

高色纯度高热稳定性红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ 的合成及其性能

石彩文¹ 汲长艳^{*1} 曾 婷² 黄 志² 田修营¹ 彭秧锡¹

(¹ 湖南人文科技学院材料与环境工程学院, 精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室, 娄底 417000)

(² 国家电子陶瓷产品质量监督检验中心(湖南), 娄底 417000)

摘要: 通过高温固相法合成了一系列 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 红色荧光粉, 并对样品的形貌、元素组成、晶体结构、发光性能及热稳定性进行了探究。结果表明: 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ 为较宽尺寸分布的颗粒, 且结构中仅含有 Sr、La、Ge、O、Sm 等元素。样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的 Rietveld 结构精修图与实测 XRD 图完全吻合, 具有六方晶系结构。漫反射测试结果显示基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的带隙为 5.54 eV, 属于宽带隙材料。在 404 nm 激发下, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 的最大发射峰位于 601 nm 处, 属于 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}$ 能级跃迁。此外, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的发光性能最佳, 其 CIE 色坐标为 (0.532 1, 0.460 1), 色纯度高达 94.2%, 在 298~473 K 范围内具有较好的热稳定性, 测试温度达到 423 K 时发射强度仍为室温时的 81.6%。

关键词: 锆酸镧铈; Sm^{3+} ; 高温固相法; 红色荧光粉

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)05-0901-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.112

Synthesis and Luminescence Properties of Red Phosphor $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ with High Color Purity and Thermal Stability

SHI Cai-Wen¹ JI Chang-Yan^{*1} ZENG Ting² HUANG Zhi² TIAN Xiu-Ying¹ PENG Yang-Xi¹

(¹ Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials, School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi, Hunan 417000, China)

(² National Electronic Ceramics Product Quality Supervision and Inspection Center (Hunan), Loudi, Hunan 417000, China)

Abstract: A series of red emitting phosphors $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) were synthesized through a conventional high temperature solid state method, and the morphology, elemental composition, crystal structure, luminescence properties, and thermal stability were studied. The results showed that sample $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ had a broad crystal size distribution. The energy dispersive spectrum (EDS) analysis predicted that there were only Sr, La, Ge, O, Sm elements in $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$. The Rietveld refinement patterns of $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ crystallized in a hexagonal unit cell fitted well with the observed XRD results. The host lattice $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ exhibited an energy band gap of 5.54 eV which belongs to the class of wide band gap materials. Moreover, samples $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) exhibited a maximum emission peak located at 601 nm ascribed to the ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}$ energy level transitions of Sm^{3+} when excited at 404 nm. Significantly, sample $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ not only possessed a relatively optimum photoluminescence properties with a Commission Internationale De l'Eclairage (CIE) coordinates of (0.532 1, 0.460 1) and a color purity up to 94.2% among these synthesized materials, but also exhibited splendid thermal stability with the photoluminescence intensity remained 81.6% of its initial value when the temperature was 423 K.

Keywords: $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$; high temperature solid state method; red phosphor

收稿日期: 2020-02-23。收修改稿日期: 2020-03-11。

湖南省教育厅优秀青年基金(No.18B450)、精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室开放基金(No.TC201704)、湖南省自然科学基金项目(No.2018JJ3251)、湖南省科技计划项目(No.2016TP1028)和湖南省“双一流”应用特色学科(湘教通[2018]469号)资助。

*通信联系人。E-mail: jcy20061986@126.com

光转换型白光发光二极管(light emitting diodes, LEDs)是目前应用最广泛的白光照明方式之一。它是通过蓝光 LED 芯片发出的蓝光激发不同成分的荧光粉产生多种光色复合形成白光的,具有寿命长、体积小、节能、高效、绿色环保等优点,被称为第 4 代绿色照明光源^[1-2]。

