightarrow \text{CTS}$ 横向蹿越模型认为, 处于 $^5\text{D}_J$ 能级的电子受到热激发, 横向跨越 ΔE 的势垒通过 $^5\text{D}_J$ 与 CTS 的交点进入 CTS, 然后由 CTS 无辐射弛豫到低能级, 最终导致了温度猝灭^[44]. 这种情况下, 发光强度 I_T 随温度的变化符合公式^[33,44]:

$$I_T = \frac{I_0}{1 + A \exp[-\Delta E/(kT)]}, \quad (16)$$

式中 I_0 为常温下的发光强度, A 为常数, ΔE 为热猝灭过程的激活能. (16) 式两边取对数得

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_T} - 1 \right) = -\frac{\Delta E}{kT} + \ln A, \quad (17)$$

即 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/T$ 理论上满足线性关系, 斜率为 $-\Delta E/k$. 注意到图 9 (b) 横坐标刻度以倒数形式体现, 直线拟合得出热激活能 $\Delta E = 0.2941 \text{ eV}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$) 和 0.3090 eV ($\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$). 相较

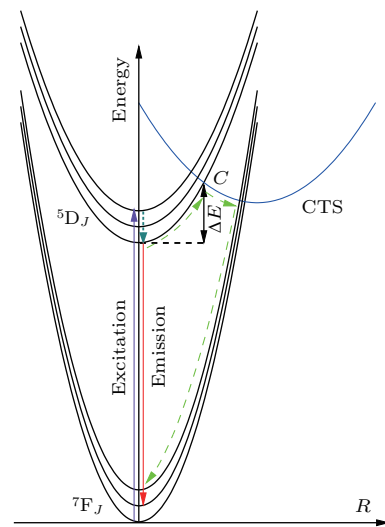


图 10 用于解释温度猝灭机理的位形坐标图
Fig. 10. Configurational-coordinate diagram of pathways for the thermal quenching.

于 465 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$) 激发, 395 nm 将电子激发至更高的 5L_6 能级, 在无辐射弛豫到 5D_0 发射能级的过程中, 额外增加了 ${}^5L_6, {}^5D_3 \rightarrow CTS$ 能量损失^[44], 因此, 395 nm 激发的热激活能 ΔE 稍小, 发光热稳定性稍逊色于 465 nm 激发.

3.6 LED 封装与光色电性能

如图 11 插图所示, $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 样品在日光下白色微红, 在近紫外 LED 照射下表现出红色. 通过 395 nm 激发的发射光谱计算出色品坐标为 (0.6671, 0.3284), 与 NTSC 标准红光色度坐标 (0.67, 0.33) 基本一致, 进一步计算得到色纯度为 98.7%, 辐射流明效率 249 lm/W.

表 3 列出了一些有代表性的双钙钛矿结构红色荧光粉的光谱参数. $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 样品合成温度适中 (1100 °C), 与钨、钼酸盐相当, 远小于铌、钽、铋酸盐 (约 1500 °C), 减小了对合成设备的要求且节约能源. 光谱特性与钨、钼酸盐相当, 虽然荧光不对称比率 $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 略低, 但具备更高的热激活能, 发光热稳定性更好. 与立方晶系的 $\text{Ba}_{0.9}\text{LaLiTeO}_6:0.1\text{Eu}^{3+}$ 相比, 单斜晶系的 $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 所处格位配体多面体对称性较低 (C_1 点群), 有利于增强 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 超灵敏跃迁发射, 因此不对称比率 R 更高, 红色色纯度更大. 整体而言, $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 发光特性较好, 这促使我们进一步对其进行 LED 封装特性的研究.

将 $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 样品与硅胶混合均匀后涂覆在芯片上, 以 COB 形式封装成红色 LED 灯珠. 在 25 mA 正向电流驱动下, 灯珠发出明亮的红光 (见图 11), 近紫外芯片电致发光产生 350—450 nm 的发射带, 样品则吸收芯片发光从而产生 550—750 nm 的发射带. 灯珠色品坐标为 (0.3812, 0.1742), 以上三个色坐标位于一条直线上, 符合混光原理. 因此, $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 可用作白光 LED 用红色荧光粉, 从而达到调制 LED 器件的光谱, 优化色坐标、色温、光效等技术参数的目的.

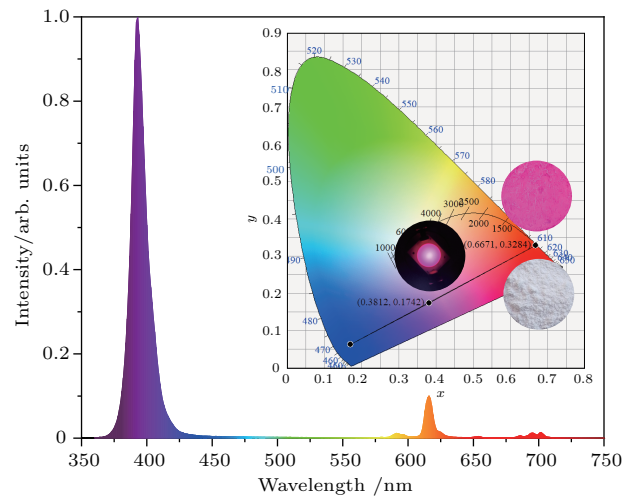


图 11 红光 LED 的电致发光光谱 (插图显示了 LED、荧光粉照片及相应色坐标)

Fig. 11. Electroluminescent spectrum of the fabricated red LED (the inset shows the photographs of LED and phosphor as well as the relevant chromaticity coordinates).

表 3 Eu^{3+} 激活双钙钛矿结构荧光粉的光谱参数比较

Table 3. Spectral parameters comparison of Eu^{3+} -doped double perovskite phosphors.

荧光粉	合成温度/°C	不对称比率	荧光寿命/ μs	色坐标	热激活能/eV
$\text{Ca}_2\text{La}_{0.5}\text{SbO}_6:0.5\text{Eu}^{3+}$ [15]	1500	—	927	—	0.211
$\text{CaLa}_{0.5}\text{MgSbO}_6:0.5\text{Eu}^{3+}$ [13]	1450	5.90	—	(0.659, 0.340)	0.173
$\text{BaLa}_{0.7}\text{MgNbO}_6:0.3\text{Eu}^{3+}$ [14]	1450	12.0	—	(0.670, 0.330)	0.270
$\text{La}_{1.6}\text{ZnTiO}_6:0.4\text{Eu}^{3+}$ [17]	1200	3.10	544	(0.660, 0.340)	0.193
$\text{LiLa}_{0.7}\text{MgWO}_6:0.3\text{Eu}^{3+}$ [11]	1200	10.0	450	(0.666, 0.334)	0.225
$\text{NaLa}_{0.5}\text{MgWO}_6:0.5\text{Eu}^{3+}$ [45]	1100	9.75	—	(0.670, 0.330)	0.260
$\text{Sr}_{1.5}\text{Na}_{0.25}\text{MgTeO}_6:0.25\text{Eu}^{3+}$ [46]	1100	7.47	—	(0.650, 0.340)	0.270
$\text{Ba}_{0.9}\text{LaLiTeO}_6:0.1\text{Eu}^{3+}$ [28]	800	4.11	550	—	—
$\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$	1100	7.56	721	(0.667, 0.328)	0.294

4 结 论

采用高温固相法成功合成出 $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.1\text{--}1.0$) 系列红色荧光粉. XRD 结果表明, 该类双钙钛矿结构荧光粉属于单斜晶系, 空间群 $P2_1/n(14)$, 其中 Eu^{3+} 与 $\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ 无序占据 12 配位的 $4e$ 乌可夫位置, C_1 位置点群适合产生较强的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 超灵敏跃迁. 光致发光光谱表明, $\text{SrGd}_{1-x}\text{LiTeO}_6:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.6$) 样品发光最强. 在 395 nm 光激发下, 发射光谱的不对称比率 R 达到 7.56, 红光色纯度高达 98.7%, 色品坐标与 NTSC 红光标准基本一致, 荧光寿命为 721 μs , Judd-Ofelt 理论计算得出量子效率为 89.7%, 较大的 Ω_2 值也说明 Eu^{3+} 在基质中所在的格点位置具有非中心对称性, 且其配位环境表现出高共价性. 基于 van Uiter 公式分析了浓度猝灭行为, 发现常规的 $\log(I/x)\text{--}\log(x)$ 变形形式不太适用, 通过分析产生误差的原因, 提出采用 $\log(I_0/I - 1)\text{--}\log(x)$ 的新形式, 后者的优势在于更加忠实于原始公式, 且能够在整个掺杂区间对数据拟合, 最终得出了较为满意的结果. 通过对该荧光粉在室温至 473 K 区间的温度猝灭行为分析, 计算得出热激活能为 0.2941 eV. 除此之外, 还完成了基于 COB 封装工艺的红光 LED, 对其光色电性能进行了初步的表征. 综上所述, $\text{SrGd}_{0.4}\text{LiTeO}_6:0.6\text{Eu}^{3+}$ 具备发光效率高、色纯度好以及温度猝灭小等优点, 有希望作为近紫外激发 LED 红色荧光粉应用于固态照明和背光显示领域.