在商业生产中广泛使用的光转换型白光 LEDs 产生白光的途径是蓝光 LED 芯片激发 YAG:Ce 黄光荧光粉。虽然这类器件的构成简单、生产成本低、可实现大规模生产,但是由于缺乏红光组分,使得器件的光效低、色温高、显色指数低,从而限制了其广泛应用^[3-6]。因此,近紫外 LED 芯片激发红、绿、蓝三基色得到白光的方式受到广泛关注。这种白光的实现方式可通过改善红、绿、蓝三基色荧光粉的发光性能及调节器件制备过程中不同粉体的用量达到改善白光 LEDs 器件发光性能的目的,从而获得具有色温低、显色指数高、光效高等突出优点的白光 LEDs 器件^[7-9]。因此,探索新型红色荧光材料不仅具有重要的理论意义,还具备巨大的实用价值。

目前, Mn^{4+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 掺杂及氮化物荧光粉是目前实现红色发光常用的方式。然而 Mn^{4+} 、 Eu^{2+} 掺杂及氮化物类红色荧光粉的生产过程复杂,需要使用还原气体或惰性气体保护,生产条件苛刻,限制了其商业应用^[10-16]。 Eu^{3+} 激活的红色荧光粉往往需要较大量的稀土掺杂,进而影响样品的纯度和生产成本。与其他稀土离子相比, Sm^{3+} 具有丰富的电子结构,表现出许多光、电、磁的特性,在 350~450 nm 范围内表现出良好的光吸收,且其 $^4\text{G}_{5/2}$ 到 $^6\text{H}_{7/2}(J=7, 9, 11)$ 能级跃迁可在可见光区发出较强的橙红光^[17-19]。例如,杜鹏课题组合成的红色荧光粉 $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4 \cdot 2x\text{Sm}^{3+}$ 在 100 mA 激发电流下能发出耀眼的红光。这说明 Sm^{3+} 掺杂的材料可作为良好的红光组分应用于白光^[20]。

基于此,拟采用新型无机材料 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 作为基质, Sm^{3+} 作为激活剂,通过高温固相法合成白光 LEDs 用红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$),并系统探究其晶体结构、表面形貌、光学性质和热稳定性等,以确定其在白光 LEDs 领域的潜在应用。

1 实验部分

1.1 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 的合成

严格按照样品化学计量比,用万分之一电子天平称取 2 g 高纯 Sr_2CO_3 、 La_2O_3 、 GeO_2 、 Sm_2O_3 原料和

0.01 g 硼酸助剂。将称好的原料和助剂置于装有约 5 mL 无水乙醇的玛瑙研钵中研磨约 20 min。随后将混合样品烘干后再次研磨至粉末状,然后转移至 10 mL 刚玉坩埚内。将坩埚置于马弗炉内程序升温至 1 100 °C 后保温 4 h。待样品冷却至室温后充分研磨至粉末即得目标产物。

1.2 样品的测试与表征

样品的形貌和元素分析(EDS)采用 Quanta 200 型扫描电子显微镜(SEM, 美国 FEI 公司, 工作电压 8.0 kV)进行表征。样品的晶体结构通过日本岛津公司的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪(XRD)进行表征,测试的工作电压 40.0 kV, 电流 30.0 mA, 靶材为 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源($\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$), 精修 XRD 的 $2\theta=5^\circ\sim 120^\circ$, 非精修 XRD 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。样品的 Rietveld 结构精修通过 General Structural Analysis System (GSAS) 软件计算得到^[21-22]。样品的漫反射光谱通过日本岛津公司的 UV-2700 型 UV-Vis-NIR 分光光度计检测得到。样品的荧光寿命采用爱丁堡 FLS1000 荧光光谱仪进行测试。样品的激发光谱、发射光谱及变温发射光谱均采用日本日立公司的 F7000 荧光光谱仪进行检测,采用氙灯作为测试光源,测试电压为 500 V, 激发和发射狭缝均为 5 nm, 扫描速率 $1\ 200\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌分析

图 1 (a) 给出了代表性样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \cdot 0.03\text{Sm}^{3+}$ 的 SEM 图。从图中可见,样品为不规则的具有尖锐外形的晶粒,晶粒尺寸分布在 1~10 μm , 且有一定的团聚现象。这些结果均与样品在高温下进行固态煅烧紧密相关。从图 1(b~f)中可以看出,样品中各元素 Sr、La、Ge、O、Sm 等分布均匀。选择图 1(a)中红色线框区域进行 EDS 能谱分析测试,测试结果列于图 1(g), 该图结果表明, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \cdot 0.03\text{Sm}^{3+}$ 中仅有 Sr、La、Ge、O、Sm 五种元素。这些结果表明 Sm^{3+} 成功掺杂进入基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 中。