参考文献

- [1] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1868
- [2] Lin C C, Meijerink A, Liu R S 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 495
- [3] Pust P, Schmidt P J, Schnick W 2015 *Nat. Mater.* **14** 454
- [4] Liu W Q, Chao K F, Wu W J, Bao F Q, Zhou B Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 207801 (in Chinese) [刘文全, 朝克夫, 武文杰, 包富泉, 周炳卿 2016 物理学报 **65** 207801]
- [5] Li S, Xie R J, Takeda T, Hirosaki N 2018 *ECS J. Solid State SC* **7** R3064
- [6] Pust P, Weiler V, Hecht C, Tücks A, Wochnik A S, Henß A, Wiechert D, Scheu C, Schmidt P J, Schnick W 2014 *Nat. Mater.* **13** 891
- [7] Yoshimura K, Fukunaga H, Izumi M, Takahashi K, Xie R J, Hirosaki N 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 041701
- [8] Meyer J, Tappe F 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 424
- [9] Chen D, Zhou Y, Zhong J 2016 *RSC Adv.* **6** 86285
- [10] Judd B R 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 839
- [11] Li L, Chang W, Chen W, Feng Z, Zhao C, Jiang P, Wang Y, Zhou X, Suchocki A 2017 *Ceram. Int.* **43** 2720
- [12] Sharits A R, Khoury J F, Woodward P M 2016 *Inorg. Chem.* **55** 12383
- [13] Liu Q, Wang L, Huang W, Li X, Yu M, Zhang Q 2018 *Ceram. Int.* **44** 1662
- [14] Li X, Liu Q, Huang W, Chen S, Wang L, Yu M, Zhang Q 2018 *Ceram. Int.* **44** 1909
- [15] Zhong J S, Gao H B, Yuan Y J, Chen L F, Chen D Q, Ji Z G 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 2303
- [16] Yin X, Wang Y, Huang F, Xia Y, Wan D, Yao J 2011 *J. Solid State Chem.* **184** 3324
- [17] Fu A, Guan A, Gao F, Zhang X, Zhou L, Meng Y, Pan H 2017 *Opt. Laser Technol.* **96** 43
- [18] Yin X, Yao J, Wang Y, Zhao C, Huang F 2012 *J. Lumin.* **132** 1701
- [19] Zhang L, Sun B, Shao C, Zhen F, Wei S, Bu W, Yao Q, Jiang Z, Chen H 2018 *Ceram. Int.* **44** 17305
- [20] Sivakumar V, Varadaraju U V 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 3344
- [21] Li X, Li X, Wang X, Tong L, Cheng L, Sun J, Zhang J, Xu S, Chen B 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 935
- [22] Sun H, Zhang Q, Wang X, Zhang T 2014 *Mater. Lett.* **131** 164
- [23] Liu Q, Wang L, Huang W, Zhang L, Yu M, Zhang Q 2017 *J. Alloys Compd.* **717** 156
- [24] Li Q, Zhang L, Zhen F, Wei S, Bu W, Yao Q, Jiang Z, Chen H 2018 *Ceram. Int.* **44** 15565
- [25] Jiao M, Yang C, Liu M, Xu Q, Yu Y, You H 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 2660
- [26] Liang Y, Noh H M, Ran W, Park S H, Choi B C, Jeong J H, Kim K H 2017 *J. Alloys Compd.* **716** 56
- [27] Sletnes M, Lindgren M, Valmalette J C, Wagner N P, Grande T, Einarsrud M A 2016 *J. Solid State Chem.* **237** 72
- [28] Yu R, Wang C, Chen J, Wu Y, Li H, Ma H 2014 *ECS J. Solid State SC* **3** R33
- [29] Nguyen H, Kim S, Yeo I, Mho S 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** J54
- [30] López M L, Alvarez I, Gaitán M, Jerez A, Pico C, Veiga M L 1993 *Solid State Ionics* **63**–**65** 599
- [31] Amrithakrishnan B, Subodh G 2017 *Mater. Res. Bull.* **93** 177
- [32] Park J H, Woodward P M 2000 *Int. J. Inorg. Mater.* **2** 153
- [33] Lü Z C, Li Y, Quan G Y, Zheng Q H, Zhou W W, Zhao W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 3117801 (in Chinese) [吕兆承, 李营, 全桂英, 郑庆华, 周薇薇, 赵旺 2017 物理学报 **66** 117801]
- [34] Korotkov A S, Atuchin V V 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 958
- [35] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [36] Ofelt G S 1962 *J. Chem. Phys.* **37** 511