2.2 样品的晶体结构分析

为了确定新型红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 的晶体结构,采用 GSAS 软件对代表性样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \cdot 0.03\text{Sm}^{3+}$ 的 XRD 图进行了 Rietveld 结构精修,精修结果如图 2 所示,相应的精修数据列于表 1 中。由图 2 可知,样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \cdot 0.03\text{Sm}^{3+}$ 的精修图与 XRD 测试图完全吻合, Rietveld

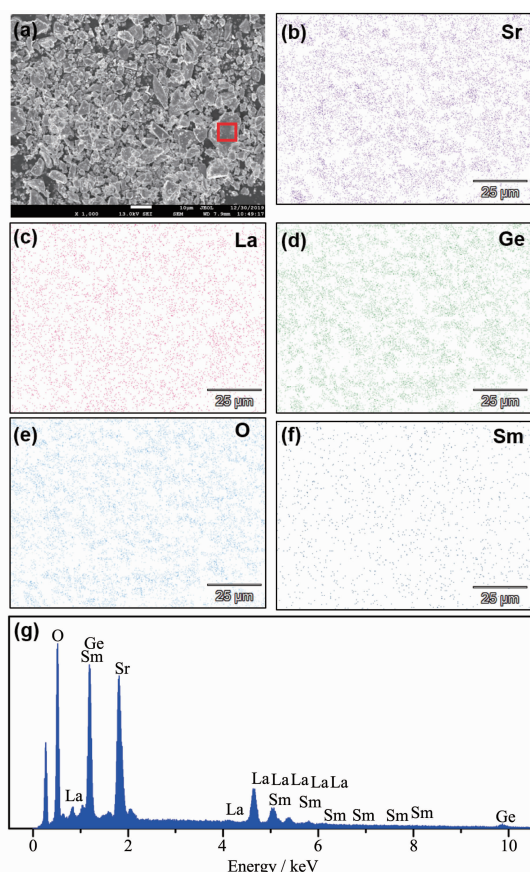


图1 (a) 代表性样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 的 SEM 图;
(b~f) Sr、La、Ge、O、Sm 元素的 mapping 图;
(g) 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 的 EDS 能谱

Fig.1 (a) SEM image of the representative sample $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$; (b~f) Mappings of Sr, La, Ge, O, Sm element, respectively; (g) EDS spectrum of sample $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$

表1 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 的晶体结构数据及 Rietveld 精修参数

Table 1 Crystal structure data and the Rietveld refinement parameters of sample $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$

Parameter	$\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$
Crystal symmetry	Hexagonal
Space group	$P6_3/m$ (176)
Z	2
a / nm	0.996 9
b / nm	0.996 9
c / nm	0.739 7
V / nm ³	63.668 0
R_p / %	16.87
R_{wp} / %	11.60
χ^2	3.23

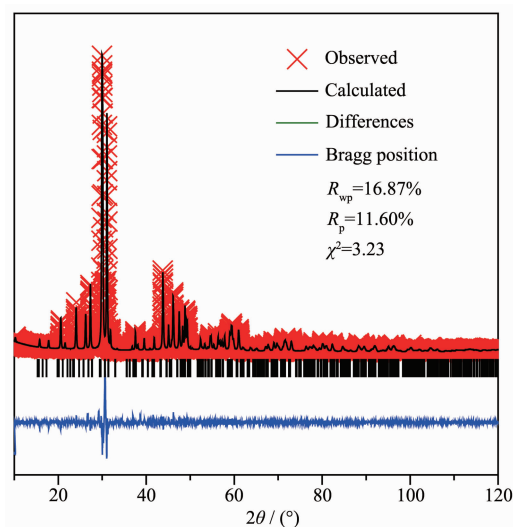


图2 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 的 Rietveld 结构精修图

Fig.2 Rietveld refinement of sample $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$

结构精修的参数:全谱因子 $R_p=16.87\%$, 加权的全谱因子 $R_{wp}=11.60\%$ 和拟合度因子 $\chi^2=3.23$ 相对较小, 满足精修结果要求, 这说明精修结果可信。从表 1 的计算数据中还可以看出, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/m(176)$, 相应的晶胞参数 $a=b=0.996\ 9\ \text{nm}$, $c=0.739\ 7\ \text{nm}$, $V=63.668\ 0\ \text{nm}^3$ 。

图 3 给出了 Sm^{3+} 掺杂浓度不同时, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 的 XRD 图。从图中可以看出, 当 Sm^{3+} 掺杂量为 $x=0.01 \sim 0.04$ 时, 该系列红光样

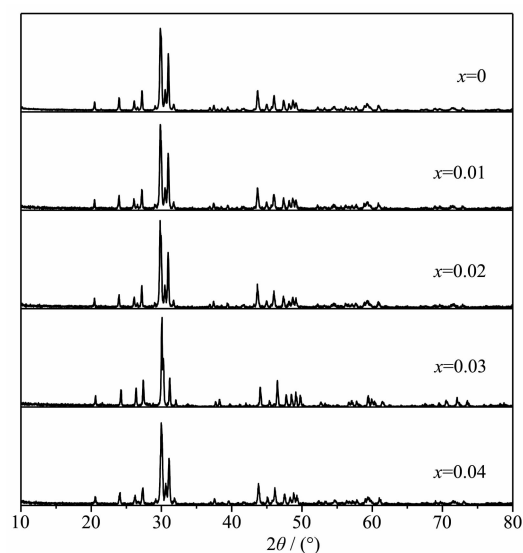


图3 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of samples $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{xSm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$)

品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 衍射范围内均表现出明显的尖锐衍射峰, 且衍射峰的位置和形状均与基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的基本一致, 没有其他杂相产生。这说明 Sm^{3+} 成功掺杂进入基质 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, 该范围内 Sm^{3+} 少量的掺杂并未使晶体结构发生明显改变。

2.3 样品的光学特性

2.3.1 样品的漫反射光谱图

图 4 给出了基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和代表性样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的漫反射光谱图。从图中可以看出, 基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 在 $800 \sim 400$ nm 范围内呈现出较高的反射率, 这与样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 < x \leq 0.04$) 在该范围内较好的荧光发射相对应。在约 280 nm 处, 基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 呈现出明显的吸收峰, 这是由分子内 Ge^{4+} 到 O^{2-} 的电荷传输引起的。掺杂 Sm^{3+} 后, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 除具有与基质类似的性质外, 在 $800 \sim 400$ nm 范围还表现出多组尖锐的 Sm^{3+} 吸收峰, 这一结果进一步表明 Sm^{3+} 成功掺杂进入基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 。基质的光学带隙(optical band gap, E_g) 是影响材料电荷传输的重要参数。为此, 通过下列公式计算得到相应的 E_g [23-24]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

其中, α 为吸收系数, A 是常数, $h\nu$ 代表入射光的能量, $n=2$ 为间接带隙, $n=1$ 为直接带隙。根据文献报道, 我们在计算 E_g 时取 $n=2$ [25]。通过上式计算可得基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 E_g 为 5.54 eV。与基质的 E_g 相比,

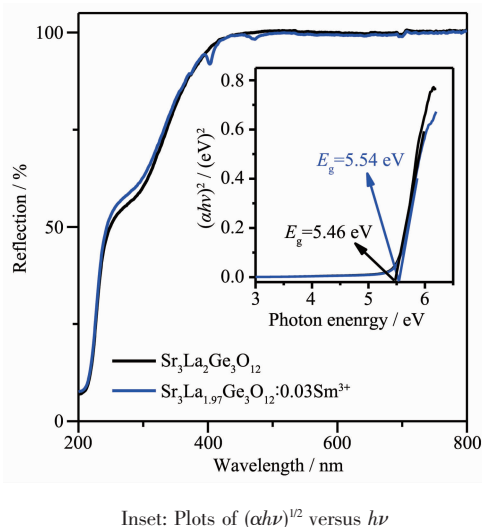


图 4 基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的漫反射光谱图

Fig.4 Diffuse reflectance spectrograms of the $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ host and $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ phosphor