- [37] Werts M H V, Jukes R T F, Verhoeven J W 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 1542
- [38] Tanner P A 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 5090
- [39] Wiglusz R J, Pazik R, Lukowiak A, Strek W 2011 *Inorg. Chem.* **50** 1321
- [40] Jørgensen C K, Reisfeld R 1983 *J. Less-Comm. Met.* **93** 107
- [41] Blasse G 1968 *Phys. Lett. A* **28** 444
- [42] van Uitert L G 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 1048
- [43] Riseberg L A, Moos H W 1968 *Phys. Rev.* **174** 429
- [44] Fonger W H, Struck C W 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 6364
- [45] Liu Q, Li X, Zhang B, Wang L, Zhang Q, Zhang L 2016 *Ceram. Int.* **42** 15294
- [46] Liang J, Zhao S, Yuan X, Li Z 2018 *Opt. Laser Technol.* **101** 451

Concentration and thermal quenching of SrGdLiTeO₆:Eu³⁺ red-emitting phosphor for white light-emitting diode*

Zhao Wang Ping Zhao-Yan Zheng Qing-Hua Zhou Wei-Wei[†]

(Anhui Key Laboratory of Low Temperature Co-fired Materials, School of Electronic Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)

(Received 13 August 2018; revised manuscript received 21 October 2018)

Abstract

A series of SrGd_{1-x}LiTeO₆:xEu³⁺ ($x = 0.1-1$) red-emitting phosphors, prepared by high-temperature solid-state reaction at 1100 °C, is thoroughly investigated by means of X-ray diffraction, diffuse reflectance spectra, photoluminescence spectra, and electroluminescence spectra. These double-perovskite-type phosphors crystallize into monoclinic systems with space group $P2_1/n(14)$, accommodate Eu³⁺ in a highly distorted C_1 site symmetry without inversion center, and facilitate the enhancing of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ hypersensitive transition. The excitation spectra, emission spectra and decay curves indicate that the optimum doping concentration of Eu³⁺ is $x = 0.6$. The SrGd_{0.4}LiTeO₆:0.6Eu³⁺ presents the strongest excitation peak at 395 nm, which is adequate for near-UV light-emitting diode (LED) pumping; meanwhile, it exhibits an intense red emission with chromaticity coordinates of (0.6671, 0.3284), an asymmetry ratio of 7.56, a color purity of 98.6%, and a luminous efficacy of radiation of 249 lm/W. The fluorescence lifetime is 721 μs, from which the internal quantum efficiency is determined to be 89.7% via the Judd-Ofelt analysis. The formula proposed by van Uiter (van Uitert L G 1967 *J. Electrochem. Soc.* **114** 1048), is used to elucidate the energy transfer mechanism. However, the plot of $\log(I/x)-\log(x)$ produces a confusing index $s = 4.26$, which makes it difficult to distinguish the dipole-dipole interaction from the exchange interaction. After analyzing the reason of error, we present a new plot of $\log(I'_0/I - 1)-\log(x)$, in which $I'_0 = I_0/x_0$ and $I' = I/x$, with x_0 corresponding to the low doping content without nonradiative energy transfer. This plot gives rise to $s = 5.25$, a more reasonable value for the dipole-dipole interaction. The integrated emission intensity at 423 K is as high as 85.2% of that at ambient temperature. The thermal activation energy is determined to be 0.2941 eV according to the model based on a temperature-dependent pathway through a charge transfer state. The prototypical LED based on it can emit a bright red light beam. In conclusion, the phosphor exhibits favorable luminous efficiency, color purity and thermal stability of luminescence, which promises solid-state lighting and display applications.

Keywords: Eu³⁺, red-emitting phosphor, concentration quenching, thermal quenching

PACS: 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20181523

* Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1708085QE91), the Scientific Research Foundation of the Education Department of Anhui Province, China (Grant Nos. gxyqZD2016259, gxyqZD2016260, KJ2016A673, gxbjZD37), the Innovative Research Team of Huainan City, China (Grant No. 2016A24), and the Research Program of Huainan Normal University, China (Grant Nos. 2015hsjyxm07, 2015hsyxkc15, 2017hsyxkc70).

† Corresponding author. E-mail: wzzhou1204@163.com