样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的 E_g 降低了 0.08 eV, 这验证了 Sm^{3+} 成功掺杂进入基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 。

2.3.2 样品的发光特性

图 5(a) 给出了样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 在 562 nm 波长监测下的激发光谱图。从图中可以看出, 基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 在 $300 \sim 500$ nm 范围内没有明显的光吸收。 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 在 $300 \sim 500$ nm 范围呈现多组吸收峰, 其中位于 404 nm 处的吸收峰强度最大, 归属于 Sm^{3+} 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{13/2}$ 能级跃迁。图 5(b) 给出了样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 在 404 nm 波长激发下的发射光谱图。从图中可以看出, 基质 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 在 $500 \sim 750$ nm 范围内没有明显的发射峰, 这与其较差的光吸收相一致。样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 在 $500 \sim 750$ nm 范围呈现出多组发射峰, 其中位于 562 nm 处的发射峰强度最大, 这归因于 Sm^{3+} 的 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{13/2}$ 能级跃迁。此外, 随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的逐渐增加, 样品的 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.03$) 的发射强度增强。当 Sm^{3+} 掺杂浓度为 0.03 时, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的发射强度最大。随着 Sm^{3+} 掺杂浓度的进一步增大, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.96}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.04\text{Sm}^{3+}$ 的发射强度明显降低, 这与 Sm^{3+} 之间的浓度淬灭有关。为了形象描述 Sm^{3+} 掺杂浓度对样品发射强度的影响, 图 5(c) 给出了不同浓度下强度与 Sm^{3+} 掺杂浓度关系图。

为了探究最佳样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的发光区域, 我们根据样品的发射光谱数据, 通过 CIE1931xy 软件计算的得到了样品的 CIE 色坐标, 相应的色坐标位置标于图 5(d) 中的色坐标图中。计算结果表明, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的 CIE 色坐标 (x, y) 数值为 (0.532 1, 0.460 1), 位于红光区域。该结果表明, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 具有作为白光 LEDs 用红色荧光粉的潜能。

荧光粉的色纯度是表征发光质量的重要参数之一。为此, 我们结合样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的 CIE 色坐标数值, 通过下列公式计算色纯度 [26]:

$$\text{Color purity} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \times 100\%$$

其中, (x, y) 为样品的色纯度, (x_i, y_i) 为标准白光的色坐标, 相应数值为 (0.31, 0.316), (x_d, y_d) 是主波长的色坐标。经过对样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 查表可得 562 nm 处的波长坐标 (x_d, y_d) 为 (0.43, 0.57)。因此, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的色纯度为 94.2%。这表明

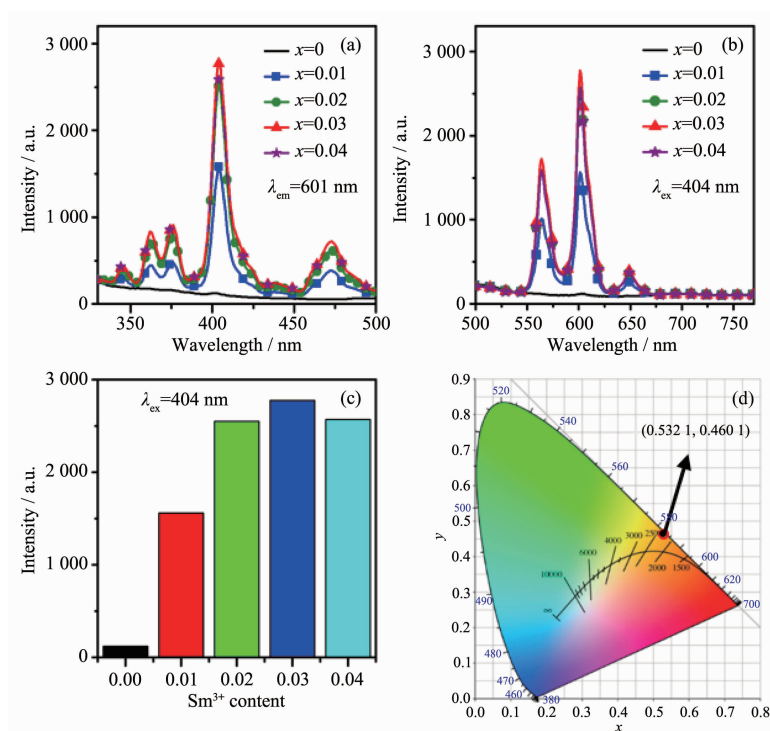


图5 (a) 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 在 562 nm 波长监测下的激发光谱和(b) 在 404 nm 波长激发下的发射光谱; (c) 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 的发射强度与浓度关系图; (d) 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的 CIE 色坐标图

Fig.5 (a) Photoluminescence excitation spectra monitored at 601 nm and (b) emission spectra excited at 404 nm of $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$); (c) Relationship between the relative emission intensity and Sm^{3+} contents of $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$); (d) CIE coordinates of sample $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$

该样品具有较高的发光质量且 562 nm 处的 CIE 色坐标可真实反应样品的发光情况。

2.4 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的荧光衰减

图 6 给出了样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 在室温时的荧光衰减曲线。该曲线与下列单指数衰减方程

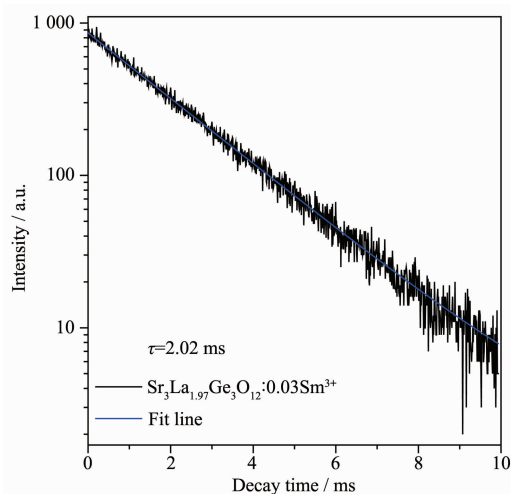


图6 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的荧光衰减曲线
Fig.6 Decay curve of phosphor $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$

拟合良好^[27-28]。

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) + A$$

其中, τ 为样品的荧光寿命, I 和 I_0 分别代表 t 时刻和初始时刻荧光强度, A 为常数。通过线性拟合得样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的荧光寿命为 2.02 ms。该数值明显高于文献报道的 Sm^{3+} 掺杂红色荧光粉的荧光寿命, 如 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3:0.05\text{Sm}^{3+}$ (1.96 ms)^[29], $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Sm}^{3+}$ (1.19 ms)^[30], $\text{Y}_6\text{WO}_{12}:0.05\text{Sm}^{3+}$ (0.91 ms)^[19]。

2.5 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 的热稳定性

图 7 (a) 给出了样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 在 298~473 K 范围内的荧光发射光谱图。从图中可以看出, 随温度升高样品的发射光谱形状和发射峰位置基本一致, 发射强度稍有降低。图 7(b) 给出了随温度升高, 样品在 601 nm 处的发射强度相对于 298 K 时的变化趋势图。样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.03\text{Sm}^{3+}$ 在测试范围内的发射强度有规律地稳定降低。当温度升高至 423 K 时, 样品的发射强度仅降低至初始温度的 81.6%, 温度达到 473 K 时样品的发射强度仍为初始温度的 73%, 上述结果表明样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:$

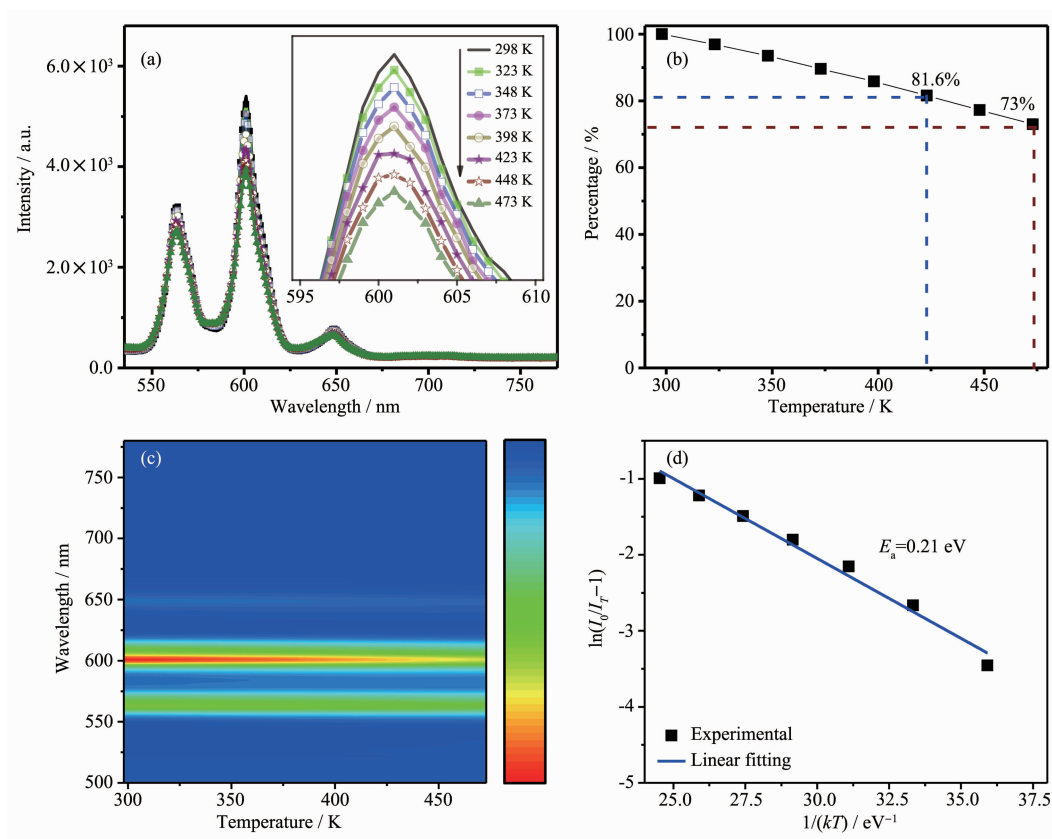


图 7 (a) 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 在 298~473 K 范围内的发射光谱图; (b) 样品在不同温度下的发射强度相对 298 K 时的衰减情况; (c) 不同波长下样品的发射强度与温度关系图; (d) 采用 Arrhenius 方程拟合样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 的发射强度所得的 $\ln(I_0/I_T - 1) \sim 1/(kT)$ 曲线

Fig.7 (a) Temperature-dependent photoluminescence emission intensity of $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ from 298 to 473 K; (b) Relative temperature-dependent emission intensity of $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$; (c) Relationship between emission intensity and temperature at different wavelengths; (d) Plots of $\ln(I_0/I_T - 1)$ versus $1/(kT)$ by the Arrhenius fitting of the emission intensity of $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ phosphor

0.03Sm^{3+} 在 298~473 K 范围具有较好的热稳定性。图 7(c) 为样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 在测试范围内波长与温度关系图。结果显示, 在 500~700 nm 范围内, 样品表现出 3 个发射峰, 其中位于 601 nm 处的发射峰强度相对最大, 这与荧光光谱测试结果一致。样品的发射强度与测试温度之间的关系可用 Arrhenius 方程表示如下^[31-32]:

$$I_T = I_0 \{1 + c \exp[-E_a/(kT)]\}^{-1}$$

其中, I_T 和 I_0 分别为温度 T 和起始温度时的发射强度, c 是常数, E_a 为激活能, k 是 Boltzmann 常数 ($8.629 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)。样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 的激活能 E_a 通过拟合 $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/(kT)$ 曲线得到, 如图 7(d) 所示。拟合所得 E_a 值为 0.21 eV, 这一数值远大于文献报道的 Sm^{3+} 掺杂红色荧光粉 $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:2x\text{Sm}^{3+}$ 的激活能 E_a (0.122 eV)^[20], 充分说明样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 具有较高的热稳定性, 可应用

于白光 LEDs 用红色荧光组分。

3 结 论

采用高温固相法制备了一系列新型红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:x\text{Sm}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.04$)。研究结果表明新型 $\text{Sr}_3\text{La}_{2-x}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ 材料为六方晶系, 相应颗粒尺寸为 1~10 μm 。基质属于宽带隙材料, 相应数值为 5.54 eV, 掺杂 Sm^{3+} 后样品的光学带隙稍有降低。在 404 nm 激发下, 样品 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 表现出最佳的发光性能, 以 601 nm 处的 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}$ 能级跃迁为最强发射峰。同时, 该样品的 CIE 色坐标 (0.532 1, 0.460 1) 位于红光区域, 色纯度高达 94.2%, 且在 298~473 K 范围内表现出良好的热稳定性, 激活能 E_a 为 0.21 eV, 这些结果均表明新型红光荧光粉 $\text{Sr}_3\text{La}_{1.97}\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{0.03Sm}^{3+}$ 在白光 LEDs 领域将有潜在应用。本项工作为新型 Sm^{3+} 掺杂高色纯度、

高热稳定性类红色荧光粉的研究奠定了一定的实验和理论依据。

参考文献:

- [1] Shang M M, Li C X, Lin J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:1372-1386
- [2] Cao M H, Xu Y, Li P L, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**: 14412-14440
- [3] Sidletskiy O, Lebbou K, Kofanov D, et al. *CrystEngComm*, **2019**,**21**:1728-1733
- [4] Tang Y R, Zhou S M, Yi X Z, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2017**, **100**:2590-2595
- [5] Xia L B, Xiao Q H, Ye X Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2019**,**102**:2053-2065
- [6] Gu C, Wang X J, Xia C, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**: 8569-8574
- [7] Huang W T, Cheng C L, Bao Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**,**58**:2069-2072
- [8] Li X X, Wang Z F, Liu Y, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2020**,**8**: 1286-1291
- [9] Li X, Milievi B, Dramianin M D, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2019**,**7**:2596-2603
- [10] Chen J Y, Zhang N M, Guo C F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:20856-29864
- [11] Lee S P, Liu S D, Chan T S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:9218-9223
- [12] Ming H, Liu S F, Liu L L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:19783-19795
- [13] Ding X, Wang Y H. *Acta Mater.*, **2016**,**120**:281-291
- [14] Chen M Y, Xia Z G, Molokeev M S, et al. *Chem. Mater.*, **2017**,**29**:7563-7570
- [15] Huang X X, Guo H. *Dyes Pigm.*, **2018**,**152**:36-42
- [16] Yu R, Noh H M, Moon B K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**, **576**:236-241
- [17] Zhou J C, Yao Y, Chen Y, et al. *Ceram. Int.*, **2020**,**46**:6276-6283
- [18] Zhou L, Du P, Yu J S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2019**,**102**:5353-5364
- [19] Yu R, Mi Noh H, Kee Moon B, et al. *J. Lumin.*, **2014**,**145**: 717-722
- [20] Zhou L, Du P. *Appl. Phys. A*, **2019**,**125**:282
- [21] Toby B H. *J. Appl. Crystallogr.*, **2001**,**34**:210-213
- [22] Dey S, Mondal R, Dey S K, et al. *J. Appl. Phys.*, **2015**,**118**: 103905
- [23] Balmer M L, Su Y L, Xu H W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2001**,**84**:153-160
- [24] Ji C Y, Huang Z, Wen J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2019**,**788**: 1127-1136
- [25] Du P, Yu J S. *Sci. Rep.*, **2017**,**7**:11953
- [26] Liang Z B, Yang Z F, Xie X L, et al. *Dalton. Trans*, **2019**, **48**:12459-12465
- [27] Ji C, Huang T H, Huang Z, et al. *J. Lumin.*, **2019**,**216**:116734
- [28] Ji C Y, Huang Z, Tian X Y, et al. *Dyes Pigm.*, **2019**,**160**: 772-778
- [29] Ma B, Ma X Q, Xu T H, et al. *RSC Adv.*, **2018**,**8**:14164-14170
- [30] Yu R J, Guo Y, Wang L L, et al. *J. Lumin.*, **2014**,**155**:317-321
- [31] Xia Z G, Liu G K, Wen J G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**:1158-1161
- [32] Hussain S K, Yu J S. *J. Lumin.*, **2017**,**183**:39-47